

N° d'ordre : 09/2017-D/GP

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



THESE

présentée pour l'obtention du Grade de **Docteur en Sciences**

En : **GENIE DES PROCEDES**

Spécialité : **GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Par : **BAYOU Naima épouse Belkhiri**

THEME

**Elaboration de matériaux solides microporeux de type
aluminophosphates et silico-aluminophosphates -
application au traitement des effluents uranifères**

Soutenue publiquement, le 19 / 10 / 2017, devant le jury composé de :

M. AKRETCHE Djamel-Eddine	Professeur	USTHB	Président
M. AIT-AMAR Hamid	Professeur	USTHB	Directeur de thèse
M. BOUFATIT Makhlouf	Professeur	USTHB	Examineur
M. LOUNICI Hakim	Professeur	U. Bouira	Examineur
M. MAMERI Nabil	Professeur	ENP, Alger	Examineur
M. CHEGROUCHE Salah	Directeur de recherche	DNRC	Examineur
M. ATTOU Mouloud	Maitre de Recherche	CRND	Invité

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND), sous la direction de Monsieur Ait-Amar Hamid Professeur à l'USTHB.

Aussi, je tiens à lui exprimer, ici, toute ma gratitude pour l'aide et la compréhension qu'il m'a apportées durant la réalisation de cette thèse. Merci pour la confiance et la liberté que vous m'avez toujours accordées dans la réalisation de cette étude. Merci pour tous ses efforts fournis pour améliorer la rédaction de ce manuscrit.

Je souhaite remercier tout particulièrement, mon co-directeur de thèse, Monsieur Attou Mouloud (Maitre de recherche au CRND), pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et m'initier au domaine de synthèse des matériaux. Je vous remercie pour tous vos précieux conseils, pour votre disponibilité tout au long de la réalisation de cette thèse. Soyez assuré, de mon estime et de ma profonde gratitude.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Akretche Djamel-Eddine, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent à Messieurs

- Boufatit Makhoulf, Professeur à l'USTHB ;
- Lounici Hakim, Professeur à l'Université de Bouira ;
- Mameri Nabil, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, et
- Chegrouche Salah, Directeur de recherche au CRND.

Membres du jury, pour avoir accepté de juger ce présent travail de thèse.

Un grand merci au Docteur S. Belkhiri, pour son support moral et scientifique, sa disponibilité et ses encouragements. Son aide dans la réalisation de la publication internationale en particulier. Merci pour tous ce que vous avez fait pour moi.

Je remercie Monsieur le Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire de Draria pour l'aide qu'il m'a apportée pour effectuer ce travail dans d'excellentes conditions.

Je remercie le Docteur K. Sidi Ali., Directeur de la Division de Sûreté Nucléaire et Radioprotection au CRND, pour ses encouragements et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Remerciements

Je voudrais remercier Madame S. Menacer, Chef de Département de gestion et traitement des déchets radioactifs, pour ses conseils et encouragements et l'intérêt qu'elle a constamment témoigné pour mes travaux.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur M. Mouzaï, Chercheur au CRND, pour sa contribution à ce travail à travers la caractérisation des effluents par spectrométrie gamma et ses efforts fournis pour me faciliter la compréhension et l'exploitation des résultats obtenus.

Je souhaiterais également remercier Monsieur M. Izerouken pour ses conseils et support scientifique.

Je présente aussi ma reconnaissance à Madame S. Khemaïssia, Chercheur au CRND, pour ses conseils, encouragements et sa contribution à la caractérisation des effluents.

Enfin, je remercie tous mes collègues du Centre de Recherche Nucléaire de Draria, pour leur soutien moral et leurs encouragements, particulièrement, mes amies : L. Damache, S. Dadou, N. Benbaouz.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

- ❖ la mémoire de mon très cher père ;
- ❖ ma très chère mère ;
- ❖ mon cher mari ;
- ❖ mes chères filles : Sirine, Inès et Lina ;
- ❖ mon cher frère et mes sœurs ;
- ❖ toute ma famille et belle famille ;
- ❖ tous ceux qui me sont chers.

Sommaire

Liste des figures	i
Liste des tableaux	iv
Liste des symboles	vi
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1

CHAPITRE I RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Notions générales sur les effluents uranifères	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Définition des effluents	3
I.1.3. Origine des effluents uranifères	3
I.1.4. Classification des effluents uranifères	4
I.1.5. Impact des effluents uranifères sur l'environnement et la santé humaine.....	5
I.1.6. Composition et caractérisation des effluents	5
I.1.7. Etapes de gestion des effluents	6
I.1.7.1. Prétraitement.....	6
I.1.7.2. Traitement.....	6
I.1.7.3. Conditionnement	7
I.1.7.4. Entreposage	7
I.1.7.5. Evacuation ou stockage définitif	7
I.1.8. Méthodes de traitement des effluents uranifères	7
I.2. Notions générales sur l'adsorption.....	8
I.2.1. Introduction.....	8
I.2.2. Isothermes d'adsorption	8
I.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	10

I.2.3.1. Modèle de Langmuir.....	10
I.2.3.2. Modèle de Frundlitch.....	11
I.2.3.3. Modèle de Temkin.....	12
I.2.3.4. Modèle de Dubinin et Radushkevich	13
I.2.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption	14
I.2.4.1. Modèle de pseudo premier ordre	15
I.2.4.2. Modèle de pseudo deuxième ordre	15
I.2.4.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	16
I.2.5. Travaux antérieurs sur l'adsorption de l'uranium	17
I.3. Notions générales sur les aluminophosphates et dérivés.....	19
I.3.1. Introduction.....	19
I.3.2. Découverte des aluminophosphates.....	19
I.3.3. Nomenclature	20
I.3.4. Structure des aluminophosphates.....	20
I.3.5. Relation structurant –type structural	21
I.3.6. Structure des phases étudiées.....	22
I.3.6.1. Structure AFI	22
I.3.6.2. Structure AEL.....	23
I.3.7. Phases silico-aluminophosphates (SAPO-11 et SAPO-5).....	25
I.3.8. Propriétés des aluminophosphates et dérivés.....	26
I.3.9. Etapes d'élaboration des aluminophosphates	27
I.3.9.1. Préparation du mélange réactionnel... ..	27
I.3.9.1. Mûrissement	29
I.3.9.1. Cristallisation	29
I.3.9.1. Lavage et séchage	29
I.3.9.1. Calcination	29
I.3.10. Facteurs influençant l'élaboration des aluminophosphates	29

I.3.10.1. Nature des réactifs et la composition du mélange	30
I.3.10.2. pH du milieu réactionnel	30
I.3.10.3. Température et la durée de cristallisation	31
II.3.10.4. Agents miléralisateurs	31
II.3.10.5. Structurants	32
Références bibliographiques	34

CHAPITRE II
ELABORATION ET CARACTERISATION
DES MATERIAUX AFI et AEL

II.1. Synthèse des aluminophosphates étudiées	40
II.1.1. Réactifs inorganiques.	40
II.1.2. Réactifs organiques.	40
II.1.3. Procédure de synthèse	41
II.1.4. Procédure d'élaboration des matériaux AEL et AFI.....	42
II.1.5. Conditions et schéma de synthèse	43
II.1.6. Calcination des échantillons.....	46
II.2. Caractérisation des matériaux élaborés	47
II.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	47
II.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB	50
II.2.3. Analyse par fluorescence X	53
II.2.4. Analyse FTIR	54
II.2.5. Caractérisation texturale des matériaux élaborés	56
II.2.6. Point de charge nulle des matériaux élaborés.....	58
II.3. Conclusion	59
Références bibliographiques	61

CHAPITRE III
ADSORPTION DE L'URANIUM (VI) PAR LES MATERIAUX
DE TYPE AEL ET AFI

III.1. Procédure d'adsorption de l'uranium (VI).....	63
III.2. Protocole expérimental	64
III.3. Détermination de pourcentage et de la capacité d'adsorption de l'uranium....	65
III.4. Fonctions d'erreur	65
III.5. Méthode de dosage de l'uranium par l' <i>Arsenazo III</i>	66
III.6. Etude paramétrique d'adsorption de l'uranium (VI)	67
III.6.1. Effet du temps d'équilibre.....	67
III.6.2. Effet de la concentration initiale de l'uranium (VI).....	68
III.6.3. Effet du pH initial de la solution d'uranium	69
III.6.4. Effet du rapport solide / liquide	71
III.6.5. Effet de la température	71
III.6.6. Effet du type d'adsorbant.....	72
III.7. Modélisation des isothermes d'adsorption de l'uranium	74
III.7.1. Modèle de Langmuir	75
III.7.2. Modèle de Freundlich	77
III.7.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich	79
III.7.4. Modèle de Temkin	80
III.8. Conclusion	82
Références bibliographiques	85

CHAPITRE IV
ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE

IV.1. Protocole expérimental	87
IV.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	87
IV.2.1. Modèle de pseudo premier ordre	88

IV.2.2. Modèle de pseudo deuxième ordre	90
IV.2.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	93
IV.3. Etude thermodynamique	96
IV.4. Protocole expérimental	97
IV.5. Etude thermodynamique de l'adsorption de l'uranium (VI).....	97
IV.6. Conclusion	99
Références bibliographiques	101

CHAPITRE V
APPLICATION AU TRAITEMENT DES EFFLUENTS REELS

V.1. Introduction	103
V.2. Echantillonnage.....	103
V.3. Caractérisation des effluents uranifères	103
V.4. Analyse des effluents par spectrométrie gamma.....	105
V.4.1. Principe de la spectrométrie gamma	105
V.4.2. Préparation des échantillons.....	107
V.4.3. Etalonnage de l'installation de mesure.....	107
V.4.3.1. Etalonnage électronique.....	107
V.4.3.2. Etalonnage en énergie.....	108
V.4.3.3. Etalonnage en efficacité.....	109
V.5. Adsorption de l'uranium (VI) contenu dans les effluents uranifères réels.....	115
V.6. Effet de la composition de l'effluent sur l'adsorption de l'uranium (VI).....	117
V.7. Choix du meilleur adsorbant.....	119
V.8. Conclusion.....	120
Références bibliographiques	121
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	122

Liste des figures

Figure	Attribution	Page
<i>Chapitre I</i>		
I.1	Provenances des effluents liquides	4
I.2	Classification des isothermes	10
I.3	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain	14
I.4	Anneaux à 4, 6 et 12 membres	22
I.5	Structure AFI charpente vue selon (001)	23
I.6	Anneau à 12 membres de la structure AFI	23
I.7	Structure AEL ; charpente vue selon (100)	24
I.8	Anneau à 10 membres de la structure AEL	24
I.9	Schéma des aluminophosphates et silico-aluminophosphates	26
<i>Chapitre II</i>		
II.1	Autoclave utilisé dans la synthèse des aluminophosphates	42
II.2	Schéma de synthèse des matériaux aluminophosphates	44
II.3	Schéma de synthèse des matériaux silico-aluminophosphates.	45
II.4	Profil type de température utilisé lors d'une calcination	46
II.5	Diffractogrammes RX des matériaux AEL calcinés et de l'AEL de référence	48
II.6	Diffractogrammes RX des matériaux AFI calcinée et de l'AFI de référence	49
II.7	Images MEB des matériaux élaborés	50
II.8	Analyse EDX des matériaux élaborés	52
II.9	Spectres FTIR des matériaux élaborés	55
II.10	Isothermes d'adsorptions et de désorption de N ₂ à -196°C des matériaux élaborés	57
II.11	Point de charge nulle des matériaux élaborés	59
<i>Chapitre III</i>		
III.1	Courbe d'étalonnage de l'uranium par la méthode d' <i>Arsenazo III</i> .	67
III.2	Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption de l'uranium (VI)	68
III.3	Effet de la concentration initiale de l'uranium (VI) sur l'adsorption	69
III.4	Effet du pH initial sur l'adsorption de l'uranium (VI)	70
III.5	Effet du rapport solide /liquide sur l'adsorption de l'uranium (VI)	71

III.6	Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium (VI)	72
III.7	Effet de type d'adsorbant sur l'adsorption de l'uranium (VI)	74
III.8	Isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) selon Langmuir	76
III.9	Facteur de séparation R_L des matériaux élaborés	77
III.10	Isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) selon Freundlich	78
III.11	Isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) selon Dubinin-Radushkevich	80
III.12	Isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) selon Temkin	82
Chapitre IV		
IV.1	Cinétiques de pseudo premier ordre d'adsorption de l'uranium	89
IV.2	Cinétiques de pseudo deuxième ordre d'adsorption de l'uranium	91
IV.3	Les différents groupements hydroxyles présents dans les matériaux AlPO et SAPO	92
IV.6	Cinétiques de diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'uranium	94
IV.8	Détermination des constantes de diffusion K_{id1} et K_{id2} de l'AlPO ₄ -11.	95
IV.9	Détermination des constantes de diffusion K_{id1} et K_{id2} du SAPO-11.	95
IV.10	Détermination des constantes de diffusion K_{id1} et K_{id2} de l'AlPO ₄ -5.	95
IV.11	Détermination des constantes de diffusion K_{id1} et K_{id2} du SAPO-5.	96
IV.12	Détermination des constantes thermodynamiques des matériaux élaborés	98
Chapitre V		
V.1	Equilibre séculaire entre le radionucléide père et le radionucléide fils	105
V.2	Chaîne de spectrométrie gamma	106
V.3	Procédure de mesure de l'activité d'un radionucléide	107
V.4	Courbe d'étalonnage en énergie	108
V.5	Conteneur <i>Marinelli</i>	109
V.6	Courbe d'efficacité pour le détecteur <i>HPGe</i>	110
V.7	Portion de spectre gamma de l'effluent 1	111
V.8	Portion de spectre gamma de l'effluent 2	111
V.9	Portion de spectre gamma de l'effluent 3	112
V.10	Chaîne de décroissance de l'uranium 238	113
V.11	Chaîne de décroissance de l'uranium 235	114
V.12	Adsorption de l'uranium contenu dans les trois effluents	116
V.13	Variation du rendement d'adsorption de l'uranium par les AEL	118

Liste des figures

V.14	Variation du rendement d'adsorption de l'uranium par les AFI	118
V.15	Affinité des quatre adsorbants pour l'uranium (VI)	119

Liste des tableaux

Tableau	Attribution	Page
<i>Chapitre I</i>		
I.1	Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique	8
I.2	Structure typique des matériaux $AlPO_4$	21
I.3	Relation-type de structure et type de Template	21
I.4	Caractéristiques cristallographiques de la structure AFI	22
I.5	Caractéristiques cristallographiques de la structure AEL	25
I.6	Caractéristiques des aluminophosphates	26
<i>Chapitre II</i>		
II.1	Réactifs inorganiques utilisés dans la synthèse	40
II.2	Structurants organiques utilisés dans la synthèse	41
II.3	Conditions de synthèse des aluminophosphates et silico-aluminophosphates	43
II.4	Composition chimique des matériaux élaborés	53
II.5	Formule chimique et charge des matériaux élaborés	54
II.6	Bandes caractéristiques des matériaux élaborés	56
II.7	Récapitulatif des propriétés des matériaux AFI et AEL	58
<i>Chapitre III</i>		
III.1	Paramètres optimaux d'adsorption de l'uranium (VI)	74
III.2	Modélisation des isothermes d'adsorption	74
III.3	Constantes de l'isotherme de Langmuir	75
III.4	Constantes des Freundlich	78
III.5	Constantes de Dubinin-Radushkevich	79
III.6	Constantes de Temkin	81
III.7	Récapitulatif des résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption	83
<i>Chapitre IV</i>		
IV.1	Conditions opératoires de l'étude cinétique	87
IV.2	Récapitulatif des équations et tracés des modèles cinétiques appliqués	88
IV.3	Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre	90
IV.4	Constantes cinétiques du modèle pseudo deuxième ordre	91
IV.5	Constantes de diffusion intra-particulaire	93

Liste des tableaux

IV.6	Conditions opératoires de l'étude thermodynamique	97
IV.7	Constantes thermodynamiques des matériaux AEL et AFI	99

Chapitre V

V.1	Caractéristiques physico-chimique des effluents réels	104
V.2	Eléments présents dans les effluents réels	104
V.3	Activité et énergie des radioéléments contenus dans les effluents réels	112
V.4	Conditions opératoires optimales d'adsorption	115
V.5	Facteur de décontamination DF des effluents réels	119

Abréviation et symboles

AIEA	: Agence Internationale de l'Energie Atomique
IRSN	: Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
UCC	: Union Carbide Corporation
IZA	: Association internationale des zéolithes
AlPO _{4-n}	: Aluminophosphate
SAPO	: Silico-aluminophosphate
MEAPO	: Metallo-aluminophosphate
CHA	: Chabazite
AFI	: Aluminophosphate Five
AEL	: Aluminophosphate Eleven
ADU	: Ammonium di-uranate
AUC	: Ammonium uranyle carbonate
R	: Structurant organique
TPA	: Tripropylamine
DPA	: Dipropylamine
DRX	: Diffraction des rayons X
MEB	: Microscopie électronique à balayage
FTIR	: Infrarouge à transformée de Fourier
$\Delta\theta$: Energie d'adsorption
fe	: Fraction engagée

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les effluents liquides radioactifs générés lors des opérations nucléaires varient en composition chimique et en radionucléides. L'uranium est parmi les plus dangereux radionucléides présents dans ces effluents en raison de sa toxicité chimique et sa radioactivité.

Pour la protection de l'environnement et la santé humaine, l'élimination de l'uranium est rendue nécessaire. Plusieurs techniques ont été utilisées à cette fin : précipitation chimique, procédés membranaires, extraction par solvant, échange d'ions, et processus d'adsorption.

L'adsorption permet une meilleure maîtrise de la matière radioactive et une réduction notable des volumes d'effluents. C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail de thèse.

Différents solides adsorbant ont été utilisés pour l'adsorption de l'uranium, à l'exemple des matériaux polymères, les résines échangeuses d'ions, les zéolithes naturelles et synthétiques.

Les aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) sont des adsorbants poreux dont la structure est très proche de celle des zéolithes. Leur architecture se compose d'un enchaînement de tétraèdres AlO_4^- et PO_4^+ , liés par des ponts oxygènes ; la formation du réseau résultant de cet enchaînement se fait par cristallisation hydrothermale d'un gel constitué d'une source d'aluminium, de phosphore et d'espèces structurantes et cela, sous pression autogène. L'affinité chimique, de forme et de taille entre une molécule et la porosité des aluminophosphates leur permettent d'être utilisés comme adsorbants sélectifs. La substitution isomorphe de Si (IV) par P (V), conduit à la synthèse de nouveaux matériaux (SAPO-n).

La charge négative générée dans le réseau cristallin influe considérablement sur la capacité d'adsorption. L'objectif de ce travail est donc, d'évaluer la capacité des matériaux aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, et $\text{AlPO}_4\text{-11}$) et silico-aluminophosphates (SAPO-5 et SAPO-11) à piéger potentiellement l'uranium à l'intérieur de leurs interstices structuraux d'où la réduction des volumes d'effluents uranifères sous forme de déchet solide.

Cette thèse comprend cinq principaux chapitres :

- **Le premier**, consacré à l'étude bibliographique, traite des notions générales sur les effluents uranifères, les matériaux aluminophosphates et silico-aluminophosphates, le

phénomène d'adsorption et des modèles d'isothermes et de cinétique d'adsorption utilisés dans cette étude.

- ***Le chapitre deux*** porte sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux aluminophosphates et silico-aluminophosphates de types AEL et AFI.
- ***Le chapitre trois*** est consacré à l'étude de l'adsorption de l'uranium (VI) par les matériaux aluminophosphates et silico-aluminophosphates de structures AEL et AFI.
- ***Le chapitre quatre*** est axé sur l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de l'uranium (VI) par les matériaux élaborés.
- ***Le cinquième chapitre*** concerne l'application des adsorbants au traitement des effluents uranifères réels.

Enfin, dans une conclusion générale nous mettons en évidence l'intérêt de ces travaux et les renseignements acquis ainsi que les perspectives d'avenir.

Partie

Théorique

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I.1. Notions générales sur les effluents uranifères

I.1.1 Introduction

Le fonctionnement des installations nucléaires et l'utilisation des radio-isotopes dans divers domaines tels que la médecine, l'agriculture, l'industrie et la recherche scientifique génèrent des effluents liquides [1]. Leur gestion constitue un enjeu de sûreté important dans la filière nucléaire ; elle consiste à les maintenir à un niveau tolérable qui ne présente pas de danger pour l'homme et son environnement [2, 3]. Pour la protection de l'environnement et la santé humaine, différentes méthodes de traitement ont été utilisées [4, 5], parmi elles, l'adsorption qui permet de réduire les volumes des effluents sous forme de déchet solide [6]. Plusieurs adsorbants sont utilisés, notamment les zéolithes naturelles et synthétiques [7-12]. Les aluminophosphates, dont la structure est proche de celles des zéolithes, peuvent être utilisés comme adsorbant de l'ion uranyle contenu dans les effluents uranifères.

I.1.2. Définition des effluents

Les effluents sont des sous-produits d'un processus industriel ou de laboratoire, qui contiennent des substances polluantes nuisibles à l'environnement. Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considérée comme effluent radioactif, tout liquide pour lequel aucune utilisation n'est prévue, et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux niveaux d'exemption [13]. Ces effluents peuvent être recyclés, traités ou rejetés dans les milieux récepteurs.

I.1.3. Origine des effluents uranifères

Toute opération nucléaire génère un type primaire d'effluent liquide dépendant de la particularité de l'opération réalisée. La majorité des opérations produisent aussi une variété secondaire d'effluents liquides provenant des douches, des laveries, des laboratoires d'analyses et de la décontamination en général [14].

Un taux considérable d'effluents liquides sont générés dans chaque étape du procédé de production de combustible, depuis la réception initiale de ce combustible jusqu'à l'extraction et purification. La purification des concentrés uranifères se situe en aval de

l'activité de traitement des minerais et en amont de l'activité de développement des éléments combustibles [15]. La purification admet comme matière première nucléaire le « *yellow cake* », et élaborés comme produits finis, les intermédiaires ammonium di-uranate (ADU), ammonium uranyle carbonate (AUC), trioxyde d'uranium (UO_3) et l'octaoxyde de tri-uranium (U_3O_8) pour aboutir à la poudre de dioxyde d'uranium (UO_2), qui est le matériau combustible le plus répandu dans les réacteurs nucléaires. Le dioxyde d'uranium est obtenu à partir de minerais d'uranium ayant subi des traitements physico-chimiques. En effet, la dissolution débarrasse le « *yellow cake* » des impuretés solides non dissoutes. L'extraction sélective de l'uranium, permet le transfert de celui-ci dans une autre phase, sans impuretés présentes en solution, et la précipitation permet la récupération du produit pur désiré.

Les effluents liquides générés par le procédé de purification sont, essentiellement, issus de l'étape d'extraction, lavage, réextraction et filtration. Ces différentes provenances des effluents uranifères sont schématisées sur la Figure I.1.

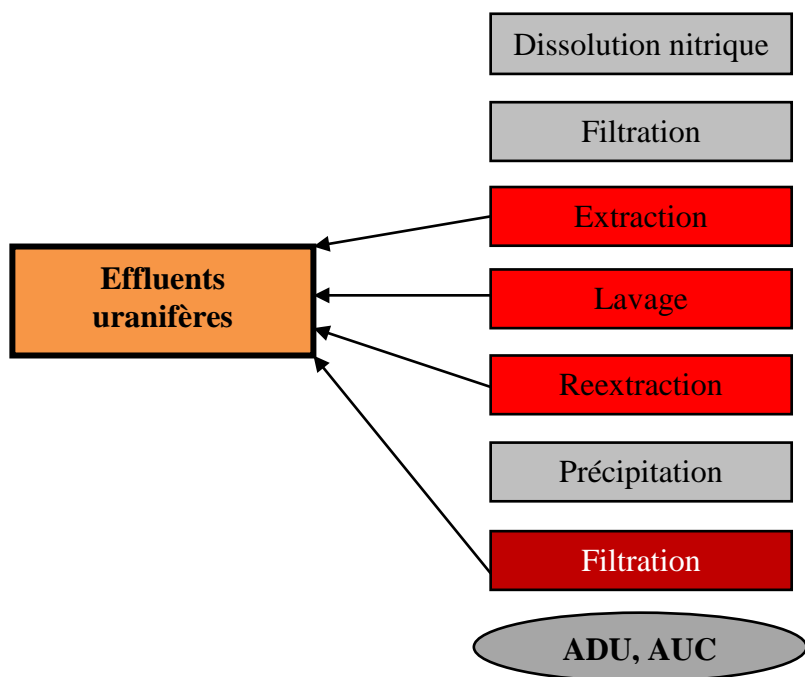


Figure I.1 : Provenances des effluents liquides [15]

I.1.4. Classification des effluents

La classification des effluents radioactifs est déterminée par un certain nombre de caractéristiques telles que l'intensité de la radioactivité, la durée de vie des radionucléides et la nature des émissions issues des désintégrations radioactives. Ces caractéristiques permettent un classement des effluents en plusieurs catégories [16] :

- effluents de haute activité ;
- effluents de faible et moyenne activité ;
- effluents de très faible activité.

I.1.5. Impact des effluents uranifères sur l'environnement et la santé humaine

Les effluents liquides radioactifs varient en composition chimique et en radionucléides. L'uranium est parmi les plus dangereux radionucléides présents dans ces effluents en raison de sa toxicité chimique et sa radioactivité [17].

La radio-toxicité de l'uranium naturel émane des radiations ionisantes issues de la décroissance des isotopes et de leurs descendants. Sa voie d'entrée fait varier son devenir dans l'organisme. Le passage de l'uranium dans le sang est beaucoup plus dangereux par les voies respiratoires ou les blessures que par le tractus digestif [18].

Le contenu normal d'un corps humain en équilibre avec son environnement est de l'ordre de 90 à 150 µg d'uranium. Les deux tiers s'accumulent dans les os, 16 % dans le foie, 8 % dans les reins et 10 % dans les autres tissus. Le squelette représente l'organe de fixation à long terme de l'uranium. Il remplace le calcium dans les cristaux d'hydrox apatite. En effet l'uranium fixé sur l'os ne sera pas éliminé par l'organisme, il provoquerait l'apparition d'ostéosarcomes.

La toxicité de l'uranium est principalement d'ordre néphrologique, le seuil de toxicité chimique rénale est estimé à 70 µg/kg de poids corporel ou 16 µg/g de rein (limite de 3 µg/g de rein pour la protection des travailleurs). Les risques d'avoir un cancer sont plus élevés lorsqu'on est exposé aux radiations nocives de l'uranium ; (des cancers pulmonaires, leucémie et troubles génétiques ont été constatés chez les travailleurs des mines d'uranium). Des seuils d'exposition maximum ont été définis par la Commission Internationale de Protection Radiologique (CIPR), qui estime que l'exposition d'une personne du public ne doit jamais atteindre plus de 1mSv/an et 20 mSv sur 12 mois consécutifs pour les travailleurs exposés aux rayonnements ionisants [19].

La solubilité de l'ion uranyle dans l'eau détermine sa mobilité dans l'environnement ainsi que sa toxicité, il peut, donc, contaminer le sol et la nappe phréatique engendrant ainsi la contamination de la faune et de la flore.

I.1.6. Composition et caractérisation des effluents

La composition des effluents varie d'un site à l'autre et au cours du temps selon les opérations réalisées sur le site. Ces effluents peuvent varier en composition chimique et en

radionucléides. Généralement, les effluents aqueux sont caractérisés par la présence de nitrates de sodium, de calcium, de potassium et de magnésium. Les effluents contiennent, également, des phosphates, des sulfates, des chlorures ainsi que des ions aluminium, fer, fluor, manganèse, bore, le tout, en proportions variables. Ils peuvent, également, contenir des matières en suspension et des traces de composés organiques (le kérosène, le tributyl-phosphate et d'autres solvants aqueux).

La contamination α des effluents est due principalement à la présence de plutonium (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu), d'américium (^{241}Am), de neptunium (^{237}Np), et d'uranium (^{238}U), alors que les éléments contribuant à l'émission de rayonnement β - γ sont des isotopes radioactifs du césium (^{134}Cs , ^{137}Cs), du strontium (^{89}Sr , ^{90}Sr), du ruthénium (^{106}Ru) et du cobalt (^{60}Co) [20]. Les effluents utilisés dans notre travail contiennent, essentiellement, de l'uranium comme élément radioactif. Il est nécessaire de caractériser les effluents liquides suivant différentes propriétés dans le but d'assurer un bon traitement et une bonne gestion.

I.1.7. Etapes de gestion des effluents

Selon la Direction Générale de la Sûreté Nucléaire et de la Radioprotection (DGSNR), la gestion des effluents radioactifs englobe un ensemble de dispositions et d'opérations destinées à assurer, de la production des effluents à leur élimination, la protection des personnes, notamment vis-à-vis des risques radiologiques, à préserver l'environnement et à limiter les contraintes induites pour les générations futures [3, 14].

I.1.7.1. Prétraitement

Le prétraitement des effluents radioactifs est la première étape de la gestion qui suit leur production. Il comporte la collecte, le tri, l'ajustement chimique et la décontamination et peut comporter une période d'entreposage temporaire [21]. Cette étape est très importante car elle permet d'effectuer le tri des effluents entre ceux à recycler, ceux à évacuer comme effluent non radioactifs, ceux à exempter et ceux qui vont suivre les autres étapes.

I.1.7.2. Traitement

Le traitement des effluents radioactifs comprend toutes les opérations visant à améliorer la sûreté et/ou l'économie en changeant leurs caractéristiques.

Le principe du traitement est basé sur [22] :

- la réduction de volume ;
- la rétention des radionucléides : évaporation, filtration, échange d'ions et adsorption ;

- le changement de composition : précipitation / floculation.

I.1.7.3. Conditionnement

Le conditionnement des effluents radioactifs comprend l'ensemble des opérations visant la transformation des effluents radioactifs en une forme plus appropriée à la manutention, au transport, à l'entreposage et à l'évacuation définitive [23].

I.1.7.4. Entreposage

L'étape finale de la gestion des effluents radioactifs est l'évacuation. Dans de nombreux cas, toutefois, un stockage provisoire ou entreposage peut être nécessaire, afin d'attendre que des stratégies de gestion optimales soient élaborées et/ou que des sites d'évacuation soient trouvés.

I.1.7.5. Evacuation ou stockage définitif

L'évacuation constitue la phase finale de la gestion des effluents radioactifs et consiste à placer le déchet conditionné dans un site de stockage définitif, sans intention de le récupérer ultérieurement et sans nécessiter de surveillance ni de maintenance à long terme. Le site doit présenter une isolation suffisante pour réduire l'atteinte à l'environnement par les radionucléides présents dans les effluents radioactifs [24, 25].

I.1.8. Méthodes de traitement des effluents uranifères

Pour la protection de l'environnement et la santé humaine, l'élimination de l'uranium est rendue nécessaire [26].

Plusieurs techniques ont été utilisées à cette fin, il s'agit de la précipitation chimique, les procédés membranaires, l'extraction par solvant, l'échange d'ions, et le processus d'adsorption [27].

La nécessité d'une technique d'extraction efficace et économique des métaux lourds, résulte dans la recherche d'une méthode non conventionnelle et pratique pour leur enlèvement.

Parmi toutes les méthodes d'extraction citées dans la littérature, l'adsorption sur une interface solide-liquide est moins coûteuse et simple à utiliser pour l'extraction des métaux lourds, notamment de l'uranium [28].

I.2. Notions générale sur l'adsorption

I.2.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide). C'est un phénomène qui permet de retenir à la surface d'un adsorbant des molécules ou des ions (adsorbats), en phase liquide. Selon les forces intervenant entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, on distingue l'adsorption physique et chimique.

La physisorption est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro-neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. La chaleur d'adsorption est, généralement, inférieure à 40 kJ/mole [29].

La chimisorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liaison entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Les modifications dans les structures moléculaires libèrent une énergie comprise entre 40 et 200 kJ/mole [30].

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères, (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption (kJ/mole)	Inférieur à 40	Supérieur à 40
Liaison	Van der Waals	Covalente
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches ou monocouches	Formation d'une monocouche
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I.2.2. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, pour un système donné, est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression. Selon le couple « adsorbat-adsorbant », l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La majorité des isothermes sont classées en neuf types, selon leur allure (Figure I.2). Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [31].

- **Isothermes de types I (a) et I (b)**

Elles sont réversibles et concaves à la pression relative (P/P_0). Elles augmentent fortement à faible pression relative et atteignent un plateau par la suite. Elles sont typiques d'une adsorption en monocouche, et correspondent au remplissage de micropores avec saturation, lorsque tout le volume à leur disposition est rempli. C'est le type d'isothermes caractéristique de l'adsorption sur des solides microporeux et des zéolithes.

Le type I (a) correspond au remplissage de micropores étroits, alors que type I (b) indique la présence de micropores plus larges.

- **Isothermes de types II (a) et II (b)**

L'isotherme de type II est concave à l'axe (P/P_0), puis presque linéaire, et finalement convexe à l'axe (P/P_0). Cette forme est obtenue avec un adsorbant non poreux ou macroporeux. Elle correspond, en général, à l'adsorption multicouche. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes (I + II) (remplissage des micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Dans le cas du type II (a), il y a absence d'hystérésis d'adsorption, alors que dans le cas de type II (b), la boucle d'hystérésis est le résultat d'une condensation capillaire inter-particules.

- **Isothermes de type III**

Une isotherme de type III est convexe à l'axe (P/P_0) sur toute la gamme. Cette forme est indicative d'interactions « adsorbant-adsorbat » faibles sur un adsorbant non poreux ou macroporeux. Les isothermes de type III ne sont pas courantes, elles reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

- **Isothermes de types IV (a) et IV (b)**

Les isothermes de type IV, obtenues avec des adsorbants mésoporeux, sont fréquentes. Celles de type IV (a) sont beaucoup plus fréquentes que le type IV (b) ; elles présentent des boucles d'hystérésis de forme variable d'un système à un autre.

- **Isothermes de type V**

Comme dans le cas de l'isotherme de type III, les interactions « adsorbant-adsorbat » sont faibles, mais sur un solide microporeux ou mésoporeux. Une isotherme de type V présente habituellement une boucle d'hystérésis, qui est associée au remplissage des pores. De telles isothermes sont relativement rares.

- Isothermes de type VI

Les isothermes de type VI sont caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. Ce type d'isotherme est relativement rare.

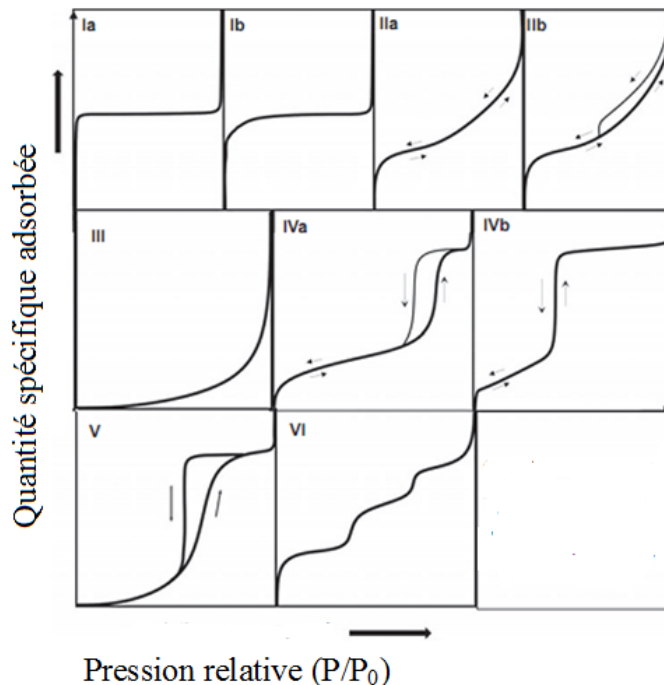


Figure I.2 : Classification des isothermes [31]

I.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption, permettant de reproduire les équilibres d'adsorption des métaux, sont répertoriés dans la littérature. Les modèles développés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin demeurent néanmoins les plus utilisés.

I.2.3.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (1918) est un modèle théorique en couches mono-moléculaire, basé sur les hypothèses ci-après [32] :

- existence de sites d'adsorption définis (adsorption localisée) ;
- une seule molécule adsorbée par site ;
- tous les sites sont énergiquement équivalents ;
- absence d'interactions entre molécules de sites adjacents ;
- formation d'une couche mono-moléculaire à la surface du solide.

La description mathématique des réactions d'adsorption à l'interface eau/particule, selon Langmuir, repose sur la combinaison de la loi d'action de masse à l'équilibre et de la loi de conservation de la matière.

Cette combinaison conduit à l'équation classique non linéaire de l'isotherme de Langmuir, donnée comme suit (Eq. I.1):

$$q_e = q_{\max} \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{I.1})$$

b : constante de Langmuir (L/mg) ;

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_{\max} : capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

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

Différents modes de linéarisation de l'équation de Langmuir ont été proposés pour faciliter l'estimation des paramètres q et b [33]. La transformation linéaire utilisée dans notre travail est la formule suivante (Eq. I.2) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \quad (\text{I.2})$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_{\max}$, et d'ordonnée à l'origine $1/(b \cdot q_{\max})$. Elle permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre : la capacité maximale d'adsorption (q_{\max}) et la constante d'équilibre (b). La particularité essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être expliquée par une constante adimensionnelle dite facteur de séparation ou constante d'équilibre notée R_L , et définie comme suit (Eq. I.3) [34] :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad (\text{I.3})$$

Cette constante détermine la nature de l'adsorption suivant les cas : $R_L > 1$, Isotherme non favorable ; $R_L = 1$: Isotherme linéaire ; $0 < R_L < 1$: Isotherme favorable ; $R_L < 0$: Isotherme irréversible.

I.2.3.2. Modèle de Freundlich

Le modèle semi empirique de Freundlich (1909), permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est basé sur les hypothèses suivantes [35] :

- possibilité d'une adsorption infinie (pas de phénomènes de saturation) ;
- existence de multicouches ;
- possibilités d'interactions entre les espèces adsorbées ;
- distribution hétérogène des énergies d'adsorption ;
- surface non homogène.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, indique que la quantité de soluté adsorbée par masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Elle est donnée par l'équation (I.4) :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.4)$$

L'équation de Freundlich est, cependant, plus utile sous sa forme logarithmique [36], soit :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.5)$$

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

K_f : constante de Freundlich indicatrice de la capacité relative d'adsorption ;

n : coefficient de Freundlich représentant l'intensité d'adsorption ;

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

Le tracé de $\ln q_e = f(\ln C_e)$ permet de tirer les constantes de Freundlich K_f et n . Le paramètre n est un indicateur de l'affinité et de la capacité du couple adsorbant/adsorbat : pour $n > 1$, l'adsorption est favorable et $n < 1$, elle est défavorable [37].

I.2.3.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin (1940) repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ [38]. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

L'expression linéaire du modèle est donnée par l'équation (I.6), [39] :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre (mg/g) ;

B_T : chaleur d'adsorption (J.mole⁻¹) ;

K_T : constante de Temkin (L/mg) ;

C_e : concentration de l'adsorbé à l'équilibre (mg/L).

Le tracé de $q_e = f(\ln C_e)$ permet de déterminer K_T et B_T .

De l'équation (I.7) on déduit l'énergie d'adsorption, $\Delta\theta$, qui renseigne sur le type d'adsorption. Celle-ci est dite physique lorsque $\Delta\theta < 10$ kJ/mole, et chimique quand $\Delta\theta > 10$ kJ/mole [40].

$$B_T = q_m \frac{RT}{\Delta\theta} \quad (\text{I.7})$$

I.2.3.4. Modèle de Dubinin et Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'équation mathématique de ce modèle est donnée par l'équation (I.8), [41] :

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - K\varepsilon^2 \quad (\text{I.8})$$

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

K : constante d'énergie d'adsorption (J²/mole²) ;

q_{\max} : capacité de saturation théorique (mg/g) ;

ε : potentiel Polanyi.

L'expression de potentiel Polanyi est donnée par l'équation (I.9), [41] :

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{1}{1 + C_e} \right) \quad (\text{I.9})$$

Le tracé de $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ permet de déterminer les constantes K et q_m , d'où déduction de l'énergie d'adsorption E_a , exprimée par l'équation (I.10), [42] :

$$E_a = \frac{1}{(-2K)^{1/2}} \quad (\text{I.10})$$

L'énergie d'adsorption, calculée à partir du modèle Dubinin-Radushkevich, fournit des informations importantes sur les propriétés du processus : l'adsorption est physique si $E_a < 8$ kJ/mole et chimique si $8 < E_a < 16$ kJ/mole [42].

I.2.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un grand intérêt lors de la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, de même que les facteurs à optimiser pour améliorer un adsorbant. La littérature considère que le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en quatre étapes élémentaires (Figure I.3).

- Transport du soluté de la phase liquide vers le film liquide entourant la surface de la particule adsorbante ;
- Diffusion à travers le film liquide entourant les particules solides d'adsorbant vers la surface des particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe » ;
- Transfert de matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs, dite « diffusion intra-particulaire » ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. La réaction d'adsorption proprement dite « réaction de surface ». Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

La Figure I.3 donne une représentation du mécanisme d'adsorption d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant.

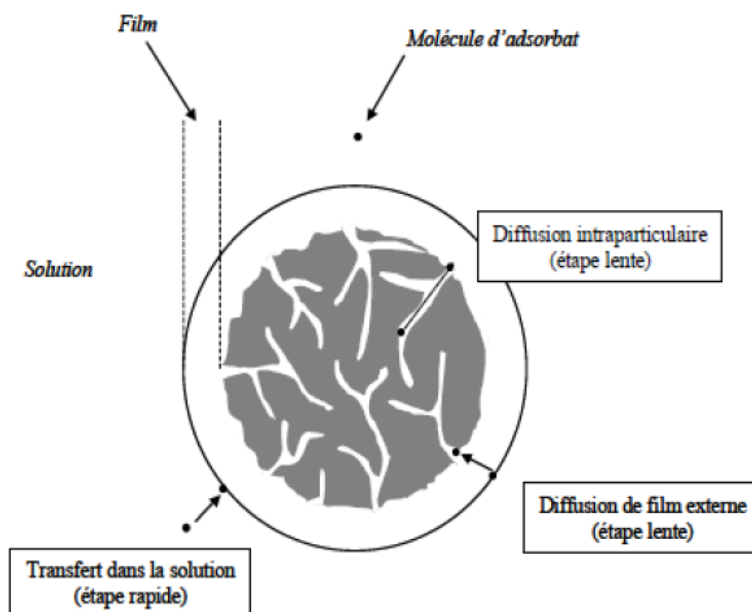


Figure I.3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [43]

La première étape, liée à l'agitation et à l'homogénéisation de la solution, n'est pas considérée comme limitante. Les trois dernières étapes ont lieu à l'intérieur de la particule. Elles ne dépendent, donc, pas du procédé choisi pour réaliser le contact fluide-solide. L'étape de fixation est toujours considérée comme très rapide, et sa contribution à la résistance globale au processus d'adsorption peut être négligée.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peuvent être cinétiquement déterminantes (ou limitantes). La réaction de surface étant, également, une étape rapide. Certains auteurs [44, 45] considèrent que seules les diffusions de film externe et intra-particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

La modélisation des cinétiques d'adsorption consiste en l'étude de la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un solide adsorbant en fonction du temps. Le but étant d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption. Trois modèles sont, généralement, utilisés pour approcher les données expérimentales : pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et la diffusion intra-particulaire.

I.2.4.1. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergren en 1898, [46]. Il a été supposé que la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_{eq} , et la quantité, q_t adsorbée à cet instant ; la loi de vitesse s'écrit alors :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (I.11)$$

L'intégration de l'équation (I.11) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (I.12)$$

q_t : quantité de soluté adsorbé au temps t (mg/g) ;

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

k_1 : constante cinétique (min^{-1}).

I.2.4.2. Modèle de pseudo deuxième ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [47, 48]. La détermination de la vitesse d'adsorption s'effectue selon l'équation de pseudo deuxième ordre suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (\text{I.13})$$

L'intégration de l'équation (I.13) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (\text{I.14})$$

avec $k_2 \cdot q_{eq}^2 = h \quad (\text{I.15})$

q_t : quantité de soluté adsorbée au temps t (mg/g) ;

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

k : constante cinétique (g/mg.min) ;

h : vitesse initiale d'adsorption en (mg/g. min).

I. 2.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, il a été montré que la quantité de soluté adsorbée varie en fonction de \sqrt{t} . Conformément aux travaux de Weber et Morris (1963), [49], l'expression cinétique de la diffusion intra-particulaire est souvent présentée par l'équation (I.16) :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + C \quad (\text{I.16})$$

q_t : quantité de soluté adsorbée au temps t (mg/g) ;

k_{id} : constante de diffusion ;

C : constante qui renseigne sur l'épaisseur de la couche limite.

Cette constante de diffusion dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée et de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

Le Modèle de Weber et Morris permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion intervenant dans la cinétique. En général, la multi-linéarité obtenue, indique qu'au moins deux ou plusieurs mécanismes (diffusion de film, diffusion intra-particulaire) interviennent dans le processus [50-52]. Si, seule la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus, alors la droite passe par l'origine [53, 54].

I.2.5. Travaux antérieurs sur l'adsorption de l'uranium (VI)

Plusieurs travaux de recherche sont orientés vers l'élimination de l'uranium en raison de sa toxicité chimique et radiologique, et son impact sur l'environnement [55].

Les différents solides utilisés dans l'adsorption de l'uranium (VI) peuvent être des solides naturels, synthétiques, organiques ou inorganiques. Parmi ces derniers, on peut citer les matériaux polymères [6, 56-59], particules composites, le chitosane [50, 29], les biomasses [9, 60, 61], les déchets agricoles [62, 63], les résines échangeuse d'ions [64, 65], les minéraux argileux [11, 66, 67], le charbon actif [68], les zéolites naturelles et synthétiques [12, 34, 69-71]. Quelques travaux de recherche relatifs à l'adsorption de l'uranium sont cités ci-après :

- Houhoune et al., [12], ont synthétisé et caractérisé une zéolithe NaY dans le but de l'utiliser comme adsorbant de l'uranium (VI). Celle-ci a montré que la conception statistique des expériences d'adsorption de l'uranium était une technique efficace pour quantifier l'effet de différents paramètres. La cinétique a révélé que l'adsorption de l'uranium (VI) par NaY est régie par le modèle de pseudo second ordre. La bonne corrélation des résultats expérimentaux avec le modèle de Langmuir indique une adsorption en monocouche. Les paramètres thermodynamiques ont montré que l'adsorption est un processus spontané ($\Delta G < 0$) et la valeur négative de l'enthalpie ($\Delta H < 0$) indique un processus exothermique.
- Nibou et al., [34], ont utilisé une zéolite synthétique de type NaA en tant qu'adsorbant de l'ion uranyle UO_2^{2+} . L'effet du temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale de l'uranium et la température sur les performances d'adsorption de NaA pour les ions U(VI) a été examiné en batch. La comparaison des différents modèles d'isothermes révèle que le modèle de Langmuir correspond le mieux aux résultats expérimentaux et que l'adsorption suit un modèle de pseudo premier ordre. La valeur négative de l'entropie indique qu'aucun changement de structure de la zéolithe NaA n'a eu lieu lors du processus d'adsorption
- Korichi et al., [66], ont étudié le phénomène de migration de l'uranium en couche géologique, lors d'un stockage de déchets radioactifs. Une modélisation de la surface de complexation de la Na-Smectite, suivant le programme (*MINTEQA2*), a montré une convergence du DLM (*Double Layer Model*) due à la bonne estimation des sites terminaux des surfaces externe et spécifique de l'adsorbant. Cette approche peut être utilisée dans l'évaluation de l'impact environnemental.

- Mellah et al., [67], en étudiant l'adsorption en batch de l'uranium(VI) par le charbon actif, ont mis en évidence l'effet des paramètres tels que le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale d'uranium et la température. Les résultats obtenus ont montré que les conditions optimales étaient : temps de contact 2 h, pH : 3, concentration initiale 100 mg/L et température 293,15 K). La bonne corrélation des résultats expérimentaux avec le modèle de Freundlich indique une adsorption en multicouche. La valeur de l'énergie d'activation obtenue par le modèle Dubinin-Radushkevich indique que le processus est physique. Une étude cinétique a montré que l'adsorption est régie par le modèle pseudo premier ordre. Les paramètres thermodynamiques ΔH , ΔG , ΔS indiquent que le processus est exothermique et spontané.
- Camacho et al., [69], en étudiant l'effet du pH et de la concentration initiale d'uranium (VI) adsorbé par la Clinoptilolite, ont constaté qu'un maximum d'adsorption (95%) est obtenu pour une concentration de 5 mg/L et pH: 6. La modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich et Song traduit une meilleure corrélation entre le modèle de Langmuir et les données expérimentales pour des concentrations de 0,1 à 500 mg/L.
- Krestou et al., [71], dans leurs travaux sur l'adsorption de l'uranium (VI) par un tuf zéolithique naturel, originaire de l'exploitation des mines d'argent en grecque, ont examiné l'effet du temps de contact, du pH, du rapport solide/liquide et la présence d'ions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} dans la solution. Les résultats ont montré que le tuf zéolithique naturel est un bon adsorbant à $[5 < \text{pH} < 9]$, et lorsque la teneur en ions carbonates est contrôlée par la dissolution du CO_2 atmosphérique. Un temps de contact d'une heure et un rapport solide/liquide de 2 g/L ont permis d'atteindre un taux maximal d'adsorption de 90%.

Parmi les différents travaux cités précédemment, ceux utilisant des zéolithes naturelles et synthétiques comme adsorbants de l'uranium, les aluminophosphates et silico-aluminophosphates ont une structure proche de celle des zéolithes, ce qui nous a conduits à étudier la capacité de ces structures à piéger l'uranium à l'intérieur de leurs interstices structuraux.

I.3. Notions générales sur les aluminophosphates et dérivés

I.3.1. Introduction

Depuis la première découverte de la zéolithe naturelle « la Stiblite » par Cronstedt [72], la famille des zéolithes s'est agrandie et compte parmi les minéraux les plus abondants sur la terre. Chronologiquement, le développement de la chimie de synthèse des solides poreux a évolué des zéolithes possédant des charpentes aluminosilicates aux pures phases silicates. Plus récemment, sont apparus les composés exhibant des structures constituées de charpentes similaires, où l'aluminium et le silicium sont substitués par d'autres éléments tels que le phosphore, donnant naissance à une nouvelle famille de matériaux poreux, connus sous le nom des aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) [73].

I.3.2. Découverte des aluminophosphates

L'existence de phases aluminophosphates naturelles microporeuses proches des structures zéolithiques a incité les chercheurs à travailler sur la synthèse des phosphates d'alumine. En effet, le phosphore tout comme l'aluminium ou le silicium assume fréquemment une condition tétraédrique avec l'oxygène. Une autre similitude, qui justifie encore cet axe de recherche, c'est que la moyenne des rayons ioniques d' Al^{3+} (0,051 nm) et de P^{5+} (0,035 nm) est voisine de la valeur du rayon ionique de Si^{4+} (0,042 nm) [74].

D'après plusieurs travaux sur la synthèse des phosphates d'aluminium, les chercheurs d'*Union Carbide Corporation* (UCC) ont publié des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins aluminophosphates [75]. Ces structures, notées $\text{AlPO}_4\text{-n}$, électriquement neutres, avec un caractère hydrophile, ont été synthétisées par voie hydrothermale à des températures comprises entre 100 et 200°C [76].

La préparation de ces derniers ne diffère d'autres phosphates d'alumine que par l'utilisation d'espèces organiques aminées, appelées agents structurants, qui s'incorporent dans la charpente aluminophosphate. Après calcination, ils s'éliminent et libèrent la porosité [73].

Les pores de la charpente aluminophosphate sont uniformes, leurs diamètres sont compris entre 3 et 12 Å. La composition chimique des matériaux aluminophosphates est exprimée en rapport molaire d'oxyde [$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5=1,0 \pm 0,2$].

La famille des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ comporte plus d'une vingtaine de structures et 200 compositions. Cette nouvelle famille de matériaux poreux s'est rapidement développée par

l'incorporation d'un certain nombre d'éléments dans la charpente aluminophosphate $AlPO_n$. Ces éléments peuvent être [77] :

- du silicium Si pour donner la structure SAPO-n ;
- des métaux pour donner des charpentes MeAPO-n ;
- des éléments pour donner naissance à la texture EIAPO-n ;
- des métaux et silicium pour donner MeAPSO.

I.3.3. Nomenclature

La nomenclature utilisée pour les aluminophosphates s'appuie sur deux sources :

- la nomenclature de l'UCC, dans laquelle les aluminophosphates sont notés $AlPO_4-n$ où n indique le type structural.
- le classement issu de l'association internationale des zéolithes IZA, qui attribue un code de trois lettres à chaque type de charpente zéolithiques, celui-ci est basé sur la connectivité des tétraèdres mais indépendant de la composition [78].

D'autres laboratoires de recherche attribuent leurs propres appellations aux nouvelles phases qu'ils découvrent, tels que : MCM_n solide, breveté par Mobil et *VPI 5*, solide breveté par l'Institut Polytechnique de Virginia.

L'utilisation du préfixe $AlPO_4$ par les chercheurs d'*Union Carbide Corporation* renseigne sur la composition de la phase. Les substitutions d'autres éléments dans la topologie des aluminophosphates sont indiquées dans le préfixe :

- CoAPO (aluminophosphate de cobalt) [79] ;
- ZnAPO (aluminophosphate de zinc) [80] ;
- (Cr, V)APO deux métaux sont insérés dans la charpente aluminophosphate [81].

I.3.4. Structure des aluminophosphates

Les aluminophosphates sont constitués d'un squelette tridimensionnel à base de tétraèdres AlO_4 et PO_4 , connectés entre eux par des atomes d'oxygène et formant, comme dans le cas des zéolithes, un réseau de cavités et de tunnels de dimensions moléculaires communiquant avec le milieu extérieur. Les structures majeures cristallisées dans les nouvelles générations des tamis moléculaires sont montrées au Tableau I.2.

Elles incluent un grand nombre de nouvelles structures avec des topologies de charpentes originales, et certaines, d'entre elles, présentent une topologie de charpente identique à celles des zéolithes [82, 83].

Tableau I.2 : Structures typiques dans les matériaux $AlPO_4$

Type	Type de structure	Dimension des pores (Å)
Larges pores		
5	nouvelle	8
36	nouvelle	8
37	Faujasite	8
40	nouvelle	7
Pores intermédiaires		
11	nouvelle	6
31	nouvelle	6,5
41	nouvelle	6
Petits pores		
14	nouvelle	4
17	Erionite	4,3
18	nouvelle	4,3
26	nouvelle	4,3
Très petits pores		
16	nouvelle	3
20	Sodalite	3
25	nouvelle	3

I.3.5. Relation structurant-type structural

Toutes les élaborations de matériaux aluminophosphates et dérivés s'effectuent en présence de structurant (R : matière organique aminée).

- une structure donnée peut être obtenue à partir d'un seul structurant [84] ;
- une structure donnée peut être obtenue à partir de plusieurs structurants [77] ;
- un structurant donné conduit à plusieurs types structuraux.

Le Tableau I.3 représente la relation-type de Template et type de structure.

Tableau I.3 : Relation type de structure et type de Template

Types de pores	Type de la structure	Template
- Larges pores	5	- Tripropylamine
	36	- Tripropylamine
	37	- Tétrapropylammonium
	46	- di-n propylamine
	50	- Tripropylamine
- Pores intermédiaires	11	- Isopropylamine
	31	- di-n-propylamine
	41	- di-n-propylamine
- Petits pores	17	- Quinuclidine
	18	- Tetraéthylammonium
	34	- Tétréthylammonium
	44	- Cycloexylamine
	47	- N, N-diéthyléthanolamine
- Très Petits pores	16	- Quinuclidine
	20	- Tétraméthylammonium

I.3.6. Structure des phases étudiées

I.3.6.1. Structure AFI

Les matériaux $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 sont de type structural AFI (Aluminophosphate Five). Ce type de structure n'a pas d'équivalent parmi les zéolithes. Il a été déterminé par Wilson et ses collaborateurs de l'UCC [75]. La maille de la phase $\text{AlPO}_4\text{-5}$, de symétrie hexagonale, contient 24 unités tétraédriques de 12 atomes d'aluminium et 12 atomes de phosphore alternés. La charpente est constituée par des anneaux à 4, 6 et 12 membres (Figure I.4) liés entre eux et formant des canaux cylindriques de 7,3 Å de diamètre [85]. Cet assemblage est représenté par les Figures I.5 et I.6.

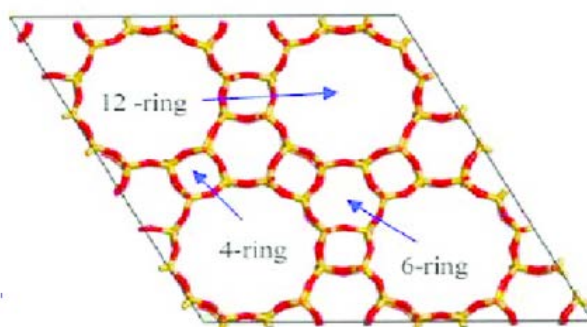


Figure I.4 : Anneaux à 4, 6 et 12 membres

Les caractéristiques cristallographiques idéales de la maille sont regroupées au Tableau I.4 [78].

Tableau I.4 : Caractéristiques cristallographiques de la structure AFI

$\text{AlPO}_4\text{-5}$	$\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}\text{-AFI}$
- Paramètre de maille	- $a = b = 13,827 \text{ \AA}$ - $c = 8,580 \text{ \AA}$ - $\alpha = \beta = 90^\circ$ - $\gamma = 120^\circ$
- Groupe d'espace	- P6/mcc
- Volume de la maille	- $V = 1420,64 \text{ \AA}^3$
- Densité de la charpente	- $D = 16,9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
- Construction topologique	- Unité à 4,6 et 12 segments
- Dimensionnalité des canaux	- Unidimensionnels

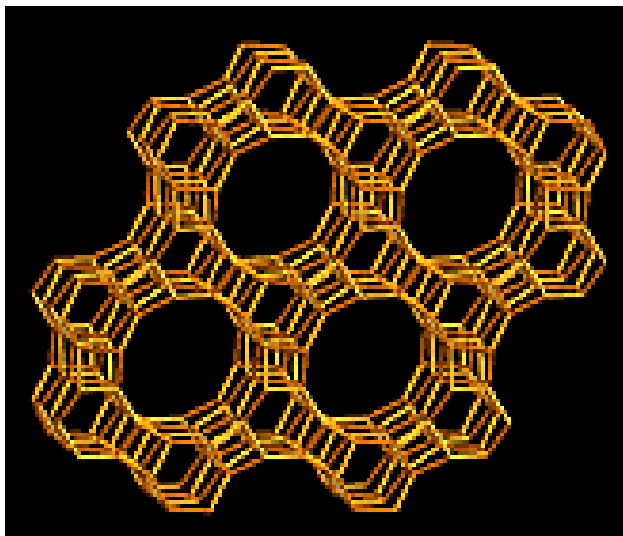


Figure I.5 : Structure AFI ; charpente vue selon (001) [78]

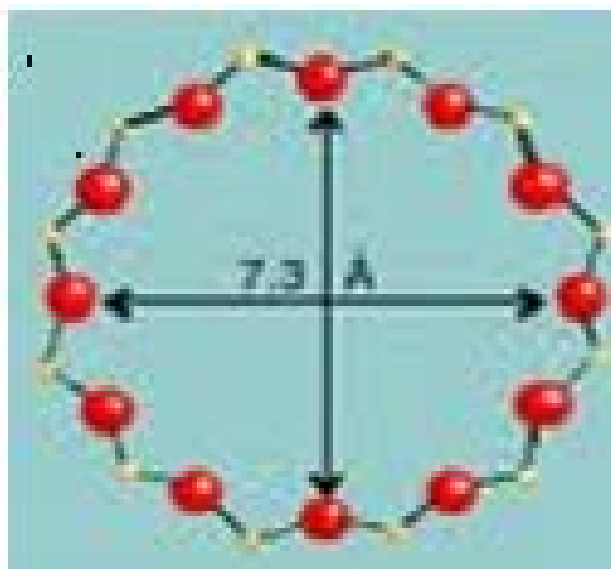


Figure I.6 : Anneau à 12 membres de la structure AFI [78]

I.3.6.2. Structure AEL

La structure AEL (Figure I.7) est générée en éliminant un tiers des anneaux à 4 tétraèdres à partir de la structure AFI, avec une conversion de chaque canal, constitué d'anneaux à 12 tétraèdres, en un canal elliptique formé d'anneaux à 10 tétraèdres [86]. Ce type de structure se retrouve dans l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et ses dérivés tels que : SAPO-11 et MeAPO-11. La phase $\text{AlPO}_4\text{-11}$ est de type structural AEL (Aluminophosphate Eleven) ; il figure parmi les premières séries des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ brevetée par les chercheurs de l'UCC. La topologie de la charpente correspondante a été établie par Richardson [87].

La maille de la phase $\text{AlPO}_4\text{-11}$ est de symétrie orthorhombique, la charpente aluminophosphate est constituée d'anneaux formant des cavités de $3,9 \times 6,3 \text{ \AA}$ [88].

Les caractéristiques cristallographiques idéales de la maille sont regroupées au Tableau I.5.

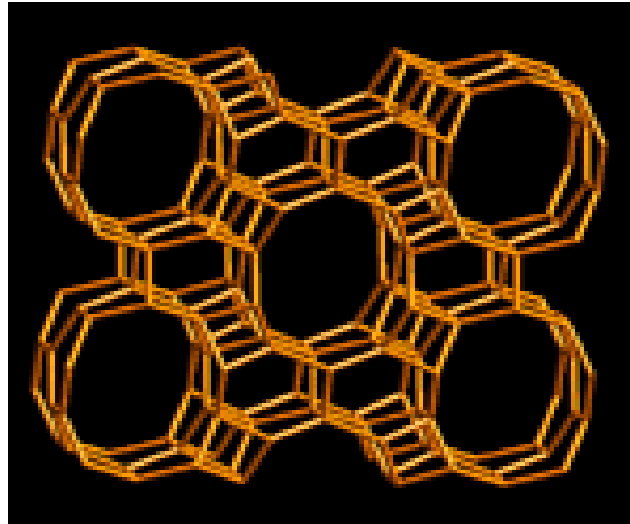


Figure I.7 : Structure AEL ; charpente vue selon (100) [78]

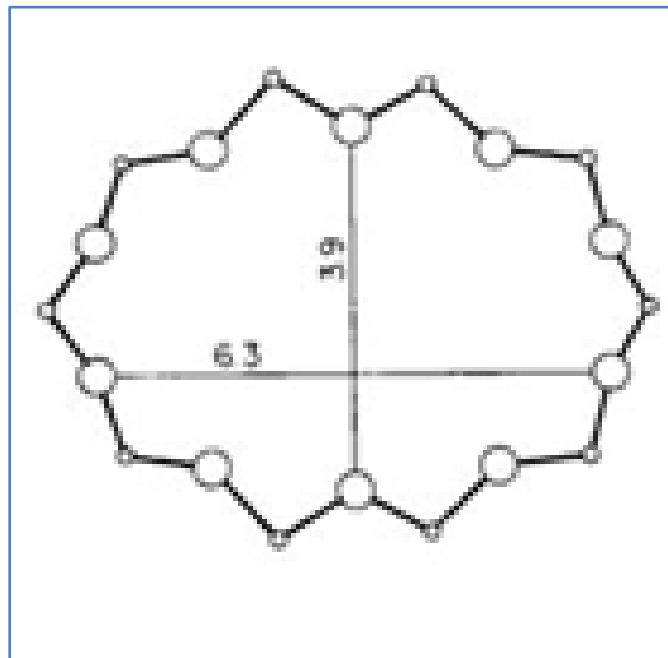


Figure I.8 : Anneau à 10 membres de la structure AEL [78]

Tableau I.5 : Caractéristiques cristallographique de la structure AEL

AlPO ₄ -11	Al ₂₀ P ₂₀ O ₈₀ -AEL
- Paramètre de maille	- A = 8,312 Å - B = 18,72 Å - C = 13,39 Å - α = 90° - β = 90° - γ = 90°
- Groupe d'espace	- Imma
- Volume de la maille	- V = 2084,81 Å ³
- Densité de la charpente	- D=19,2T/1000 Å ³
- Construction topologique	- Unité à 4,6 et 10 segments
- Dimensionnalité des canaux	- Unidimensionnels

I.3.7. Phases silico-aluminophosphates (SAPO-11 et SAPO-5)

SAPO-11 et SAPO-5 ont, respectivement, la même structure que celle de l'AlPO₄-11 et AlPO₄-5, mais ils diffèrent dans la composition chimique, où une substitution du silicium dans le réseau cristallin AlPO₄ peut avoir lieu selon le mécanisme suivant :

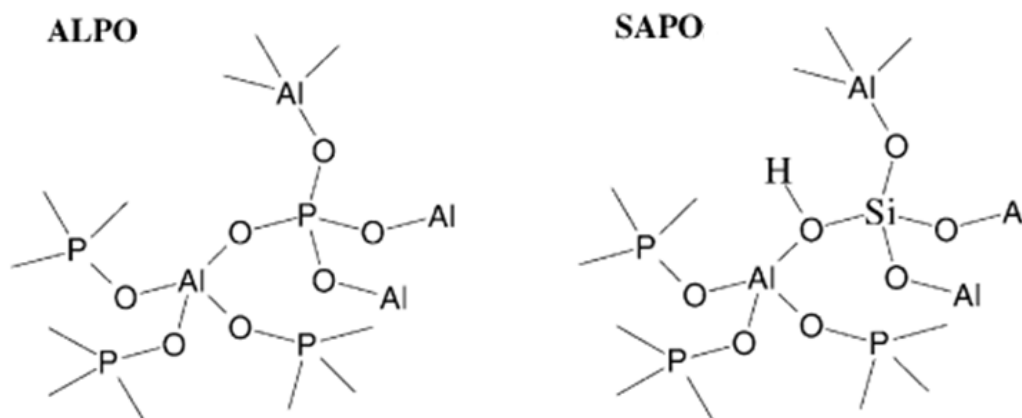
- Le silicium substitue le phosphore : $Si^{4+} + R^+ = P^{5+}$ où R^+ est un cation organique (structurant organique).

Une des propriétés structurales des aluminophosphates AlPO_n fait que l'aluminium et/ou le phosphore peuvent être substitués par le silicium pour former les SAPO-n (Figure I.9). D'après la première règle de Pauling, l'élément incorporé dans une charpente minérale doit accepter la coordination tétraédrique avec l'oxygène. Pour cela, le rapport entre le rayon de l'atome inséré et celui de l'atome d'oxygène doit être compris entre 0,225 et 0,414 Å [89].

Cette règle n'est pas toujours valide dans le cas des AlPO₄-n, où la substitution peut se faire en petite quantité, et l'incorporation de certains éléments pourrait être favorisée par la flexibilité particulière de la charpente et les interactions avec le structurant organique [90].

L'insertion du silicium dans la structure AlPO₄-n peut se faire par imprégnation, échange d'ions ou substitution isomorphe. La substitution est dite isomorphe, lorsque la symétrie de la maille cristalline est conservée et les paramètres de maille restent proches de ceux de la maille d'origine après insertion de l'élément. Pour cela, l'élément est introduit dans

le mélange réactionnel avant la cristallisation. La substitution peut se faire par camoufflage, quand l'élément inséré a la même charge et un rayon ionique proche de l'élément qu'il va remplacer. Quand l'élément a une force de liaison plus importante que celle de l'élément substitué, ce dernier l'est par capture. Dans le cas contraire on parle d'une substitution par admission [91].



Figures I.9 : Schéma des aluminophosphates et silico-aluminophosphates

I.3.8. Propriétés des aluminophosphates et dérivés

Les propriétés des aluminophosphates résultent de certaines caractéristiques très particulières qui dépendent de leur structure et composition chimique. Ces caractéristiques sont regroupées au tableau I.6.

Tableau I.6 : Caractéristiques des aluminophosphates [92]

Caractéristiques des aluminophosphates	
- Dimensions des pores	- 3 à 12 Å (cycle de 6 à 18 TO ₂)
- Surface spécifique	- Jusqu'à plusieurs centaines de m ² /g
- Volume poreux	- Jusqu'à 0,5 cm ³ /g
- Capacité d'échange des cations	- 0 à 0,65 meq/g
- Stabilité thermique	- Certains résistent jusqu'à 1000°C

En effet, grâce à leurs caractéristiques structurales (canaux et cavités) et électroniques (charpente chargée), les aluminophosphates sont utilisés dans de nombreux procédés physico-chimiques tels que l'échange d'ions, la catalyse et l'adsorption [93-95].

I.3.9. Etapes d'élaboration des aluminophosphates

Les aluminophosphates sont des solides poreux, formés par un enchainement de tétraèdres AlO_4^- et PO_4^+ , liés par des ponts oxygènes. La formation du réseau résultant de cet enchainement se fait par cristallisation d'un gel, constitué d'une source d'aluminium, de phosphore, un solvant (H_2O) et un agent minéralisateur (l'ion fluorure) permettant la solubilisation des espèces de gel et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance et des espèces structurantes (amines), et cela, sous pression autogène.

L'élaboration de ces matériaux se fait selon les étapes suivantes :

- Préparation du mélange réactionnel ;
- Mûrissement ;
- Cristallisation ;
- Lavage et séchage ;
- Calcination.

I.3.9. 1. Préparation du mélange réactionnel

Habituellement, la formation des aluminophosphates et leurs dérivés a lieu dans un milieu complexe contenant : l'eau, la source d'alumine, de phosphore et d'agent structurant. Le mélange de départ comprend : $a \text{ Al}_2\text{O}_3$, $b \text{ P}_2\text{O}_5$, $c \text{ Me}$, $d \text{ R}$, $e \text{ H}_2\text{O}$

R : structurant organique (amine aliphatique, cyclique, aromatique) ;

Me : métal inséré ;

a , b , c , d : toujours différents de 0.

Pour la préparation de ce mélange, plusieurs réactifs sont utilisés :

- *Source d'aluminium*

Les sources d'aluminium utilisé dans la synthèse des aluminophosphates et de leurs dérivés, sont souvent similaires à celles utilisées dans la synthèse des zéolithes. Ces sources sont des réactifs de type :

- Pseudo-boehmite (AlO_2H) ;
- Isopropoxyde d'aluminium (Catapal B) ;
- Isopropylate d'aluminium ($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$) ;
- Oxyde d'aluminium hydraté (74,2% Al_2O_3 et 25,8% H_2O) ;
- Aluminate de sodium (NaAlO_2) et sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sont rarement utilisés.

- **Source de phosphore**

La source de phosphore est utilisée sous forme :

- d'acide orthophosphorique à 85% ;
- de pentoxyde de phosphore P_2O_5 ;
- de triéthylphosphate $(C_2H_5)_3PO_4$;
- de phosphate d'ammonium $(NH_4)_3PO_4$.

- **Source de silicium**

Les sources de silicium utilisées dans la synthèse des silico-aluminophosphates sont des réactifs de type :

- Aérosil 200, à 100% de SiO_2 ;
- Suspension colloïdale de SiO_2 (Ludox à 40% de SiO_2).

- **Structurant**

Toutes les élaborations de matériaux poreux aluminophosphates et dérivés s'effectuent en présence de structurants organiques aminés tels que : le di-n-propylamine et le triéthylamine.

Dans ce présent travail, la dipropylamine est utilisée pour l'obtention des phases AEL ($AlPO_4-11$, SAPO-11) et la tripropylamine pour l'obtention des phases AFI ($AlPO_4-5$ et SAPO-5).

- **Source de fluor**

Les élaborations de matériaux aluminophosphates et dérivés s'effectuent en milieu acide. Généralement, l'acide fluorhydrique (HF à 48%) est utilisé comme agent minéralisateur permettant la solubilisation des espèces de gel et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance. Il permet la synthèse de nouvelles structures de matériaux à l'état pur [96].

- **Eau**

L'eau est le constituant essentiel du mélange réactionnel. C'est un solvant qui permet la mobilité des espèces actives résultant de la dissolution de la phase amorphe (gel), et leur arrangement autour de l'agent structurant pour donner la forme cristalline. L'eau remplit les canaux et les cavités de la charpente des solides poreux.

Les interactions de la molécule d'eau avec des cations et des éléments de la charpente contribuent à la stabilité thermodynamique des phases mises en jeux.

I.3.9.2. Mûrissement

Le murissement consiste à laisser reposer le mélange, sans agitation, à une température allant de l'ambiante à 100°C, pendant une période qui varie de quelque heures à quelques jours. Au cours de cette phase, il pourrait se produire une réorganisation chimique et structurale.

I.3.9.3. Cristallisation

C'est la dernière étape du processus hydrothermal, suite à la réaction de condensation entre les espèces présentes. Les premiers anneaux de tétraèdres se forment dans l'hydrogel amorphe et s'assemblent en cages et cavités. Ces dernières construisent progressivement la structure cristalline en se développant dans les trois directions de l'espace. La cristallisation a lieu, généralement, dans un réacteur en acier inoxydable chemisé de téflon à des températures variant de 150 à 200°C, pendant une période allant de quelques heures à quelques jours.

I.3.9.4. Lavage et séchage

A la fin de chaque cristallisation hydrothermale, les cristaux d'aluminophosphates et dérivés sont filtrés et lavés à l'eau distillée, jusqu'à neutralisation. Les cristaux sont, ensuite, séchés à 80°C, pendant une journée. A cette étape, les matériaux sont appelés issus de synthèse.

I.3.9.5. Calcination

La calcination intervenant en fin de chaîne de traitement ; consiste à porter les échantillons à 200°C, pendant 2 h, puis à 550°C, pendant 4 h, et cela, sous un gradient de 10°C/min. Ce traitement thermique assure le retrait de l'agent structurant et des molécules d'eau incorporés dans la charpente. Nous obtenons, alors, des composés déshydratés, qui se réhydratent à température ambiante et à l'air libre. Les matériaux ainsi obtenus sont appelés matériaux calcinés.

I.3.10. Facteurs influençant l'élaboration des aluminophosphates

Lors de l'élaboration des aluminophosphates, nombreux sont les facteurs qui influent sur la nature, la structure, l'homogénéité texturale et la composition, notamment sur tout le volume du réseau cristallin. Ces facteurs se résument en :

- la nature et la quantité des réactifs ;
- le pH du milieu réactionnel ;
- la température et la durée de cristallisation ;
- l'agent minéralisateur ;
- le structurant organique.

I.3.10. 1. Nature des réactifs et composition du mélange

La synthèse des aluminophosphates et dérivés se fait en présence de sources appropriées d'aluminium et de phosphore. Les atomes d'aluminium sont en coordination octaédrique. L'ajout d'acide phosphorique mène à une dépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium donnant ainsi naissance à des espèces d'aluminium à environnement tétraédriques.

La présence d'agent structurant a pour rôle de conserver cette coordination tétraédrique jusqu'à cristallisation totale, pour donner la structure microporeuse désirée [97]. Les différentes source d'un même élément ne réagissent pas de la même manière vis-à-vis du milieu réactionnel (solubilisation plus ou moins rapide) et peuvent, donc, conduire à des différences au niveau des phases obtenues et/ou de la taille des cristaux [98]. La composition du mélange est un paramètre crucial qui détermine souvent le type de matériau synthétisé ainsi que sa pureté. En effet, certaines topologies ne peuvent, être obtenues que dans un domaine restreint de rapport des atomes de la charpente.

I.3.10. 2. pH du milieu réactionnel

Généralement, le pH initial du gel réactionnel est faiblement acide, ce qui facilite l'incorporation du silicium ou du métal dans la charpente aluminophosphate et inhibe sa précipitation sous forme d'hydroxyde. Le pH augmente au cours de l'étape de cristallisation en raison de la consommation d'acide phosphorique et libération du structurant organique. En fin de réaction, le pH se situe autour de 7,5 voire plus [91].

Les travaux de recherche menés dans le cadre de l'étude de l'effet du pH sur la synthèse des aluminophosphates et dérivés ont montré que [91, 99] :

- l'augmentation du pH du gel favorise la stabilité des aluminophosphates ;
- la formation des alumiophosphates denses est favorisée à $\text{pH} < 3$;
- la compétition entre deux structures différentes, susceptibles de se former, peut être orientée par la valeur du pH. Dans un gel réactionnel contenant la triéthylamine, une

compétition de cristallisation de CHA et AFI est connue ; l'augmentation du pH favorise la formation de CHA par rapport à AFI;

- le pH est fonction de nombreux paramètres tels que la réactivité d' Al_2O_3 , le rapport P_2O_5 /structurant organique et la présence d'agent mobilisateur ;
- la taille et la morphologie des cristaux changent en fonction du pH.

I.3.10. 3. Température et durée e cristallisation

Il s'agit de deux paramètres étroitement liés. En effet, la température détermine la vitesse de cristallisation, donc la durée de synthèse doit, être, souvent adaptée en conséquence.

Le domaine optimal de température de synthèse des aluminophosphates est compris entre 100 et 200°C. Pour des températures inférieures à 100°C, les phases obtenues sont de type $(\text{AlPO}_4, n \text{H}_2\text{O})$, alors que des phases denses sont obtenues à des températures dépassant les 200°C. La pureté des matériaux obtenus peut, également, être liée à la température et durée de synthèse. En effet, une durée de cristallisation trop courte, associée à une basse température peut entraîner une transformation partielle des gels réactionnels et conduit ainsi à l'apparition d'une phase en partie amorphe. Une durée de synthèse trop longue favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables, non désirées [100].

La durée optimale de chauffage varie selon le type de matériau à élaborer. Elle est, généralement, comprise entre quelques heures et 10 jours. Cette durée pourrait être réduite à 5- 20 min, dans le cas d'une élaboration sous micro-ondes [101].

I.3.10. 4. Agents minéralisateurs

L'agent minéralisateur est l'espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide non organisée. Le principal rôle du minéralisateur est d'augmenter la concentration d'espèces solubles, d'où sursaturation de la solution.

Les agents minéralisateurs utilisés en synthèse des matériaux sont les ions hydroxydes (OH^-) et fluorures (F^-) qui est utilisés dans notre cas d'étude. L'ion fluorure a été employé pour la première fois par Flanigen en 1978 [102]. Cependant, la mise au point de la méthode "fluorure" et sa généralisation est à mettre au crédit de Guth [103].

L'ajout d'ions fluorures sous forme d'acide fluorhydrique (HF) entraîne une diminution de pH des milieux réactionnels [$5 < \text{pH} < 9$], alors qu'en présence d'hydroxydes, nous avons : [$9 < \text{pH} < 12$].

Un autre avantage de la méthode fluorure est d'autoriser, en raison du faible pH, l'introduction dans le milieu de synthèse de structurants organiques pas stables en milieu basique.

La présence éventuelle d'acide fluorhydrique dans le mélange réactionnel modifie la solubilisation de la phase solide du gel. Celui-ci permet la synthèse de nouvelles structures de matériaux à l'état pur.

L'ion fluorure possède, également, un effet structurant sur les unités de construction de nombreux matériaux. En effet, les ions fluorures se retrouvent occlus à l'intérieur de ces unités, jouant ainsi un rôle stabilisateur de ces dernières [104].

I.3.10. 5. Structurants

Les "agents structurants" sont des espèces chimiques autour desquelles s'édifie la charpente aluminophosphate, et qui sont, donc, à l'origine de la porosité de ces matériaux. Ces agents peuvent être de nature minérale ou organique.

Les premières synthèses de zéolithes ont été réalisées en présence de cations minéraux (alcalins, alcalino-terreux) appelés structurants de première génération [105]. C'est en 1981 que Barrer [106] a effectué pour la première fois la synthèse hydrothermale de zéolithes à rapport Si/Al élevé, en présence de structurants de deuxième génération.

Les structurants de troisième génération (amines organiques) ont été utilisés pour la première fois par Wilson et al.,(1982), dans la synthèse des aluminophosphates et dérivés [107].

Après synthèse, l'agent structurant se trouve occlus dans la porosité qui se libère après élimination par calcination (pour les agents structurants de nature organique).

Les cations alcalins ou alcalino-terreux restent, par ailleurs, dans les pores de la charpente zéolithique et agissent, souvent, comme cations de compensation de la charge négative de la charpente minérale.

Toutefois, il existe des différences quant à la contribution de la molécule organique à l'édification de la charpente minérale. Davis et Lobo [108] ont, ainsi, mis en évidence plusieurs comportements et classent ces molécules en trois catégories : les Template, les agents structurants et les « pore-filling ».

- **Templates**

Les Templates sont les espèces organiques qui conduisent la charpente zéolithique à adopter des configurations géométriques spécifiques à la molécule.

- **Agents structurants**

Les agents structurants sont des molécules qui conduisent à un type de zéolithe chacune, et qui sont, donc, spécifiques à cette topologie.

- **Pore-filling**

Cette catégorie répertorie toutes les espèces qui ne font que remplir la porosité (pore-filling), et qui ne sont, donc, pas spécifiques à une topologie.

Références bibliographiques

- [1] Agence Internationale de l'Energie Atomique, « Handling and processing of radioactive waste from nuclear applications », AIEA, Vienne, 2001.
- [2] Agence Internationale de l'Energie Atomique, « Gestion des déchets radioactifs », AIEA, Vienne, 1994.
- [3] Agence Internationale de l'Energie Atomique, « Gestion des déchets radioactifs avant stockage définitif », AIEA, Vienne, 2009.
- [4] F. Aydin, M. Soylak, *Talanta*, 72 (2007) 187–192.
- [5] N. Bayou, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, *C. R. Chimie*, 13 (2010) 1370–1376.
- [6] D. James, G. Venkateswaran, T.P. Rao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 119 (2009) 165–170.
- [7] P. Ilaiyaraja, A.K.S. Deb, K. Sivasubramanian, D. Ponraju, B. Venkatraman, *J. Hazard. Mater.*, 250 (2013) 155–166.
- [8] R. Akkaya, *J. Environ. Radioact.*, 120 (2013) 58–63.
- [9] A.T. Rodriguez, A.L. Velasco, J.A. Field, R.S. Alvarez, *Water. Res.*, 44 (2010) 2153–2162.
- [10] A. Rahmati, A. Ghaemi, M. Samadfam, *Annal. Nucl. Energy*, 39 (2012) 42–48.
- [11] T.S. Anirudhan, S. Rijith, *J. Environ. Radioact.*, 106 (2012) 8–19.
- [12] F. Houhoune, D. Nibou, S. Amokrane, M. Barkat, *Desalin. Water. Treat.*, 51 (2013) 5583–5591.
- [13] Agence Internationale de l'Energie Atomique, « Development of specifications for radioactive waste packages », AIEA, Vienne, 2006.
- [14] K. Raj, *Nucl. Eng. Des.*, 236 (2006) 914–930.
- [15] S. Khemeissia, « Synthèse et caractérisation de matériaux de type zéolithes et leurs applications dans le traitement des déchets radioactifs », Thèse de Doctorat, USTHB, Algérie, 2008.
- [16] Agence Internationale de l'Energie Atomique, « Classification of Radioactive Waste », AIEA, Vienne, 2008.
- [17] E. Stalder, A. Blanc, M. Haldimann, V. Dudler, *Chemosphere*, 86 (2012) 672–679.
- [18] P. Berard, B. Quesne, B. Auriol, J. Chalabreysse, *Radiat. Prot. Dosimetry*, 53 (1994) 269–272.

- [19] Y. Tabata, Y. Ito, S. Tagawa, CRC Handbook of radiation chemistry, CRC Press, Boston, USA, 1991.
- [20] V. Pacary, « Etude des procédés de décontaminations des effluents liquides radioactifs par co-précipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés », Thèse de Doctorat, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, France, 2008.
- [21] Agence Internationale de l'Energie Atomique, « Radioactive Waste Management Glossary », AIEA, Vienne, 2003.
- [22] V. Efremenkov, « Généralités sur l'origine et le traitement des diverses sortes de déchets de faible et moyenne activité », AIEA, Vienne, 1989.
- [23] E. Gasnier, « Etude structurale et propriétés de verres per alumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs », Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 2013.
- [24] Agence Internationale de l'Energie Atomique, « Design and operation of high level waste vitrification and storage facilities », AIEA, Vienne, 1992.
- [25] Agence International de l'Energie Atomique, « Stockage définitif des déchets radioactifs», AIEA, Vienne, 2011.
- [26] R. Han, W. Zou, Y. Wang, L. Zhu, J. Environ. Radioact., 93 (2007) 127–143.
- [27] M. Mezaguer, N.E. Kamel, H. Lounici, K. Ziane, J. Radioal. Nucl. Chem., 295 (2013) 393–403.
- [28] S. Chegrouche, A. Mellah, M. Barkat, Desalination, 235 (2009) 306–318.
- [29] D. Hirtcu, D. Humelnicu, G. Dodi, M.L. Popa, Carbohyd. Polym., 87 (2012) 1185–1191.
- [30] N. Gherbi, « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels», Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2008.
- [31] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, « Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications » Second edition, Elsevier, France, 2014.
- [32] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) 1361–1403.
- [33] D. Li, S. Egodawatte, D.I. Kaplan, S.C. Larsen, S.M. Serkiz, J. Hazard. Mater., 317 (2016) 494–502.
- [34] D. Nibou, S. Khemaissia, S. Amokrane, M. Barkat, S. Chegrouche, A. Mellah, Chem. Eng. J., 172 (2011) 296–305.
- [35] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, Appl. Geochem., 22 (2007) 249–275.
- [36] M. Barkat, A. Mellah, S. Chegrouche, Chem. Eng. Process, 48 (2009) 38–47.

- [37] A. Hamouche, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara, Boumerdès, Algérie, 2012.
- [38] M.J. Temkin, V. Pyzhev, *Acta. Physiochem.*, 12 (1940) 217–225.
- [39] A.H. Chen, S.C. Liu, C.Y. Chen, *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 184–191.
- [40] F.Al Mardini, « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux, Effet compétiteur des matières organiques naturelles », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2008.
- [41] L. Tan, Q. Liu, X. Jing, D. Song, J. Liu, D. Song, S. Hu, L. Liu, J. Wang, *Chem. Eng. J.*, 273 (2015) 307–315.
- [42] M. Barkat, D. Nibou, S. Amokrane, S. Chegrouche, A. Mellah, *C. R. Chimie*, 18 (2015) 261–269.
- [43] Y.S. Ho, D.A.J. Wase, C.F. Forster, *Environ. Technol.*, 17(1996) 71–77.
- [44] G. McKay, *Adsorption*, 4 (1998) 361–372.
- [45] D. Cook, G. Newcombe, P. Sztajn bok, *Water Res.*, 35 (2001) 1325–1333.
- [46] R.S ubha, C. Namasivayam, *J. Environ. Eng. Manag.*, 18 (2008) 275–280
- [47] Y.S. Ho, A.E. Ofomaja, *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 1796–1802.
- [48] K.V. Kumar, *J. Hazard. Mater.*, 142 (2007) 564–567.
- [49] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. Sanitary, Amer. Soc. Chem. Eng.*, 89 (1963) 31–59.
- [50] M.K. Sureshkumar, D. Das, M.B. Mallia, P.C. Gupta, *J. Hazard. Mater.*, 18 (2010) 65–72.
- [51] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007) 381–394.
- [52] N. Ouazene. « Elaboration et caractérisation de matériaux, Précurseurs Naturels pour le traitement des effluents: Déchets de bois pour le traitement des effluents colorées », Thèse de Doctorat, USTHB, Algérie, 2013.
- [53] H. Zheng, Y.Wang, Y. Zheng, H. Zhang, S. Liang, M. Long, *Chem. Eng. J.*, 143 (2008) 117–123.
- [54] H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu, *J. Hazard. Mater.*, 167 (2009) 141–147.
- [55] H.R. Shakur, Kh. Rezaee Ebrahim. Saraee, M.R. Abdi, G. Azimi, *Appl. Radiat. Isotopes*, 118 (2016) 43–55.
- [56] J. Fasihi, S.A. Alahyari, M. Shamsipur, H. Sharghi, A. Charkhi, *React. Funct. Polymers*, 71 (2011) 803–808.
- [57] E. Kam, B. Tasdelen, A.E. Osmanlioglu, *Radiat. Phys. Chem.*, 81 (2012) 618–621.

- [58] D. Schleuter, A. Günther, S. Paasch, H. Ehrlich, Z. Kljajić, T. Hanke, G. Bernhard, E. Brunner, *Carbohydr. Polym.*, 92 (2013) 712–718.
- [59] P. Ilaiyaraja, A.K.S. Deb, K. Sivasubramanian, D. Ponraju, B. Venkatraman, *J. Hazard. Mater.*, 250 (2013) 155–166.
- [60] S. Chabalala, E.M.N. Chirwa, *Miner. Eng.*, 23 (2010) 526–531.
- [61] M. Martins, M.L. Faleiro, A.M. Rosa da Costa, S. Chaves, R. Tenreiro, A.P. Matos, M.C. Costa, *J. Hazard. Mater.*, 184 (2010) 89–96.
- [62] H. Parab, S. Joshi, N. Shenoy, R. Verma, A. Lali, M. Sudersanan, *Bioresour. Technol.*, 96 (2005) 1241–1248.
- [63] A. Kilislioglu, *Appl. Radiat. Isotopes*, 58 (2003) 713–717.
- [64] A. Rahmati, A. Ghaemi, M. Samadfam, *Ann. Nucl. Energy*, 39 (2012) 42–48.
- [65] R. Donat, *J. Chem. Thermodyn.*, 41 (2009) 829–835.
- [66] S. Korichi, A. Bensmaili, *J. Hazard. Mater.*, 169 (2009) 780–793.
- [67] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 296 (2006) 434–441.
- [68] R. Han, W. Zou, Y. Wang, L. Zhu, *J. Environ. Radioactivity*, 93 (2007) 127–143.
- [69] L.M. Camacho, S. Deng, R. R. Parra, *J. Hazard. Mater.*, 175 (2010) 393–398.
- [70] A. Krestou, A. Xenidis, D. Papias, *Miner. Eng.*, 16 (2003) 1363–1370.
- [71] S. Menacer, A. Lounis, B. Guedioura, N. Bayou, *Desalin Water. Treat.*, 57 (2016) 1618–16195
- [72] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, « Les zéolithes, un nano monde au service de la catalyse », EDP Sciences, France, 2006.
- [73] K. Tawbi « Synthèse de métallophosphates microstructurés obtenus par génération in situ de l'agent structurant », Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, France, 2012.
- [74] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Ed, CRC Press, Boca Raton, 1990.
- [75] S.T. Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4, 310,440 (1982) 440.
- [76] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 13–27.
- [77] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Pure. Appl. Chem.*, 58 (1986) 1351–1358.
- [78] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson: « Atlas of Zeolite Framework Types » Edition, Elsevier Science, Amsterdam, 2001.
- [79] W. Fan, R. Li, T. Dou, T. Tatsumi, B.M. Weckhuysen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84 (2005) 116–126.
- [80] H. Maekawa, S.K. Saha, S.A.R. Mulla, S.B. Waghmod, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 263 (2007) 238–246.

- [81] W. Fan, B. Fan, M. Song, T.Chen, R. Li, T. Dou, T.Tatsumi, B.M. Weckhuysen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 94 (2006) 348–357.
- [82] H.V. Heyden, S. Mintova, T. Bein, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 514–518.
- [83] A. Tuel, S. Caldarelli, A. Menden, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, *J. Phys. Chem. B.*, 104 (2000) 5697–5705.
- [84] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T. R Cannan, E.M. Flanigen, *Am. Chem. Soc.*, 218 (1983) 79–106.
- [85] J.M. Bennett, J.P. Cohen, E.M. Flanigen, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Am. Chem. Soc.*, 218 (1983) 109–118.
- [86] Y. Murakami, A. Lijima, J.W. Ward, « New developments in zeolite science and technology », *Proceedings of 7 th IZC*. Elsevier, Kodansha Ltd, Tokyo, 1986.
- [87] J.W. Richardson, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Acta. Cryst.*, B 44 (1988) 367–373.
- [88] J.M. Bennett, J.W. Richardson, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Zeolites*, 7 (1987) 160–162.
- [89] L. Pauling, « The nature of the chemical bond », *Cornell university Press*, New York 3rd edition, 1960.
- [90] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37(1988) 13–27.
- [91] H. Ettayeb Hentit, « élaboration et caractérisation des solides microporeux de types $\text{MeAPO}_4\text{-5}$ et $\text{MeAPO}_4\text{-11}$ (Me :Fe, Co et Sn) », Thèse de Doctorat, Université Mostaganem, Algérie, 2008.
- [92] A. Azouz, « Physico-chimie des tamis moléculaire », Ed OPU, Algérie, 1994.
- [93] A. Bhaumik, S. Imagaki; *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 691–696.
- [94] H. Hentit, K. Bachari, M.S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J.C. Jumas, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 275 (2007) 158–166.
- [95] C. Kannan, K. Muthuraja, M.R. Devi, *J. Hazard. Mater.*, 20 (2013) 244–245.
- [96] B. Xu, C. Zhao, Z. Yan, *J. Nat. Gas. Chem.*, 14 (2005) 65–76.
- [97] B.L. Newalkar, B.V. Kamath, R.V. Jasra, S.G.T. Bhat, *Zeolites*, 18 (1997) 286–290.
- [98] K.E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites* 13 (1993) 645–653.
- [99] K. Simmance, « The Design and Understanding of the Mechanism of Formation of Nanoporous Catalytic Materials », Thèse de Doctorat, University College London, UCL, 2011.
- [100] R.J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc.*, 19 (1998) 3133–3148.
- [101] S. Pai, B.L. Newalkar, N.V. Chaudary, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96 (2006) 135–140.

- [102] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, *Nature*, 271(1978) 512–516.
- [103] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Proceedings of the 7th Int. Zeol. Conf*, Tokyo, 1986.
- [104] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S.J. Teat, *Angew. Chem. Int. Ed*, 4 (2003) 1156–1159.
- [105] B M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites*, 3 (1983) 282–291.
- [106] R.M. Barrer, *Zeolites*, 1 (1981) 130–140.
- [107] S.T. Wilson, B.M. Lok, C. A., Messina, T. R .Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1146–1147.
- [108] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 756–768.

Partie
Expérimentale

CHAPITRE II

ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX AEL ET AFI

Chapitre II

Elaboration et caractérisation des matériaux AEL et AFI

La synthèse des deux structures de chacun des matériaux aluminophosphates (AEL) et silico-aluminophosphates (AFI) notés respectivement : $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 a été effectuée par voie hydrothermale. Les matériaux ainsi synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et analyse texturale par BET. La fluorescence X a été utilisée également pour la détermination de la composition chimique des matériaux élaborés. Par ailleurs, leur caractère ionique a été déterminé par la méthode de point de charge nulle.

II.1. Synthèse des aluminophosphates étudiées

II.1.1. Réactifs inorganiques

Les réactifs inorganiques utilisés dans la synthèse hydrothermale des aluminophosphates de type AEL et AFI sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

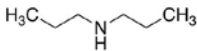
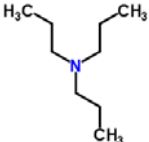
Tableau II.1 : Réactifs inorganiques utilisés dans la synthèse

Elément	Source de l'élément	Pureté (%)	Fournisseur
Aluminium	Catapal B	69	Vista
Phosphore	Acide ortho-phosphorique	85	Merck
Silicium	Aérosil 200	100	Degussa
Fluor	Acide fluorhydrique	48	Fluka
L'eau	L'eau bi-distillée	-	-

II.1.2. Réactifs organiques

Les structurants organiques utilisés dans ce travail sont la tripropylamine TPA utilisée pour l'obtention des phases AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5) et la dipropylamine DPA pour l'obtention des phases AEL ($\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11) [1]. Ces espèces sont regroupées dans le Tableau II. 2.

Tableau II.2 : Structurants organiques utilisés dans la synthèse

Structurant organique	Représentation schématique	Pureté (%)	Fournisseur
Dipropylamine (Structurant AEL)		99	Fluka
Tripropylamine (Structurant AFI)		99	Fluka

II.1.3. Procédure de synthèse

Les aluminophosphates et silico-aluminophosphates sont obtenus par traitement hydrothermal dans des réacteurs en téflon placés à l'intérieur d'autoclaves en acier inoxydable (résistant à la pression), garnis d'une chemise en téflon (PTFE) assurant une résistance à l'agression des réactifs chimiques (Figure II.1).

Les autoclaves utilisés ont été conçus et réalisés au Centre de Recherche Nucléaire de Draria (Atelier de mécanique).

Ces réacteur ont une capacité de 130 mL et ne doivent être remplis au maximum qu'aux 2/3 afin d'éviter toute surpression due à la dilatation de la solution [2, 3]. Après remplissage, les réacteurs sont fermés hermétiquement et placés dans un four préchauffé à la température finale de réaction pendant un temps déterminé. Les réacteurs sont ensuite sortis du four et refroidis sous un filet d'eau froide pour arrêter la réaction.

Par la suite, les chemises en téflon sont nettoyées et trempées dans une solution d'acide fluorhydrique (48%) pendant 24 heures puis rincées abondamment avec de l'eau distillée.

Cette procédure a pour but d'éliminer toute contamination de la surface de l'autoclave en téflon, susceptible de favoriser une nucléation trop importante entraînant une croissance de cristaux au cours d'une synthèse ultérieure [4].



Figure II.1 : Autoclaves utilisés dans la synthèse des aluminophosphates

II.1.4. Procédure d'élaboration des aluminophosphates et silico-aluminophosphates

Les aluminophosphates et silico-aluminophosphate des deux différentes familles (AEL et AFI) ont été préparés selon un procédé hydrothermal. Le mélange réactionnel est obtenu en mettant en contact les différentes sources d'éléments nécessaires à la formation de la structure recherchée. Après homogénéisation, le mélange réactionnel contenu dans un pot en téflon est placé dans un autoclave en acier inoxydable. La cristallisation a, alors, lieu à 200°C, pendant une durée variant de 24 et 48 h. La réaction est arrêtée par un jet d'eau froide. Les poudres

obtenues après chaque synthèse sont lavées, filtrées puis séchées à l'étuve à 80°C pendant 24 h. A l'issue de cette étape, les poudres sont appelées issues de synthèse.

La calcination intervient en fin de chaîne de traitement ; elle consiste à porter les échantillons à 200°C, pendant 2 h, puis à 550°C, durant 4 h, et cela à une vitesse de chauffe de 10°C/min. Ce traitement thermique assure le retrait de l'agent structurant et des molécules d'eau incorporées dans la charpente. Ce traitement permet d'obtenir des composés déshydratés, se réhydratant à température ambiante et à l'air libre. Les poudres ainsi obtenues sont appelées poudres calcinées.

II.1.5. Conditions et schéma de synthèse

Le procédé d'élaboration des aluminophosphates est inspiré des travaux de Wilson et Messina [5-7]. La composition molaire de départ ainsi que les conditions de synthèse des matériaux sont reportées dans le Tableau II.3.

La quantité totale de réactifs de départ (gel) doit occuper les 2/3 de la capacité totale du réacteur de synthèse [2]. Ce facteur est lié à la quantité de réactifs et à la capacité du réacteur appelée "fraction engagée" (f_e). Par conséquent, la composition pondérale est donc calculée en fonction de f_e .

Tableau II.3 : Conditions de synthèse des aluminophosphates et silico-aluminophosphates

Matériaux	Al₂O₃	P₂O₅	R	HF	Si	H₂O	pH_i	pH_f	Temps (h)	T (°C)	f_e
AlPO₄-11	1	1	1,4	1	-	50	3,2	6,40	48	200	0,05
SAPO-11	0,8	1	1,4	1	0,2	50	3,0	5,33	48	200	0,05
AlPO₄-5	1	1	1,4	1	-	50	3,75	6,50	24	200	0,05
SAPO-5	0,8	1	1,4	1	0,2	50	3,08	6,30	24	200	0,05

Le procédé de synthèse de ces matériaux est schématisé sur les **Figure II.2** et **II.3** respectivement.

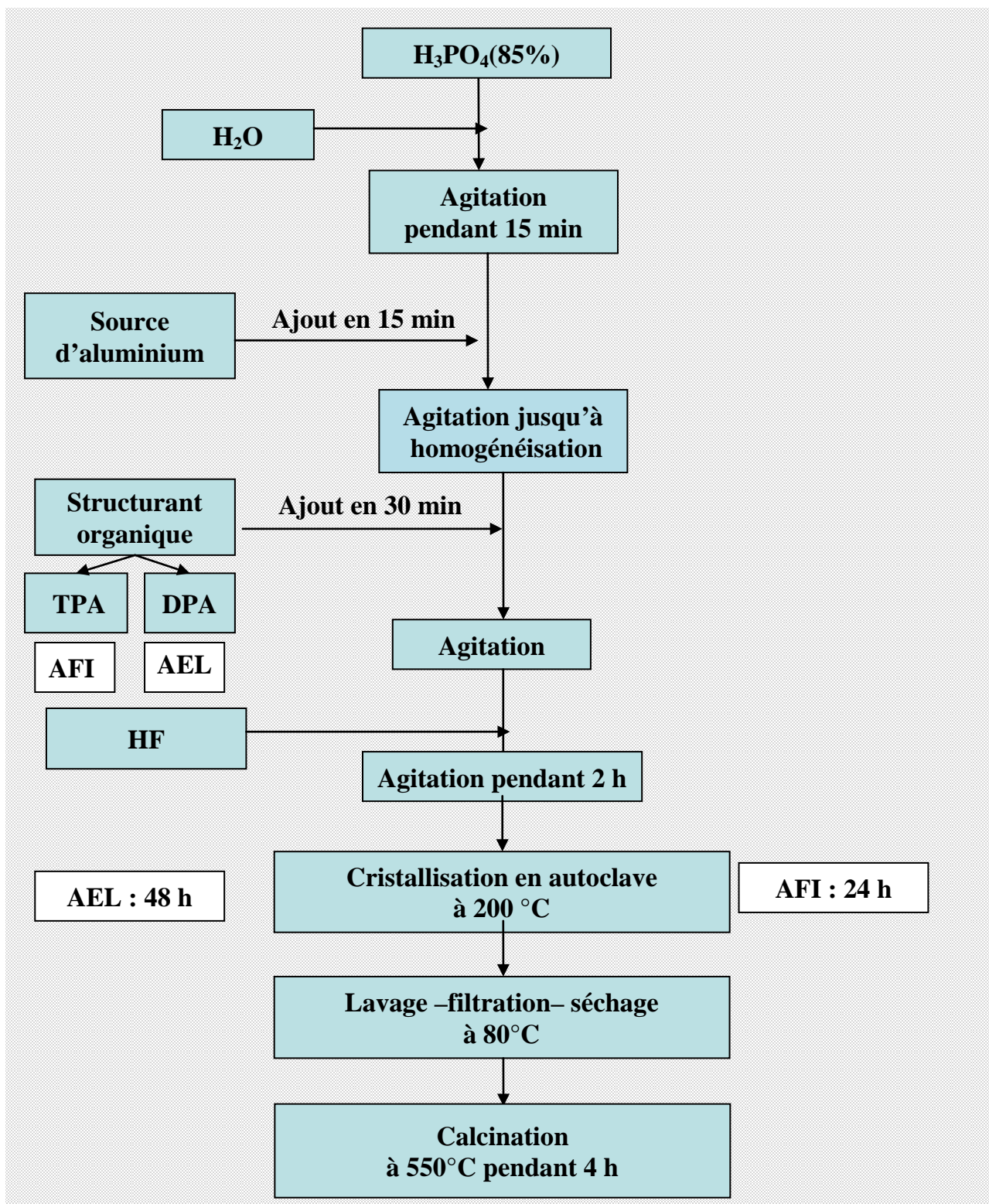


Figure II. 2 : Schéma de synthèse des matériaux aluminophosphates

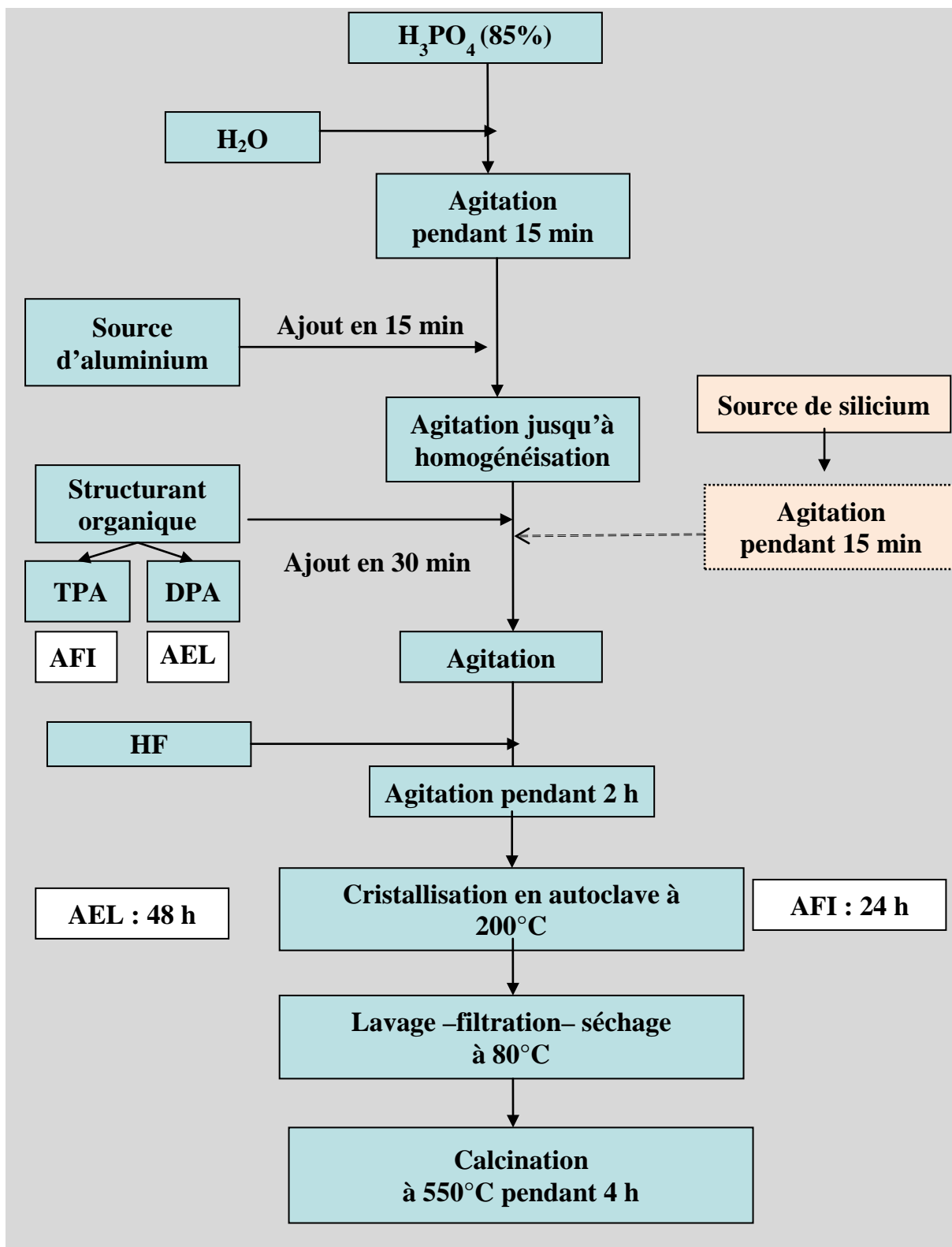


Figure II.3 : Schéma de synthèse des matériaux silico-aluminophosphates

II.1.6. Calcination des échantillons

La calcination est une étape primordiale avant chaque analyse des produits de synthèse. En effet, cette étape permet de libérer la porosité occupée par les agents structurants organiques. Cette calcination est réalisée dans un four, en mettant la poudre du matériau brut de synthèse au fond d'un creuset en porcelaine. La Figure II.4 présente le thermogramme du processus dont les étapes sont portées ci-dessous :

- montée en température jusqu'à 200°C, pendant 2 h, et cela, à une vitesse de 10 °C/min.
- palier à 200°C, pendant 1 à 2 h,
- nouvelle montée à 550°C, pendant 4 h,
- palier à 550°C, pendant 1 à 2 h.

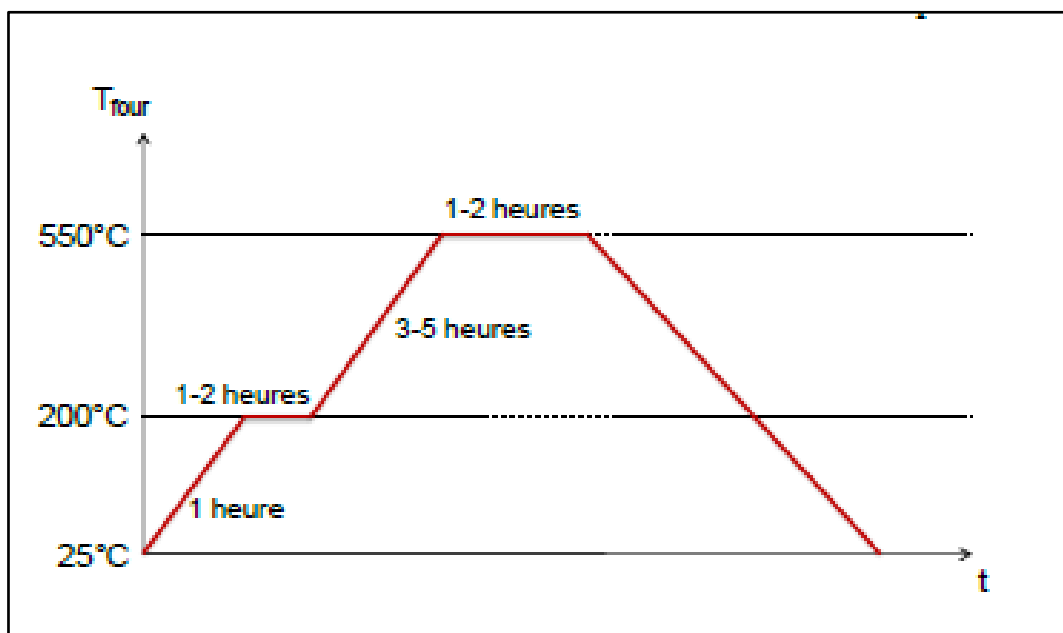


Figure II.4 : Profil type de température utilisé lors d'une calcination [8]

Ce traitement thermique assure le retrait de l'agent structurant et des molécules d'eau incorporées dans la charpente. Après calcination, les poudres blanches issues de synthèse, deviennent des poudres écruées déshydratées, se réhydratant à température ambiante et à l'air libre ; nous obtenons, alors, des adsorbants calcinés prêts à la caractérisation.

II.2. Caractérisation des matériaux élaborés

II.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les propriétés structurales des matériaux élaborés ont été examinées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes RX sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips X'PERT SW utilisant la radiation monochromatique de cuivre CuK_α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 5 et 40° , avec un pas de $0,02$. Les diffractogrammes obtenus sont comparés à ceux de la base de données du fichier ICDD (International Center of Diffraction Data).

Les diffractogrammes RX des structures $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11 , $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 sont rapportés par les Figures II.5 et II.6.

Dans le cas des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO11 , les résultats d'analyse DRX révèlent des phases cristallines identiques à celles d'une structure AEL de référence, citée dans la littérature [9]. Les pics caractéristiques de la structure AEL sont indexés sur les diffractogrammes des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-11 . Il s'agit des pics de diffraction situés aux valeurs 2θ de $8,14$; $9,49$; $13,28$; $15,7$; $20,54$; $20,98$; $22,20$; $22,60$; $23,20$; $24,78$; $26,34$; $26,66$; $28,49$; $28,68$; $31,47$; $33,027$; $34,33$; $37,60$ et $37,93$.

Dans le cas des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 , nous avons observé l'apparition des pics caractéristiques de la structure AFI. Ils sont enregistrés à 2θ de $7,45$; $12,91$; $14,92$; $19,78$; $21,00$; $22,42$; $24,78$; $26,01$; $29,05$; $30,13$; $33,71$; $34,63$; $37,08$; $37,75$ et $47,88$ correspondant aux indices de Miller (hkl) suivants : (100), (110), (200), (210), (002), (211), (112), (220), (311), (400), (222), (410), (402) et (213), qui sont en accord avec ceux cités dans la littérature [9-11].

La comparaison des diffractogrammes obtenus pour les structures AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5) et AEL ($\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-11) avec ceux de la littérature montre que :

- Les pics caractéristiques d'une structure AEL sont bien présents pour l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et le SAPO11 ;
- Les pics caractéristiques d'une structure AFI sont bien présents, également, pour l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et le SAPO-5 ;
- Les phases $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5 , $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-11 sont d'une grande pureté, d'où l'efficacité du protocole de synthèse hydrothermale adopté ;
- Le milieu fluoré permet l'obtention de phases très pures.

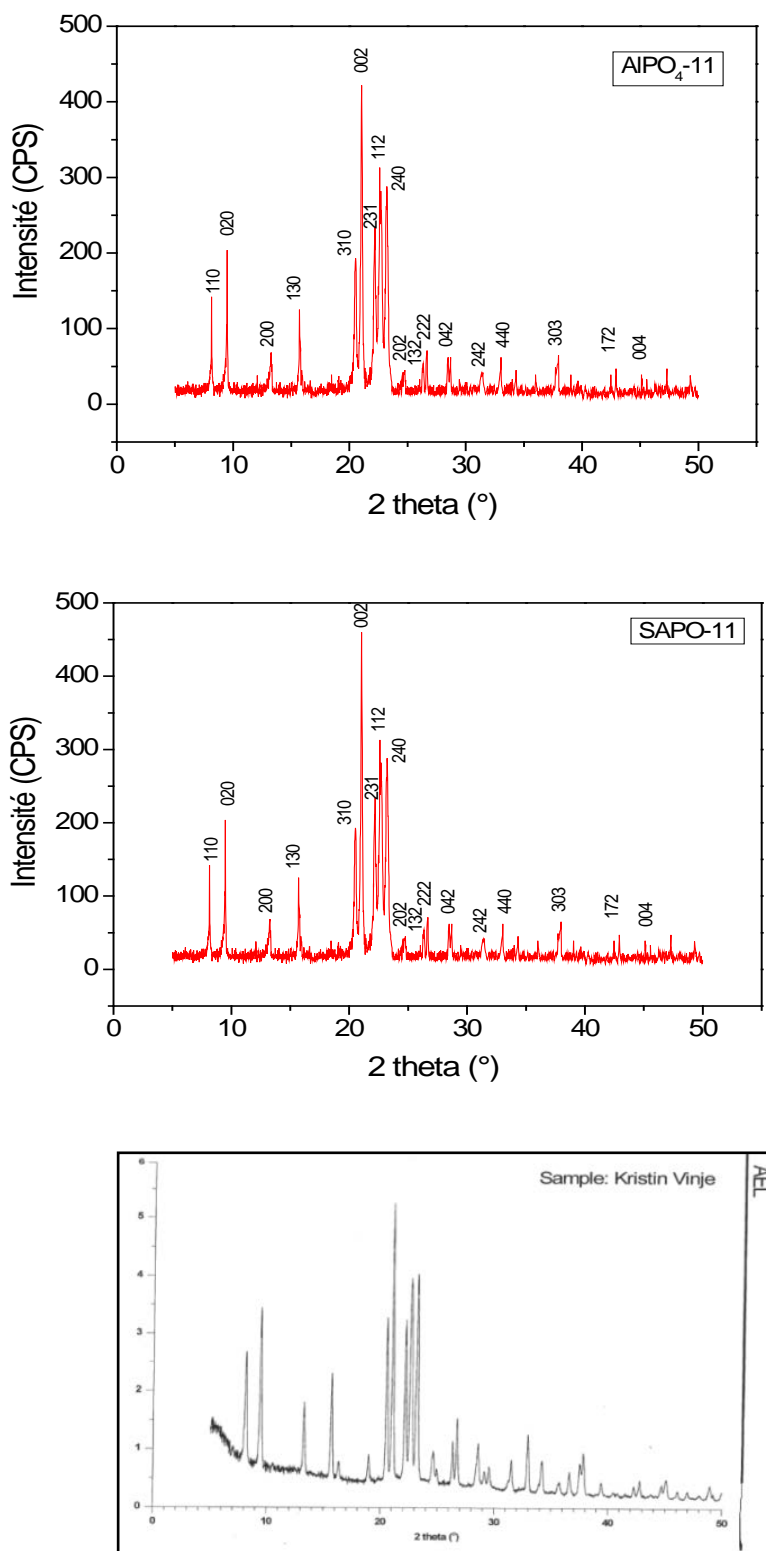


Figure II.5 : Diffractogrammes RX des matériaux AEL calcinés et de l'AEL de référence [9].

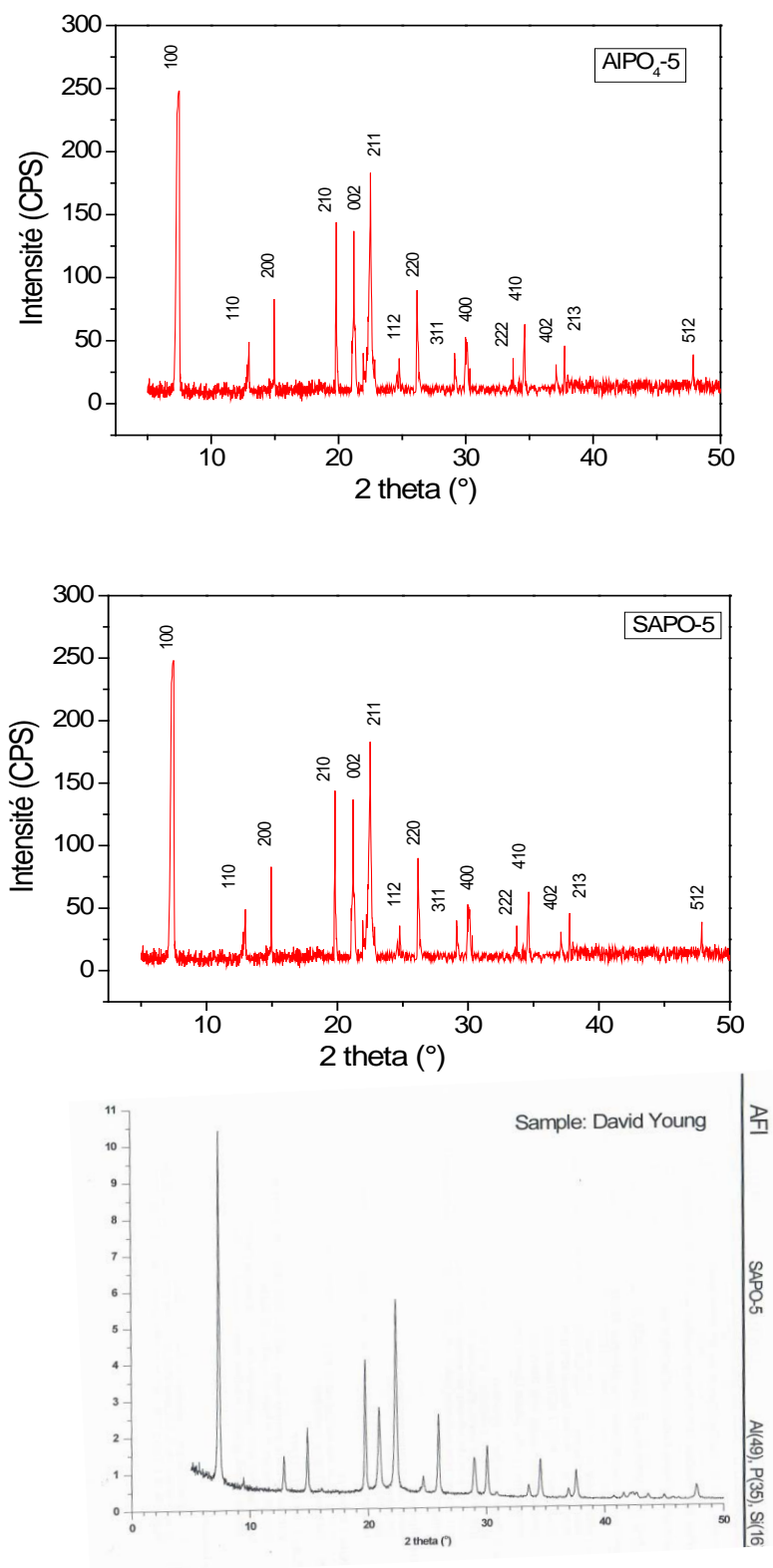


Figure II.6 : Diffractogrammes RX des matériaux AFI calcinés et de l'AFI de référence [9]

II.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB

La caractérisation morphologique des matériaux élaborés a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB-EDX). Ce microscope est couplé à un système de microanalyse X fonctionnant en dispersion d'énergie, ce qui permet l'analyse chimique des matériaux.

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases ainsi que l'homogénéité des préparations étudiées. La Figure II.7 (a, b, c, d) regroupe, respectivement, les micrographies obtenues par microscopie électronique pour : $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11 , $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 .

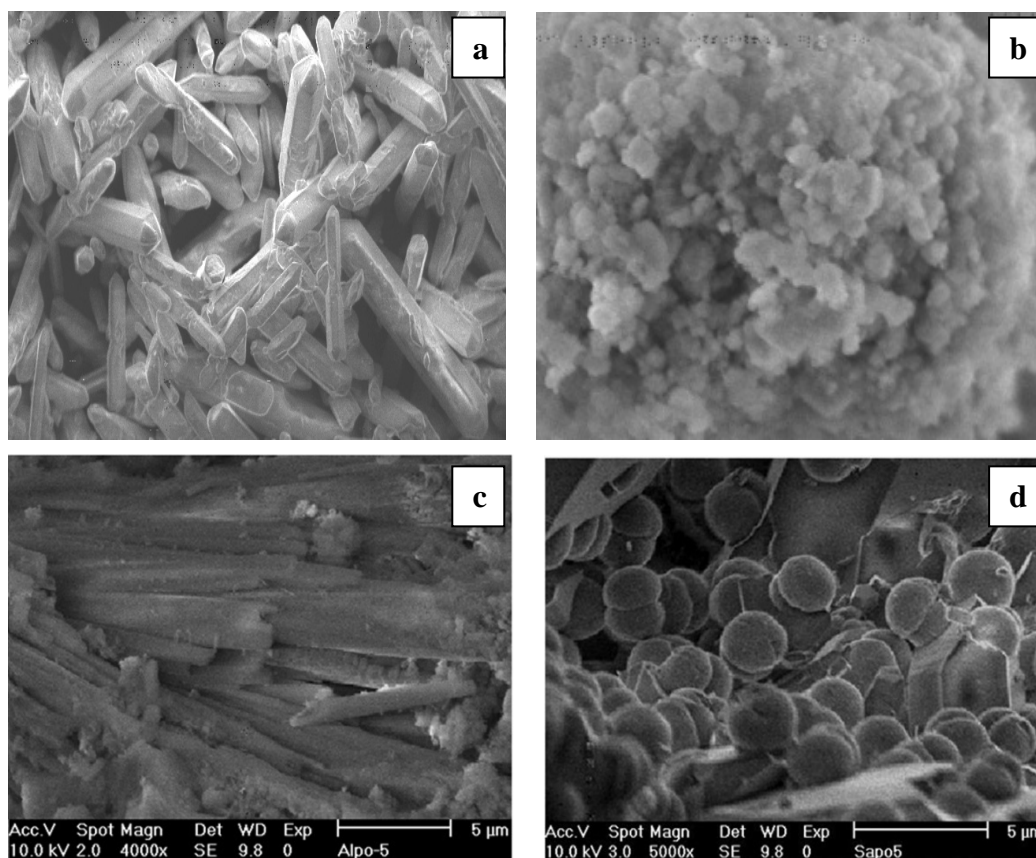


Figure II.7 : Images MEB des matériaux élaborés
(a : $\text{AlPO}_4\text{-11}$, b : SAPO-11 , c : $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et d : SAPO-5)

Sur l'image MEB de l'adsorbant $\text{AlPO}_4\text{-11}$, on remarque la présence de bâtonnets hexagonaux, alors que l'observation au MEB du SAPO-11 met en évidence l'agglomération de particules sphériques. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [12, 13].

La morphologie cristalline d'AlPO₄-5 illustre la présence de lamelles sous forme d'aiguilles. Cette morphologie a été observée par S.H. Jung [14], qui a étudié l'effet de différents milieux acides (acide nitrique, sulfurique, acétique et fluorhydrique) sur la synthèse d'AlPO₄-5.

La morphologie de ce dernier change en fonction de l'acide utilisé et la forme d'aiguilles a été observé par S.H. Jung [14], pour l'AlPO₄-5 synthétisé en milieu fluoré ; ce qui est en accord avec notre résultat.

L'insertion du silicium dans la charpente aluminophosphate pour l'obtention de SAPO-5 modifie la morphologie du matériau, et se présente sous forme de grains sphériques. Des micrographies similaires ont été observées par Z. Qiang et L.G. Horrtigüela [15, 16].

L'analyse EDX (Figure II.8) a permis de doser les éléments présents dans une surface restreinte du matériau et a révélé la présence d'éléments constituant le matériau (aluminium, phosphore pour AlPO₄-5 et AlPO₄-11 et le silicium, qui a été bien inséré dans la charpente aluminophosphates pour obtenir le SAPO-11 et SAPO-5).

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage permettent de déduire que :

- les matériaux synthétisés présentent une bonne cristallinité et aucune trace de phase amorphe ou de gel n'est détectée ;
- l'insertion de silicium dans les structures AlPO₄-5 et AlPO₄-11 modifie leurs morphologie cristalline ;
- pour les structures SAPO-5 et SAPO-11, l'analyse EDX, effectuée sur une partie de ces phases, montre que le silicium a bien été inséré dans la charpente aluminophosphate.

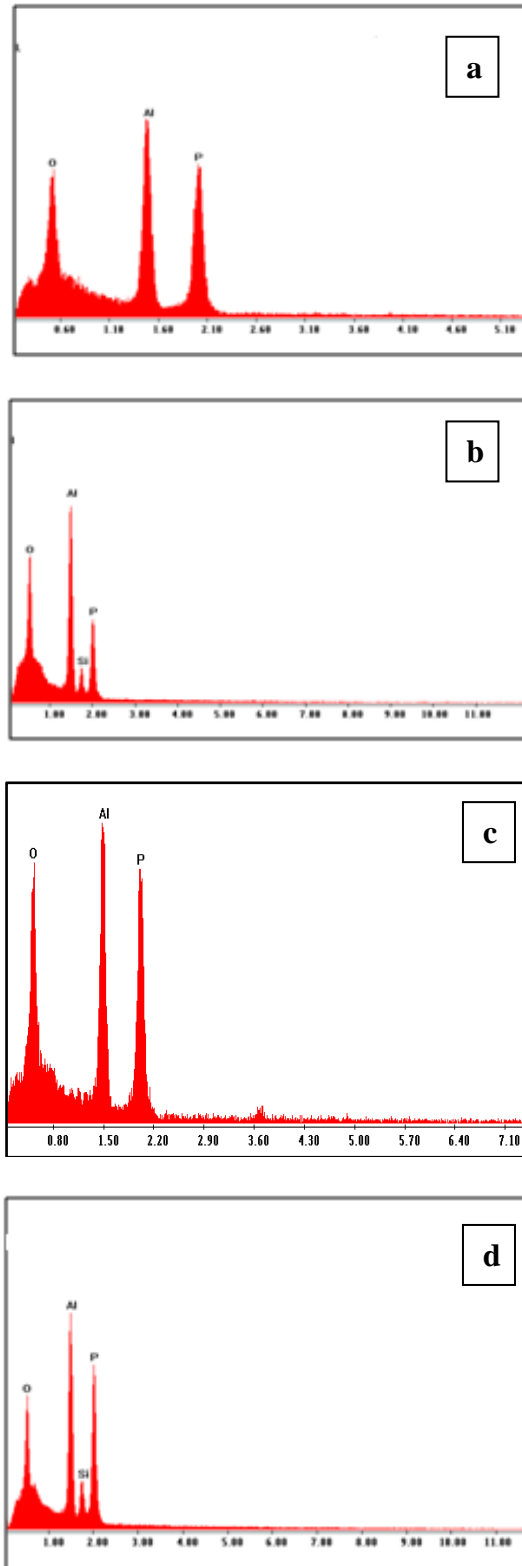


Figure II.8 : Analyse EDX des matériaux élaborés (a : AlPO_4-11 , b : $\text{SAPO}-11$, c : AlPO_4-5 et d : $\text{SAPO}-5$).

II.2.3. Analyse par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique qui permet l'identification des éléments présents dans un échantillon solide ou liquide mais aussi la détermination des teneurs correspondantes. Les atomes excités par des rayons X vont émettre des photons X par fluorescence, et leur énergie (longueur d'onde) sera caractéristique des éléments présents. En plus de l'analyse qualitative, la spectrométrie de fluorescence X permet aussi l'analyse quantitative, le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon. La composition en silicium, aluminium et phosphore des matériaux élaborés a été déterminée par fluorescence X sur un appareil de type MAGIX Pro.

La composition chimique des matériaux élaborés est donnée au Tableau II.4

Tableau II.4 : Composition chimique des matériaux élaborés

Matériaux	(%atomique)			Al /P	Al/Si	P /Si	Al/(P+ Si)	(Al+Si)/P
	Si	Al	P					
AlPO ₄ -11	-	49,7	49,2	1,0	-	-	-	-
SAPO-11	6,3	48,9	44,8	-	7,8	7,1	0,9	1,2
AlPO ₄ -5	-	50,2	49,8	1,0	-	-	-	-
SAPO-5	7,5	48,9	43,6	-	6,5	5,8	0,9	1,3

Sur la base des résultats obtenus, nous notons un rapport Al/P très proche de 1 pour la structure AlPO₄-11 et AlPO₄-5.

Nous pouvons constater que les teneurs en silicium sont de 0,075 pour SAPO-5 et 0,063 pour le SAPO-11; les rapports P/Si et Al/Si montrent que le silicium est clairement présent dans ces matériaux.

La substitution du silicium dans le réseau cristallin AlPO₄ peut avoir lieu selon l'un des mécanismes suivants :

- le silicium substitue le phosphore selon : $Si^{4+} + R^+ = P^{5+}$
- le silicium substitue l'aluminium selon : $Si^{4+} = Al^{3+} + R^+$

où R⁺ est un cation organique (structurant organique).

Les rapports Al/ (P+Si) et (Al+Si)/P permettent de déterminer comment est substitué le silicium soit il intervient en substitution du phosphore ou de l'aluminium [4].

Les résultats obtenus montrent que le silicium substitue le phosphore selon $Si^{4+} + R^+ = P^{5+}$.

L'analyse chimique des matériaux élaborés a permis de mettre en évidence les charges négatives par tétraèdre TO₂ des matériaux silico-aluminophosphates (Tableau II.5).

La génération de la charge négative par tétraèdre TO₂ (T : Si, Al, P) a été rapportée par Flanigen [17].

La charge par TO₂ d'un matériau silico-aluminophosphate sous forme d'oxyde, de composition suivante [2, 18] : [Si⁴⁺]_x[Al³⁺]_y[P⁵⁺]_zO₂, est égale à 4x + 3y + 5z + 2(-2).

où : x, y, z sont respectivement les fractions molaire de Si, Al et P.

Tableau II.5 : Formule chimique et charge des matériaux élaborés

Matériaux	Formule chimique	Charge /TO ₂
AlPO ₄ -11	Al _{0,499} P _{0,501} O ₂	0
SAPO-11	Si _{0,063} Al _{0,489} P _{0,448} O ₂	-0,041
AlPO ₄ -5	Al _{0,502} P _{0,498} O ₂	0
SAPO-5	Si _{0,075} Al _{0,489} P _{0,436} O ₂	-0,055

II.2.4. Analyse FTIR

La région d'un spectre IR d'un aluminophosphate est comprise entre 300 et 1400 cm⁻¹ [19]. Elle correspond aux vibrations et élongations des tétraèdres AlO₄ et PO₄.

Pour effectuer cette analyse, les échantillons doivent être mélangés au KBr, de façon à obtenir des pastilles très fines. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes présents dans le matériau analysé.

Dans un spectre IR d'un matériau aluminophosphate, on distingue deux types de vibration : vibration des liaisons internes et externes [20].

Les vibrations des liaisons internes concernent l'élongation asymétrique Si-O-Al située entre 450 et 1250 cm⁻¹, l'élongation symétrique Al-O localisée à 650-720 cm⁻¹ et la liaison P-OH située entre 470 et 650 cm⁻¹ [21].

Les vibrations des liaisons externes se résument en : vibration du sommet PO₄, située entre 1050 et 1150 cm⁻¹, l'élongation asymétrique Si-O-Al, située entre 1050-1150 cm⁻¹, les élongations symétriques Si-O-Al, situées entre 750-820 cm⁻¹. En plus de ces bandes caractéristiques des aluminophosphates, l'examen des spectres FTIR des adsorbants élaborés (Figure II.9) fait apparaître une bande d'adsorption, située à 3500cm⁻¹, qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles en général [22].

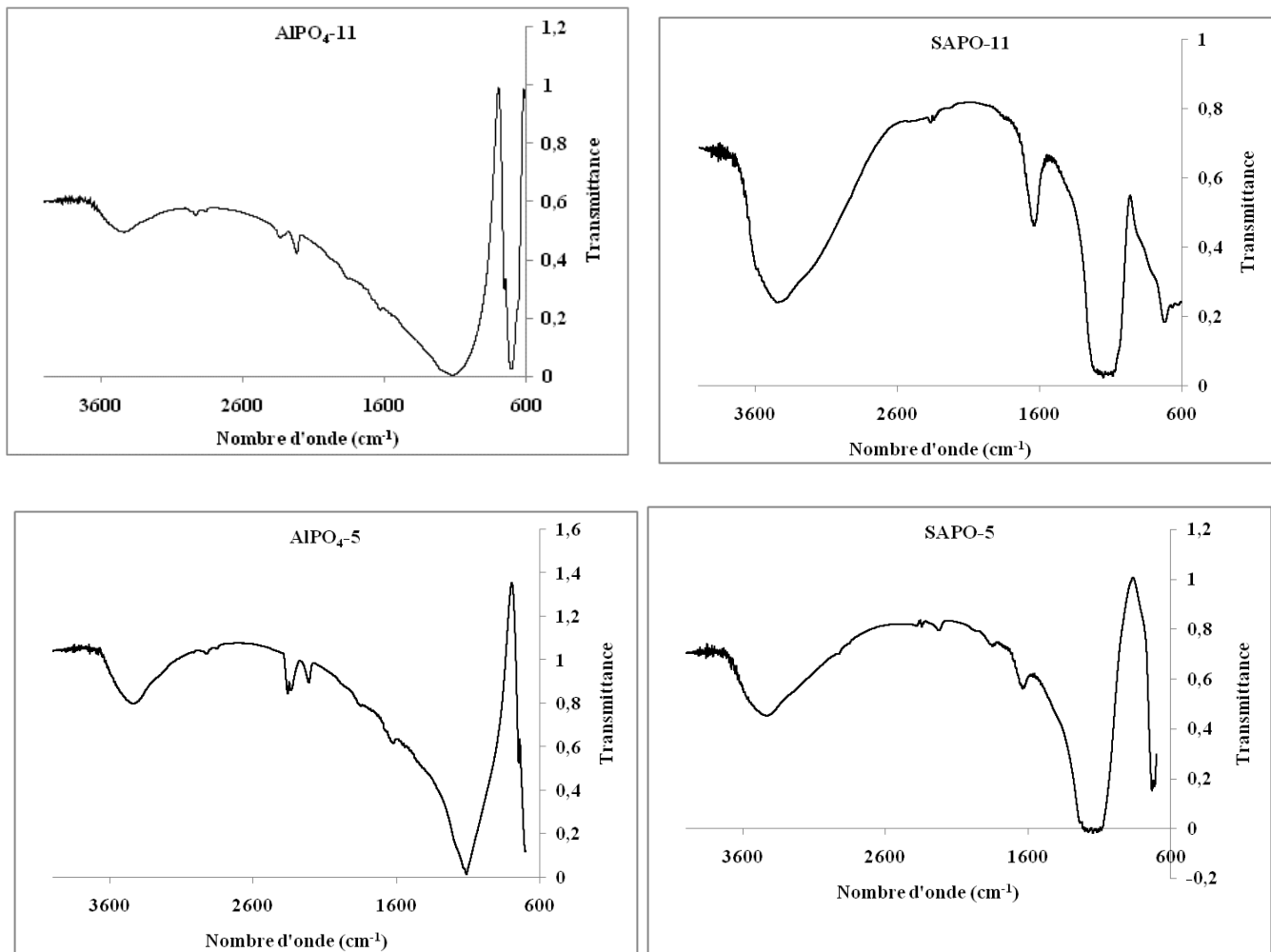


Figure II.9 : Spectres FTIR des matériaux AEL élaborés

L’incorporation du silicium dans la charpente AlPO fait apparaître d’autres bandes par rapport à celle obtenues sur les spectres de l’AlPO₄-11 et AlPO₄-5. Il s’agit de la bande caractéristique des liaisons Si–O, Si–O–Al et le groupement hydroxyle, dû à la liaison Si–OH–Al [23].

Le Tableau II.6 regroupe les bandes caractéristiques des adsorbants élaborés.

Tableau II.6 : Bandes caractéristiques des matériaux élaborés

Matériaux	Fréquences (cm ⁻¹)	Types de liaisons
AlPO₄-11	3296,57 1131, 3 717 ,74	OH de type P-OH-Al Vibration du sommet PO ₄
SAPO-11	3403 ,24 3228,80 1237,7 735 ,40 657	OH de type Si-OH-Al OH de type P- OH-Al Si-O-Al Si-O P- OH
AlPO₄-5	3476 2353 1072 706 632	OH de type P- OH-Al P- H Sommet PO ₄ Al -O P-OH
SAPO-5	2334 1122 725 717 628	P- H Sommet PO ₄ Si-O Al -O P- OH

II.2.5. Caractérisation texturale des matériaux élaborés

La caractérisation texturale des matériaux est effectuée par adsorption et désorption de l'azote à -196°C, en utilisant un analyseur de surface de type Quantachrome Nova 3200.

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée. Cette étape a pour but d'éliminer de l'humidité et les gaz au sein des pores de l'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption et désorption des matériaux étudiés (AlPO₄-11, SAPO-11, AlPO₄-5 et SAPO-5) sont présentées sur la Figure II.10.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote, à -196°C, obtenues pour les matériaux élaborés sont de type I, selon la classification de l'IUPAC [25]. Elles mettent en évidence des matériaux microporeux et exempts de défauts structuraux (absence d'hystérésis, donc de méso et de macropores).

Les propriétés texturales de ces matériaux sont étudiées à travers le modèle de BET pour obtenir la surface spécifique de l'adsorbant. Le volume total des pores et les surfaces BET des quatre adsorbants sont récapitulés au Tableau II.7.

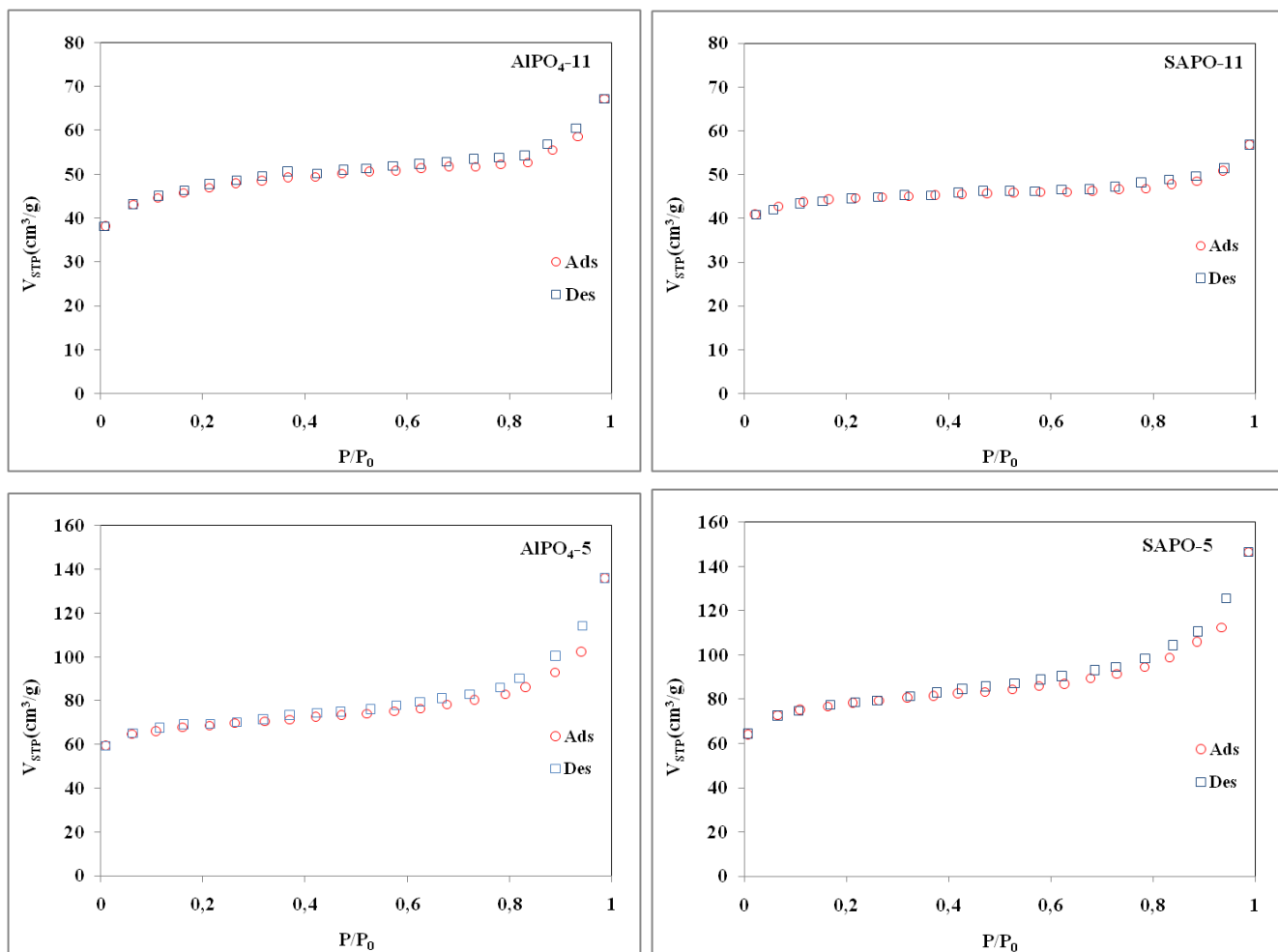


Figure II.10 : Isothermes d’adsorption et de désorption de N₂ à -196°C des matériaux élaborés

Selon les résultats obtenus (Tableau II.7), nous constatons que l’insertion du silicium dans la charpente AlPO₄ fait augmenter légèrement la surface BET de l’adsorbant. Ainsi, nous avons :

$$S_{\text{BET}}(\text{SAPO-5}) > S_{\text{BET}}(\text{AlPO}_4\text{-5}) \text{ et } S_{\text{BET}}(\text{SAPO-11}) > S_{\text{BET}}(\text{AlPO}_4\text{-11}).$$

Ce résultat est en accord avec celui obtenu dans la littérature [24].

Nous remarquons, également, que les adsorbants de structure AFI ont une surface BET plus importante que les adsorbants AEL, ce qui peut être expliqué par la différence de structure de ces derniers.

Adsorbants	Surface spécifique selon BET	Volume total des pores
	S_{BET} (m^2/g)	$V(\text{cm}^3/\text{g})$
SAPO-5	230 ± 1	$0,371 \pm 0,001$
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	220 ± 1	$0,262 \pm 0,001$
SAPO-11	153 ± 1	$0,238 \pm 0,001$
$\text{AlPO}_4\text{-11}$	148 ± 1	$0,212 \pm 0,001$

Tableau II.7 : Récapitulatif des propriétés des matériaux AEL et AFI

II.2.6. Point de charge nulle des matériaux élaborés

Le caractère ionique d'un adsorbant peut être évalué par la connaissance de la valeur de point de charge nulle (PCN), pH pour lequel la charge nette de la surface est nulle. Aux pH supérieurs au pH_{PCN} , la surface du matériau portera une charge globale négative, ce qui favorisera la sorption des cations [26].

Le point de charge nulle (PCN) est déterminé en utilisant la méthode décrite par Lj. S. Čerović [27]. Dans cette méthode, des aliquotes de 20 mL d'une solution de KNO_3 (0,01M) sont ajustées à [$2 < \text{pH} < 12$] à l'aide des solutions de NaOH (0,1N) et HNO_3 (0,1N). Par la suite, une masse de 0,1 g d'adsorbant est placée dans les différentes solutions et mises sous agitation pendant 24 h. Les pH finaux des différentes solutions sont mesurés et le PCN correspond à la valeur où les pHs final et initial sont d'égaux valeurs.

La Figure II.11 représente l'évolution de la différence entre les pHs initial et final en fonction du pH initial pour $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11. Le PCN correspond à la valeur où la différence ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) est égale à zéro.

Le pH du point de charge nulle est égal à 5 pour les adsorbants $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5. Cependant pour l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et le SAPO-11, il est égal à 4. Pour des pH supérieurs à ces valeurs, la surface des matériaux est chargée négativement, et pour des pH inférieurs à ces valeurs, la surface est chargée positivement [28].

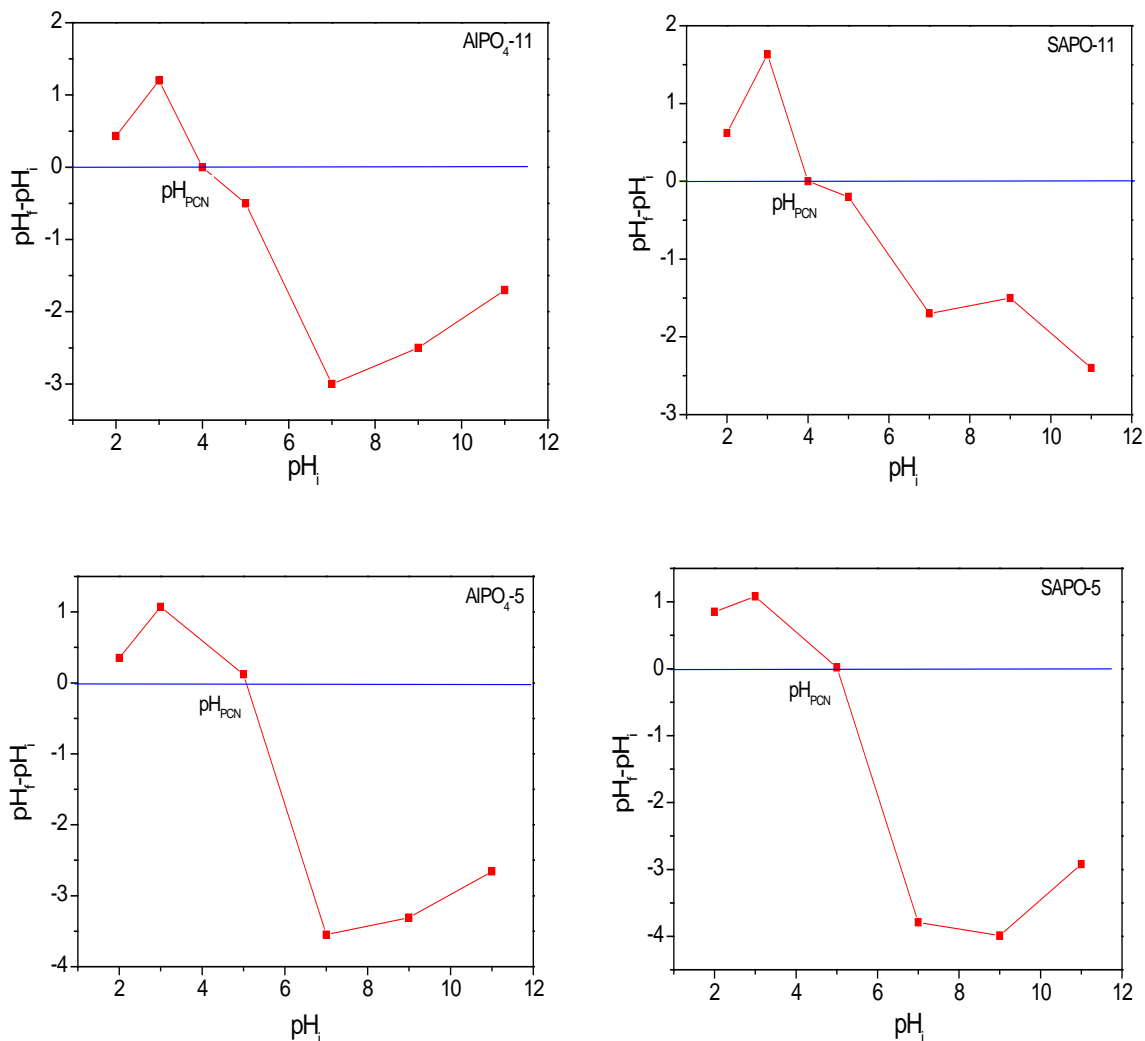


Figure II.11 : Point de charge nulle des matériaux élaborés

II.3. Conclusion

D’après les résultats obtenus dans cette partie, on peut conclure que la méthode de synthèse employée pour l’obtention des matériaux AEL et AFI est efficace, puisque les pics caractéristiques de la structure AFI et AEL sont bien présentes.

L’analyse FTIR confirme l’existence de groupements spécifiques à chaque matériau élaboré et les surfaces spécifiques BET se classent ainsi :

$$S_{BET\ SAPO-5} > S_{BET\ AIPO_4-5} > S_{BET\ SAPO-11} > S_{BET\ AIPO_4-11}$$

L’insertion du silicium dans les structures AIPO₄-5 et AIPO₄-11 modifie leur morphologie cristalline. La composition en éléments silicium, aluminium et phosphore a été déterminée par fluorescence X.

L'analyse par BET a montré que les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à -196°C , obtenues sont de type I, selon la classification de l'IUPAC. Elles mettent en évidence des matériaux microporeux, exempts de défauts structuraux (absence d'hystérésis, donc de méso et de macropores).

Enfin, la valeur de point de charge nulle a permis de déterminer le caractère ionique des matériaux de synthèse. Le pH du point de charge nulle (PCN) est égal à 5 pour les adsorbants $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 . Cependant, pour l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-11 , il est égal à 4. Pour des pH supérieurs à ces valeurs, la surface des matériaux est chargée négativement, et pour des pH inférieurs, la surface est chargée positivement.

Références bibliographiques

- [1] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Pure. Appl. Chem.*, 58 (1986)1351–1358.
- [2] D. Nibou, « Elaboration et caractérisation de matériaux microporeux solides », Thèse de Doctorat, USTHB, Algérie, 1999.
- [3] H. Ettayeb Hentit, « Elaboration et caractérisation des solides microporeux de types MeAPO_4 -5 et MeAPO_4 -11 (Me : Fe, Co et Sn) », Thèse de Doctorat, Université Mostaganem, Algérie, 2008.
- [4] E. Aubert, « Etude des interactions de molécules hotes dans des zéolithes synthétiques par DRX à haute résolution », Thèse de Doctorat, Université Nancy I, France, 2003
- [5] S.T. Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, US Patent 4, 310, 440 (1982).
- [6] C.A. Messina, B.M. Lok, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4, 554, 143 (1985).
- [7] C.M. Cardile, N.J. Tapp, N.B. Milstone, *Zeolites*, 10 (1990) 90–94.
- [8] M. Dodin , « Synthèse de nouveaux solides microporeux à base de silice en présence de structurants organiques originaux », Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, France, 2010.
- [9] H. Robson, « Verified syntheses of zeolitic materials », XRD Patterns, Amsterdam, 2001.
- [10] H. Hentit, K. Bachari, M.S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J.C. Jumas, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 275 (2007) 158–166.
- [11] M.S. Sanchez, R.V. Grieken, D. P. Serrano, J. A. Melero, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 6833–6841.
- [12] Q. Wang, G. Chen, S. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 119 (2009) 315–321.
- [13] L. Fu, J.P. Zhai, J.M. Hu, I.L. Li, S.C. Ruan, Z.K. Tang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 137 (2011) 1–7.
- [14] S.H. Jhung, Y.K. Hwang, J .S. Chang, S.E. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 67 (2004) 151–157.
- [15] Z. Qiang, L.C hun-Xi, S. Hong-Hong, Y. Chao-Ge, *J. Fuel. Chem. Technol.*, 39 (2011) 787–791.
- [16] L. G. Horrtigüela, T. Blasco, J.P. Pariente, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 100 (2007) 55–62.
- [17] E. M. Flanigen, B.M. Lok, R. L. Patton, S.T. Wilson, *Pure. App. Chem.*, 58 (1986) 1351–1358.

- [18] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 413–425.
- [19] G. Poulet, « Phénomènes d'hydratation des aluminophosphates : étude couplée expérience – théorie », Thèse de Doctorat, ENS de Lyon, France, 2003.
- [20] J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 137 (2001) 175–227.
- [21] N. Gokula Krishnan, A. Pandurangan, P.K. Sinha, *Chemosphere*, 63 (2006) 458–468.
- [22] S.C. Popescu, S. Thomson, R.F. Howe, *phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 111–118.
- [23] B. Zibrowius, E. Loffler, *Zeolites* 12 (1992) 167–174.
- [24] T. Koskela, J. Jokissari, C. Satyanarayana, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 67 (2004) 113–122.
- [25] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, « Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications » Second edition, Elsevier, France, 2014.
- [26] J. Sarma, S. Mahiuddin, *Colloids. Surf A. Physicochem. Eng. Asp.*, 457 (2014) 419–429.
- [27] Lj.S. Čerović, S.K. Milonjić, M.B. Todorović, M.I. Trtanj, Y.S. Pogožhev, Y. Blagoveschenskii, E. A. Levashov, *Colloids. Surf A. Physicochem. Eng. Asp.*, 297 (2007) 1–6.
- [28] O. Felix, « Etude thermodynamique de la sorption de l'uranyle sur la monazite et la magnitite », Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, France, 2012.

CHAPITRE III
ADSORPTION DE L'URANIUM (VI) PAR
LES MATERIAUX AEL ET AFI

Chapitre III

Adsorption de l'uranium (VI) par les matériaux élaborés

Les matériaux aluminophosphates et silico-aluminophosphates ont été élaborés dans le but de les appliquer comme adsorbant de l'uranium (VI). Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de performance des supports : $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11 , $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 à fixer l'ion uranyle UO_2^{2+} , et cela, en examinant l'effet des paramètres influençant le processus d'adsorption. Les résultats expérimentaux d'équilibres d'adsorption ont été représentés par des lois mathématiques en vue d'une modélisation des isothermes d'adsorption.

III.1. Procédure d'adsorption de l'uranium

Nous avons réalisé des expériences en batch dans une série de flacons en polyéthylène de 150 mL. Dans chaque flacon, nous introduisons une masse m d'adsorbant et un volume V d'une solution de nitrate d'uranyle. Le mélange est soumis à une agitation de 200 tr/min durant 4h, à l'aide d'une secoueuse, à et sous $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Les deux phases, solide et liquide, sont séparées par centrifugation (*Appagee model*). Les filtrats obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV-visible (*Optizen Pop*), en utilisant la méthode de dosage *Arsenazo III* à 652 nm [1, 2].

La solution uranifère utilisée dans ces expériences a été préparée par dissolution d'une quantité de sel de nitrate d'uranyle hexa-hydraté $[(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})]$ dans de l'eau distillée. Des solutions diluées de 50, 100 et 150 mg/L ont été préparées à partir d'une solution mère de 1g/L.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de l'ion uranyle par des matériaux de types AEL et AFI. Pour ce faire, nous avons effectué une étude paramétrique relative au temps de contact, concentration initiale en uranium (VI), pH, rapport solide/liquide et température, puis, nous avons opéré une modélisation des phénomènes de transfert à travers les différentes isothermes d'adsorption, selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushekevich et Temkin.

On note que les différents essais ont été repris deux fois dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus.

III.2. Protocole expérimental

- Essais à différents temps d'équilibre

Les essais d'adsorption ont été réalisés en batch, en mettant en contact une quantité de 0,1g d'adsorbant dans un volume de 150 mL de solution uranifère, le tout est placé dans des flacons en polyéthylène.

Les échantillons sont été soumis à agitation (200 tr/min) et sous $20^{\circ}\text{C} \pm 2$. Des échantillons de 0,5 mL ont été prélevés à différentes temps (5, 10, 15, 30, 60,180 et 240 min). Les phases solide et liquide sont alors séparées par centrifugation avant d'être analysées par UV-visible pour déterminer la quantité adsorbée.

- Essai à différentes concentrations initiales

L'effet de la concentration initiale en uranium a été étudié suivant la même procédure que précédemment. Ces concentrations sont de : 50, 100, 150 mg /L. Les autres paramètres opératoires étant maintenus constants. Ces solutions ont été préparées à partir d'une solution mère d'1g/L de nitrate d'uranyle. Le choix de ces dernières a été fait par rapport aux solutions réelles, qui seront utilisées dans la suite de notre travail.

- Essais à différents pH initial de la solution uranifères

Pour étudier l'effet du pH sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées en présence de solutions uranifères de 50 mg/L à différents pH [2 à $11 \pm 0,5$]. Le pH des solutions a été ajusté à l'aide de solutions de NaOH (0,1N) et HCl (0,1N). Les lectures ont été effectuées au moyen d'un pH-mètre *HANNA*, muni d'une électrode de référence. L'étalonnage est fait à différents intervalles de pH : acide, neutre et basique.

- Essais à différents rapports solide/liquide

Dans le but d'examiner l'influence du rapport solide/liquide, des essais d'adsorption ont été réalisés en mettant en contact une masse fixe d'adsorbant (0,1 g) avec des volumes variables [5, 10, 50, 100,150 mL] de solutions d'uranium à 50 mg/L.

- Essais à différents températures

Afin d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption, des essais sont effectués dans des flacons en polyéthylène, placés dans un bain thermostaté avec agitation et à

température régulée (*Memmert*), les autres paramètres opératoires maintenus constants. Les essais ont été réalisés à des températures de : 20, 30, 40 et 50°C.

III.3. Détermination du pourcentage et de la capacité d'adsorption de l'uranium

Le pourcentage d'adsorption (%) est calculé à partir de l'équation (III.1) :

$$R(\%) = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \times 100 \quad (III.1)$$

C_i et C_{eq} : concentrations de la solution initiale en uranium et à l'équilibre (mg/L)

La capacité d'adsorption q_e est calculée à partir de l'équation (III.2) :

$$q_e = V \frac{C_i - C_{eq}}{m} \quad (III.2)$$

V : volume de la solution (mL) ; m : masse d'adsorbant (g).

III.4. Fonctions d'erreurs

Il est difficile de choisir un modèle théorique qui puisse représenter le mieux l'isotherme expérimentale. Aussi, le coefficient de corrélation et quatre fonctions différentes d'erreurs (erreur quadratique moyenne (RMSE), test du chi carré (χ^2), somme des erreurs absolues (SAE) et erreur relative moyenne (ARE), sont utilisés comme critères d'analyse et de validité des modèles théoriques par rapport aux résultats expérimentaux [3-6].

III.4.1. Erreur quadratique moyenne (RMSE)

L'erreur quadratique moyenne (RMSE) permet de tester la pertinence et l'exactitude de l'ajustement du modèle aux données expérimentales.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_1^n (q_i - q_{ie})^2} \quad (III.3)$$

III.4.2. Test du Chi carré (χ^2)

Le test statistique chi carré (χ^2) est, essentiellement, la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données obtenues par calcul à partir des modèles. Le test du chi carré est exprimé par l'équation (III.4) :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_i - q_{ie})^2}{q_{ie}} \quad (III.4)$$

III.4.3. Somme des erreurs absolues (SAE)

La SAE est donnée par l'équation (III.5) :

$$SAE = \sum_{i=1}^n |q_i - q_{ie}|_i \quad (III.5)$$

III.4.4. Erreur relative moyenne (ARE)

L'erreur ARE est déterminée par l'équation (III.6) :

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_i - q_{ie}}{q_i} \right| \quad (III.6)$$

q_i : capacité d'adsorption expérimentale ;

q_{ie} : capacité d'adsorption estimée par le modèle ;

n : nombre d'observations expérimentales.

Le coefficient de régression R^2 est l'un des premiers critères d'évaluation de la qualité de lissage des résultats expérimentaux. Le modèle qui décrit le mieux les résultats expérimentaux est celui pour lequel la valeur de R^2 est la plus grande et les valeurs des fonctions d'erreurs les plus faibles [7, 8].

III.5. Méthode de dosage de l'uranium par l'*Arsenazo III*

Le dosage de l'uranium (VI) est effectué par spectrophotométrie UV-visible, en utilisant la méthode de dosage *Arsenazo III* [1]. Le principe est basé sur la réaction de l'uranium (VI) avec *l'Arsenazo III* en milieu acide [$1 < \text{pH} < 3$], conduisant à la formation d'un complexe vert dont l'absorption maximale s'effectue à 652 nm. Certains éléments tels que le : Zr, V, Cr, peuvent interférer, pour cela des réactifs comme l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique et l'acide chloroacétique sont ajoutés, afin de les masquer. Ceci a pour effet d'améliorer la sélectivité de la méthode, tandis que l'acide ascorbique a pour effet la réduction de l'interférence des éléments comme le chrome et le cérium.

Les réactifs utilisés sont :

- une solution standard d'uranium à 10 $\mu\text{g/mL}$;
- une solution tampon de ClCH_2COOH à 10% : pH : 2,5 ;
- une solution d'EDTA à 0,1M ;
- une solution *d'Arsenazo III* à 0,03% et un indicateur paranitrophénol à 1%.

La courbe d'étalonnage est obtenue par la mesure des densités optiques des solutions étalons de 0 à 30 µg d'uranium, préparées à partir d'une solution mère à 10 µg/mL, dans des fioles de 25 mL. A l'aide de l'indicateur coloré, on ajuste le pH des solutions avec NaOH et HCl, jusqu'à décoloration. On ajoute 1 mL de solution tampon, 1 mL de solution d'EDTA et 2 mL de solution d'*Arsénazo III*. On complète à 25 mL avec de l'eau bi-distillée. Le dosage est fait 10 min après la préparation des solutions. La courbe d'étalonnage est représentée sur la Figure III.1.

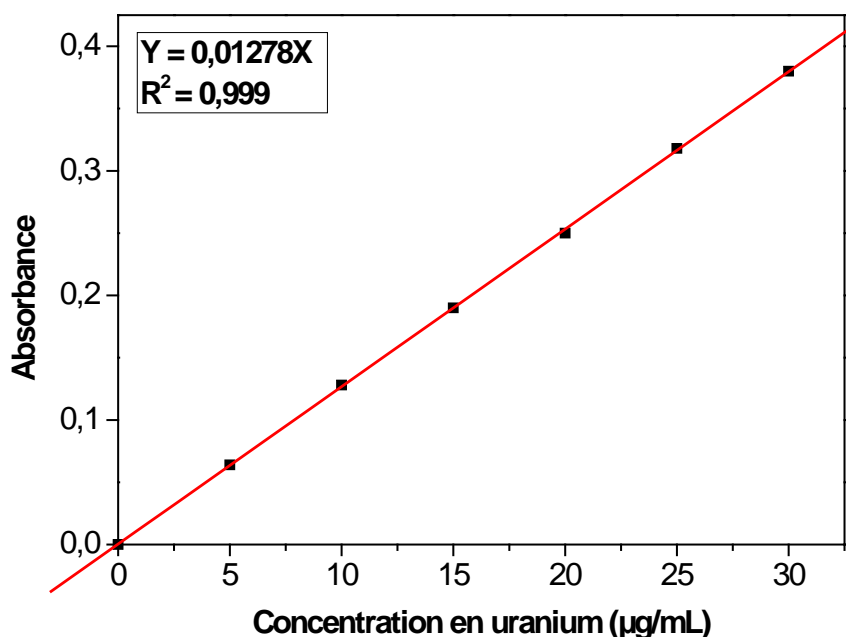


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage de l'uranium par la méthode d'*Arsénazo III*

III.6. Étude paramétrique de l'adsorption de l'uranium (VI)

III.6.1. Effet du temps d'équilibre

Pour examiner l'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium (VI) par l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11 , $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5 , des essais sont effectués à des concentrations initiales d'uranium de 50 mg/L et 298 K, pendant un temps de contact allant de 5 à 240 min.

La Figure III.2 représente cet effet sur le taux d'adsorption. L'allure de la courbe montre une adsorption rapide, suivie d'un étalement avec saturation d'adsorption de l'uranium (VI). La première phase rapide est expliquée par la grande disponibilité des sites actifs des adsorbants, et peut correspondre à une adsorption en surface. Dans la seconde étape, l'occupation des sites d'adsorption nécessite une diffusion au sein des pores de l'adsorbant,

qui limitent la cinétique de fixation. On observe ainsi une seconde phase plus lente, qui peut durer 20 à 120 min. Au-delà de 120 min, on a un palier de saturation (le temps n'a pas d'effet sur le rendement). La même observation a été faite par Sureshkumar et al [9] sur l'adsorption de l'uranium sur le triphosphate chitosane. Un temps d'agitation de 20 min a été retenu dans la suite de l'étude.

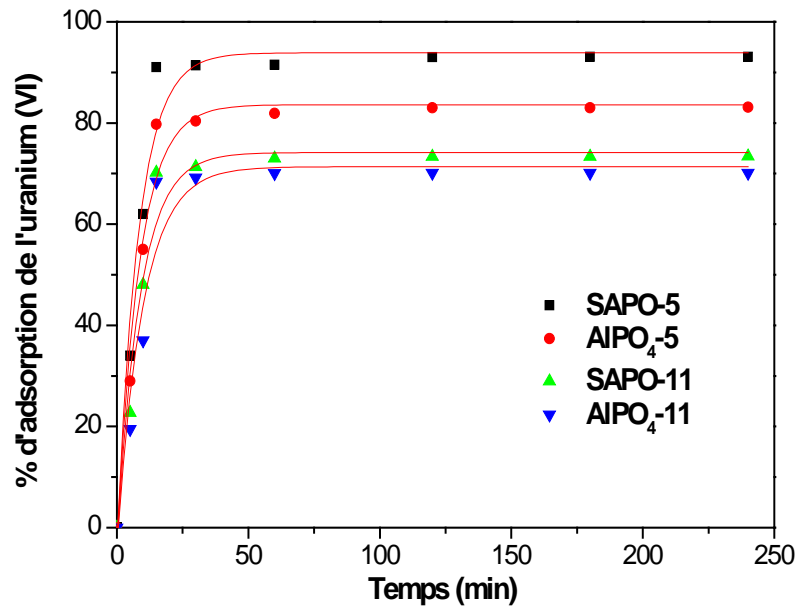


Figure III.2 : Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption de l'uranium (VI) ([U]=50 mg/L, pH_{AEL}=6, PH_{AFI}=7, S/L=0,1/150 g/mL, T : ambiante)

III.6.2. Effet de la concentration initiale de l'uranium (VI)

L'effet de la concentration initiale d'uranium (VI) sur l'adsorption par les matériaux AlPO₄-11, SAPO-11, AlPO₄-5 et SAPO-5 a été étudié à température ambiante, sous les conditions opératoires suivantes :

- concentration initiale de l'uranium(VI) : 50, 100 et 150 mg/L ;
- masse de l'adsorbant : 0,1 g ;
- volume de la solution uranifère : 150 mL ;
- vitesse d'agitation : 200 tr/min ;
- température ambiante.

Pour chaque concentration initiale, des échantillons sont prélevés à différents temps de contact. Les courbes de la Figure III.3 représentent la variation du taux d'adsorption en fonction du temps pour trois concentrations initiales d'uranium (VI). Pour l'ensemble des adsorbants, nous observons une même allure de courbes. Nous remarquons, d'une part, que

plus la concentration d'uranium augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant ainsi un pourcentage d'adsorption plus élevé. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de collisions entre le cation uranyle et les sites adsorbants, ce qui améliore le processus d'adsorption [10]. D'autre part, nous constatons que pour chaque concentration, l'adsorption est plus importante pour les SAPO que pour les AIPO. Ce comportement est dû à la charge négative de la charpente silico-aluminophosphate, qui pourrait favoriser l'adsorption des ions uranyles, chargés positivement, mais aussi aux interactions électrostatiques importantes, contrairement à la charpente aluminophosphate neutre [11].

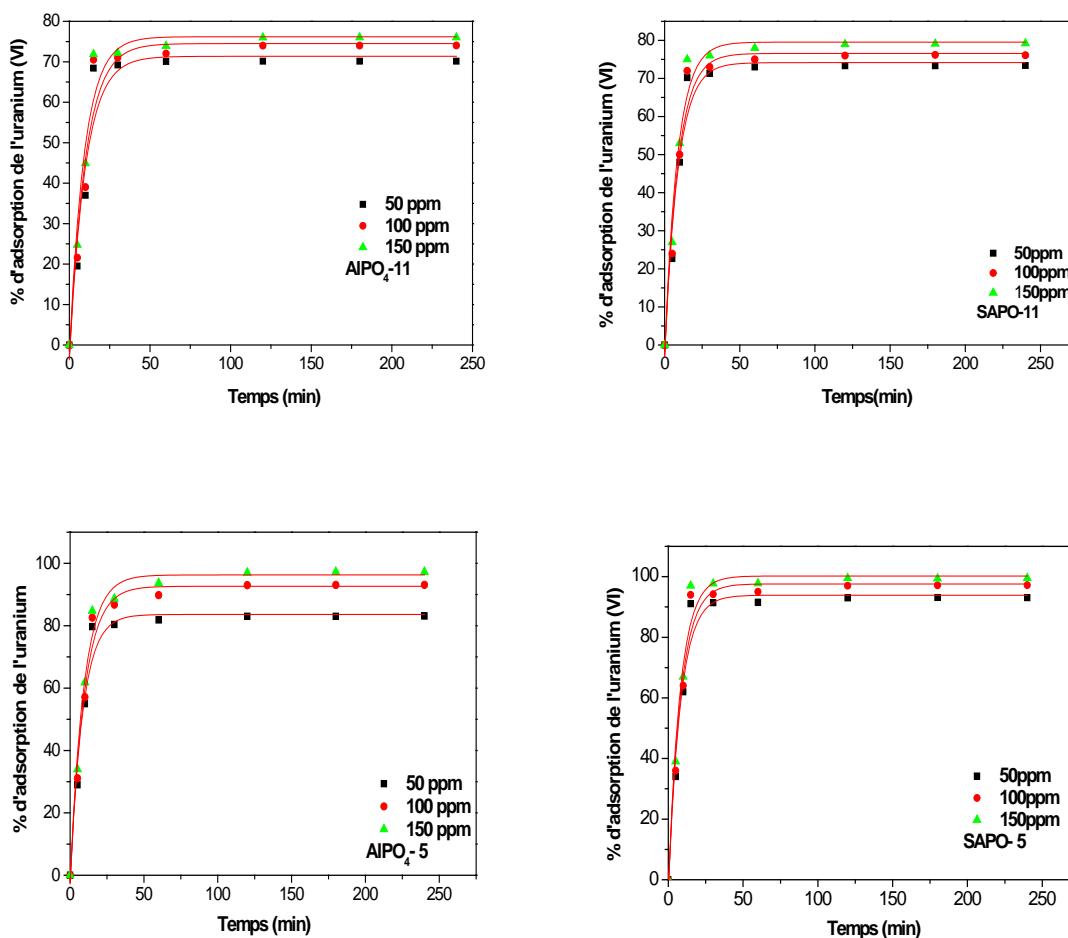


Figure III.3 : Effet de la concentration initiale en uranium sur l'adsorption (t =20 min, pH_{AEL}=6, PH_{AFI}=7 S/L=0,1/150 g/mL ,T :ambiante)

III.6.3. Effet du pH initial de la solution d'uranium

Le pH initial de la solution est un paramètre qui doit être pris en considération lors d'une telle étude. L'effet de ce facteur sur l'évolution du processus d'adsorption a été évalué

dans l'intervalle [2 < pH < 11], pour les quatre adsorbants. Afin d'étudier l'effet du pH sur le taux d'adsorption, nous avons mené une série d'expériences à des pH de : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 11, sous les conditions opératoires suivantes:

- concentration initiale d'uranium(VI) : 50 mg/L ;
- masse d'adsorbant : 0,1 g ;
- volume de la solution uranifère : 150 mL ;
- vitesse d'agitation : 200 tr/min ;
- temps de contact : 20 min.

La Figure III.4 illustre la variation du taux d'adsorption en fonction du pH des solutions. Nous constatons que le pourcentage d'uranium augmente en fonction du pH pour atteindre un maximum à pH 6, pour les adsorbants AEL, et pH 7 pour les adsorbants AFI, puis une diminution du pourcentage d'adsorption est observée au-delà de ces valeurs.

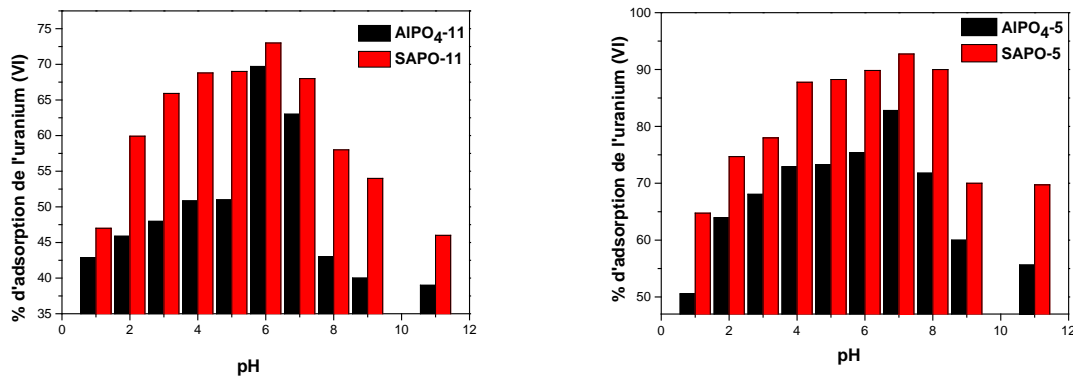
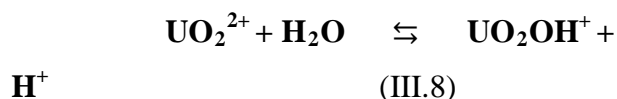
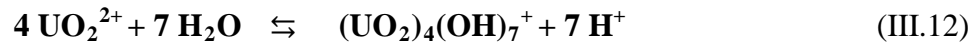
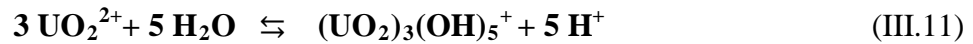
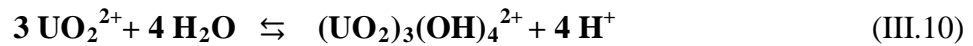
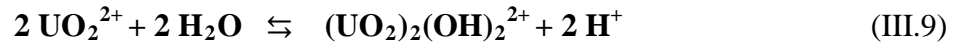


Figure III.4 : Effet du pH sur l'adsorption d'uranium (VI)
 ([U]=50mg/L, t=20 min, S/L=0,1/150 g/mL, T :ambiante)

Ces pH sont supérieurs à pH_{PCN} , déterminés précédemment (Chapitre II), ce qui engendre une surface adsorbante chargée négativement et, donc, susceptible de capter des ions positifs notamment des ions UO_2^{2+} . Pour interpréter ces résultats, nous devons prendre en considération les différentes espèces (neutres et ioniques) existantes en solution. Différents produits d'hydrolyse mononucléaires et polynucléaires d'uranium (VI) sous la forme $[(UO_2)_p(OH)_q]^{(2p-q)+}$ sont présents dans la solution uranifère.

La répartition est donnée par les réactions d'équilibres ci-dessous [12] :





La diminution du pourcentage d'adsorption, observée au-delà des pH 6 et 7, est expliquée par la présence limitée d'espèces polynucléaires, lesquelles disparaissent totalement à des pH élevés. Une valeur de pH = 6 a été obtenue lors de l'adsorption de l'uranium par la zéolithe naturelle (Clinoptilolite), l'Akaganéite synthétique et le matériau méso-poreux HKUST-1), [12-14], et la valeur de pH = 7 a été obtenue lors de l'adsorption de l'uranium par une argile naturelle (la Smectite) [15, 16].

III.6.4. Effet du rapport solide/liquide

Les expériences en batch utilisant différents rapport solide/liquide ont été réalisées en mettant en contact une masse fixe d'adsorbant (0,1 g) avec des volumes variables [5, 10, 50, 100,150 mL] de solutions d'uranium à 50 mg/L et à température ambiante.

La Figure III.5 représente l'effet du rapport solide/liquide sur le taux d'adsorption de l'uranium(VI) pour les matériaux AEL et AFI.

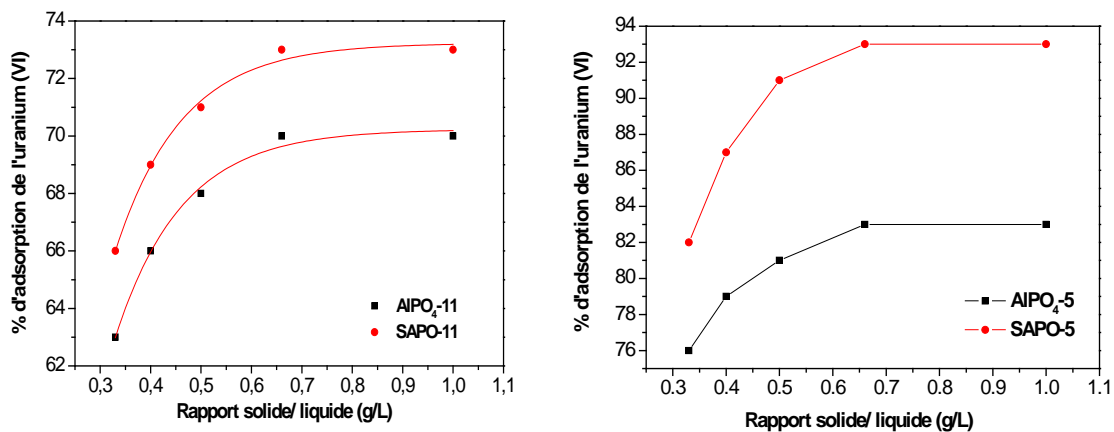


Figure III.5 : Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'uranium (VI) ([U]=50 mg/L, t=20 min, pH_{AEL}=6, PH_{AFI}=7 , T : ambiante)

Nous constatons un maximum d'adsorption pour un rapport : 0,1 g de support, sur 150 mL de solution d'uranium, et cela, pour les quatre adsorbants. Cette valeur de rapport solide / liquide a été utilisée dans le cas d'adsorption de l'uranium par une biomasse [17].

III.6.5. Effet de la température

L'influence de la température sur l'adsorption de l'uranium a été étudié en réalisant des expériences en batch dans un bain thermostaté à agitation, à des températures de 20, 30, 40 et 50°C, sous des conditions opératoires suivantes : concentration initiale d'uranium (VI) : 50 mg/L, pH_{AEL} : 6, pH_{AFI} : 7, vitesse d'agitation : 200 tr/min, temps de contact : 20 min, masse d'adsorbant : 0,1 g et un volume de solution uranifère de 150 mL.

La Figure III.6 représente l'effet de la température sur le taux d'adsorption. Il apparaît que l'augmentation de la température favorise la rétention de l'uranium (VI), ce qui traduit un processus endothermique. Une observation similaire a été rapportée par Hritcu et Nilchi [18, 19], lors de l'adsorption de l'uranium par les composites du chitosan et les nanoparticules cristallines d'oxyde d'étain.

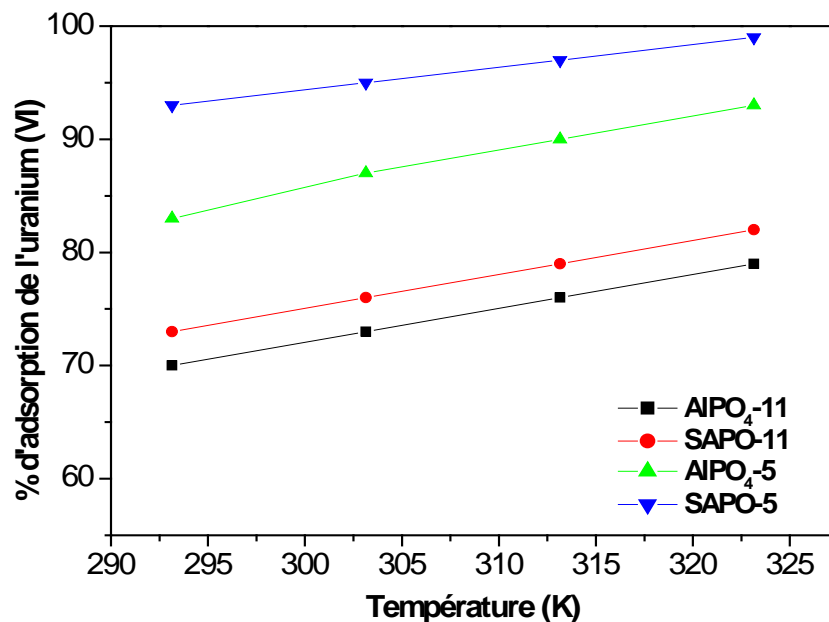


Figure III.6 : Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium (VI)

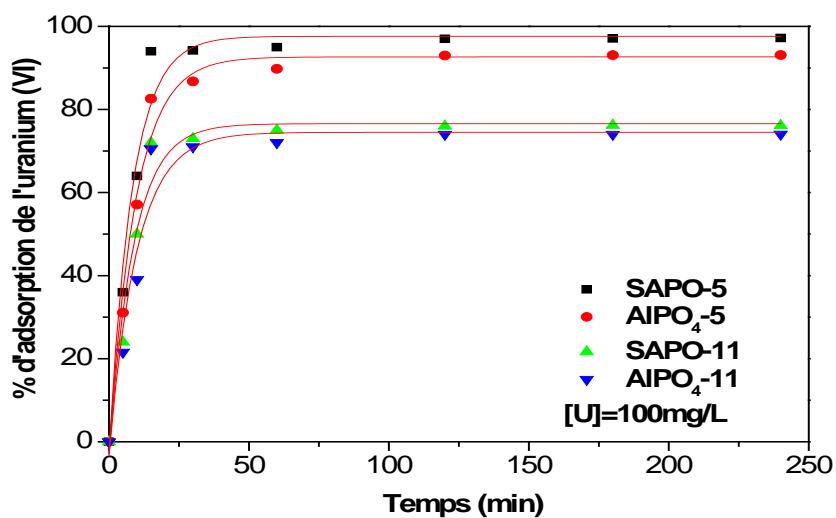
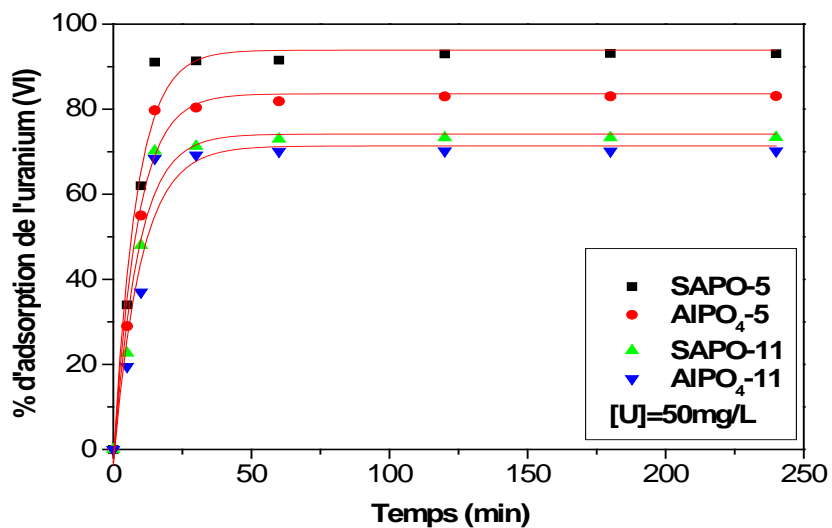
($[U]=50$ mg/L, $t=20$ min, $pH_{AEL}=6$, $pH_{AFI}=7$, $S/L=0,1/150$ g/mL)

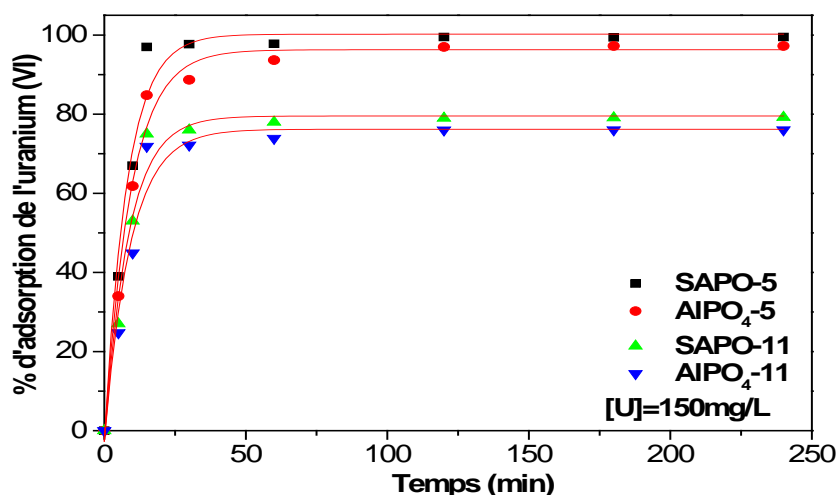
III.6.6. Effet du type d'adsorbant

Pour étudier l'effet des adsorbants, nous avons tracé la variation du taux d'adsorption pour trois concentrations. La Figure III.7 montre que, quelle que soit la concentration, l'ordre de classement s'établit comme suit :

$$\% \text{ SAPO-5} > \% \text{ AIPO}_4\text{-5} > \% \text{ SAPO-11} > \% \text{ AIPO}_4\text{-11}.$$

Nous observons pour chaque concentration, que le taux d'adsorption est plus important pour les SAPO que pour les AIPO. Ce comportement peut s'expliquer à la fois par la charge négative des silico-aluminophosphates, qui pourrait favoriser l'adsorption de l'ion uranyle





Figures III.7 : Effet du type d'adsorbant sur l'adsorption de l'uranium (VI)

positif, et les fortes interactions électrostatiques qui en résulteraient, contrairement aux aluminophosphates, qui sont neutres [20, 21]. Les adsorbants AFI ont une meilleure affinité pour l'uranium que les AEL, ce qui peut s'expliquer par la différence de structure, où SAPO-5 et $\text{AlPO}_4\text{-5}$ appartiennent à la famille des larges pores, qui permettent à l'uranium de diffuser plus facilement comparativement aux SAPO-11 et $\text{AlPO}_4\text{-11}$, de structure de pores intermédiaires [22].

En outre, la surface spécifique et le volume poreux, plus élevé, (Chapitre II), sont responsables des bonnes propriétés de sorption de l'adsorbant AFI.

Les paramètres optimaux d'adsorption de l'ion uranyle sont représentés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres optimaux de l'adsorption de l'uranium (VI)

Paramètres Adsorbants	Temps de contact (min)	pH	Masse d'adsorbant (g)	Volume de la solution (mL)	Température (°C)
$\text{AlPO}_4\text{-11}$	120	6	0,1	150	50
SAPO-11	120	6	0,1	150	50
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	120	7	0,1	150	50
SAPO-5	120	7	0,1	150	50

III.7. Modélisation des isothermes d'adsorption de l'uranium (VI)

Pour traiter les données expérimentales, nous avons fait appel à quatre modèles, ceux de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin. Les équations y afférentes sont récapitulées au Tableau III.2.

Tableau III.2 : Modélisation des isothermes d'adsorption

Modèles	Equations	Tracés
- Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
- Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
- Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_{\max} - K \varepsilon^2$	$\ln q_e = f(\varepsilon^2)$
- Temkin	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$

III.7.1. Modèle de Langmuir

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \tag{III.13}$$

b : constante de Langmuir (L/mg) ;

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_{max} : capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

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

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, le tracé de la courbe C_e/q_e= f(C_e) donnera une droite de pente 1/(q_{max}), et d'ordonnée à l'origine 1/(q_{max}b).

L'isotherme d'adsorption, selon Langmuir, est illustrée par la Figure III.8. Par ailleurs, nous avons calculé les constantes relatives au modèle par régression linéaire (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Constantes d'isotherme de Langmuir

Constantes	AIPO ₄ -11	SAPO-11	AIPO ₄ -5	SAPO-5
q ^{exp} (mg/g)	52,62	54,99	61,96	74,10
b (L/g)	0,02	0,32	0,01	0,04
q _{max} (mg/g)	50	51,77	52,63	76 ,92
R ²	0,95	0,99	0,97	0,95

RMSE	1,21	0,55	0,57	0,85
Khi	0,41	0,06	0,087	0,20
SAE	5,83	2,67	2,64	4,76
ARE	5,53	1,84	2,42	4,09

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le modèle de Langmuir répond à la linéarité avec un $R^2 = 0,99$ pour le SAPO-11, avec de très faibles valeurs des fonctions d'erreurs. En outre, la capacité d'adsorption calculée par le modèle est de 51,77 mg/g ; elle est voisine de la valeur expérimentale, qui est de 54,99 mg/g, d'où l'applicabilité du modèle à l'adsorption de l'uranium (VI) par le SAPO-11.

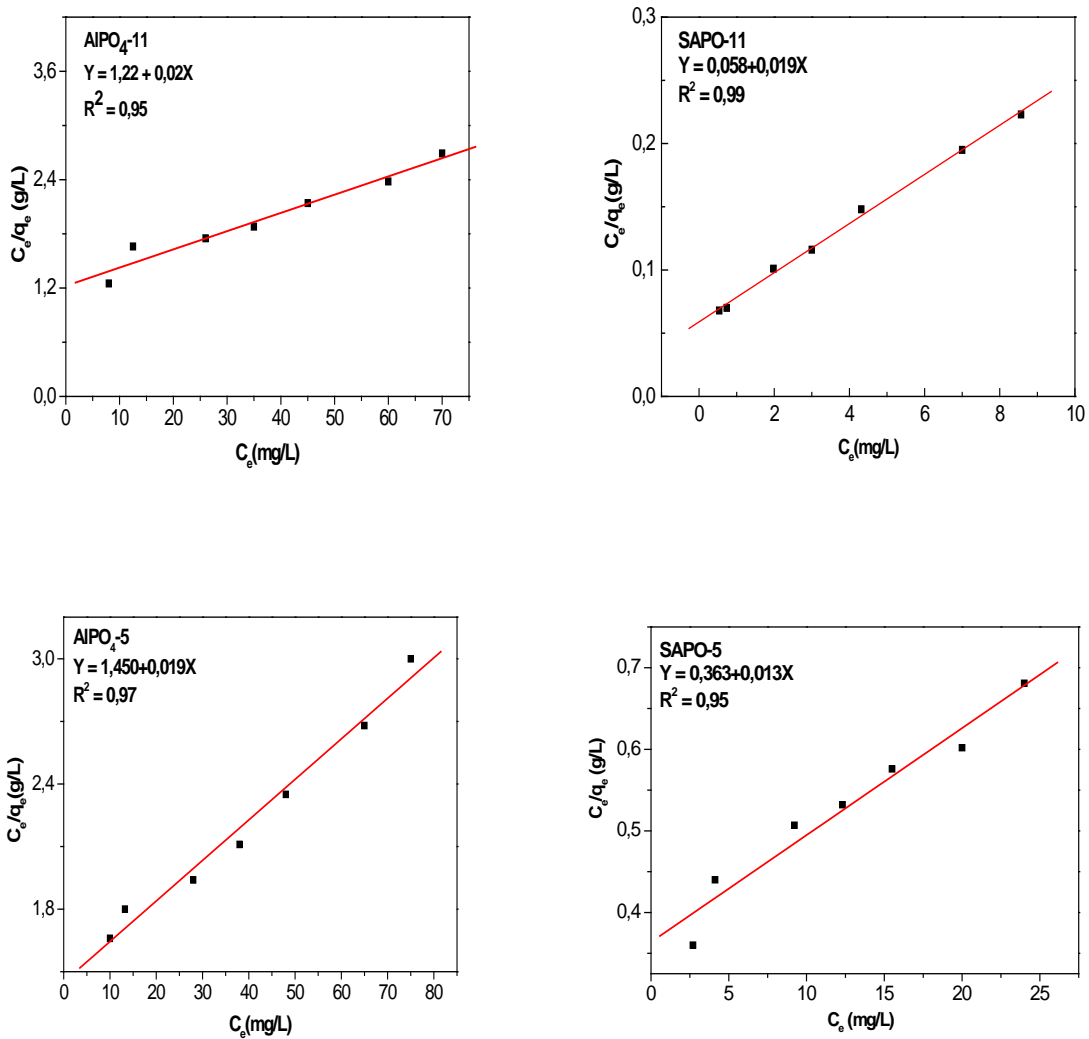


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) selon Langmuir

La viabilité d'une adsorption peut se définir par le facteur de séparation adimensionnel R_L , exprimé par l'équation (III.14) :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad (III.14)$$

La variation de R_L en fonction de la concentration initiale d'uranium pour les adsorbants AEL et AFI est représentée sur la Figure III.9.

Il apparaît que la valeur de R_L diminue quand la concentration initiale d'uranium augmente et reste toujours inférieure à 1, ce qui montre que l'adsorption est très favorable. Dans le cas de SAPO-11, la valeur de R_L , inférieure à 1 et très proche de 0 (0,015 à 0,07), est probablement révélatrice d'une sorption très faiblement réversible, voire irréversible [23].

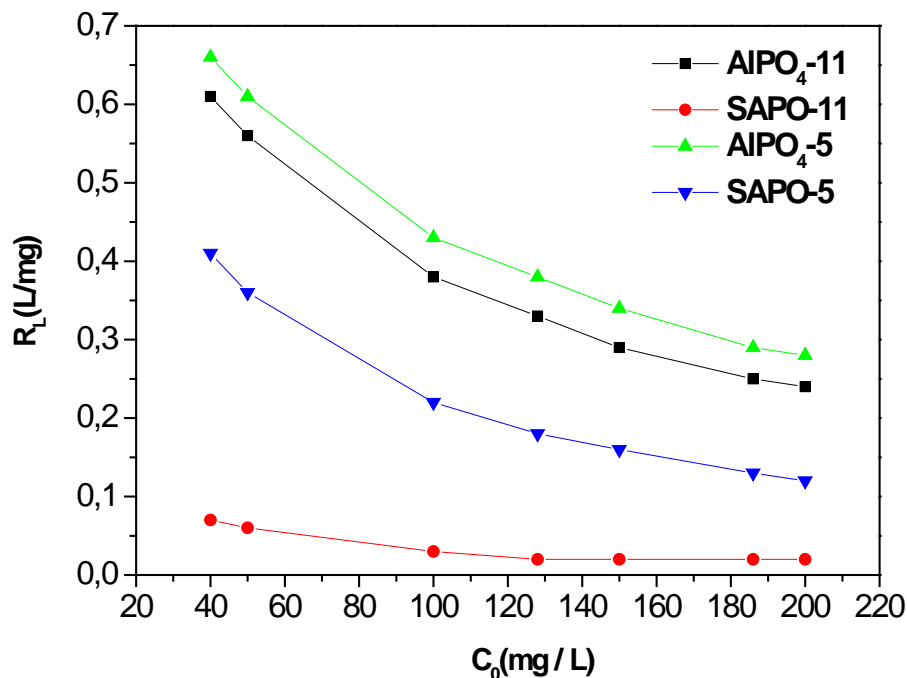


Figure III.9 : Facteur de séparation R_L des matériaux élaborés

III.7.2. Modèle de Freundlich

L'équation linéaire de Freundlich s'exprime par :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (III.15)$$

K_f et n (sans dimension) sont des constantes expérimentales associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

La Figure III.10 représente la variation de $\ln q_e = f(\ln C_e)$, pour les quatre matériaux. Ces courbes sont des droites de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine de $\ln K_f$. La fonction de la droite est utilisée pour le calcul des constantes de Freundlich (K_f et n), lesquelles sont regroupées au Tableau III.14.

D'après la valeur du facteur de corrélation de 0,99 et les faibles valeurs d'erreurs obtenues pour l'adsorbant SAPO-5, on peut conclure que le modèle de Freundlich est bien adapté pour simuler les valeurs expérimentales de l'adsorption de l'uranium par le SAPO-5.

La valeur de n est supérieure 1, ce qui indique que l'adsorption de l'uranium (VI) par les quatre adsorbants est favorable [24].

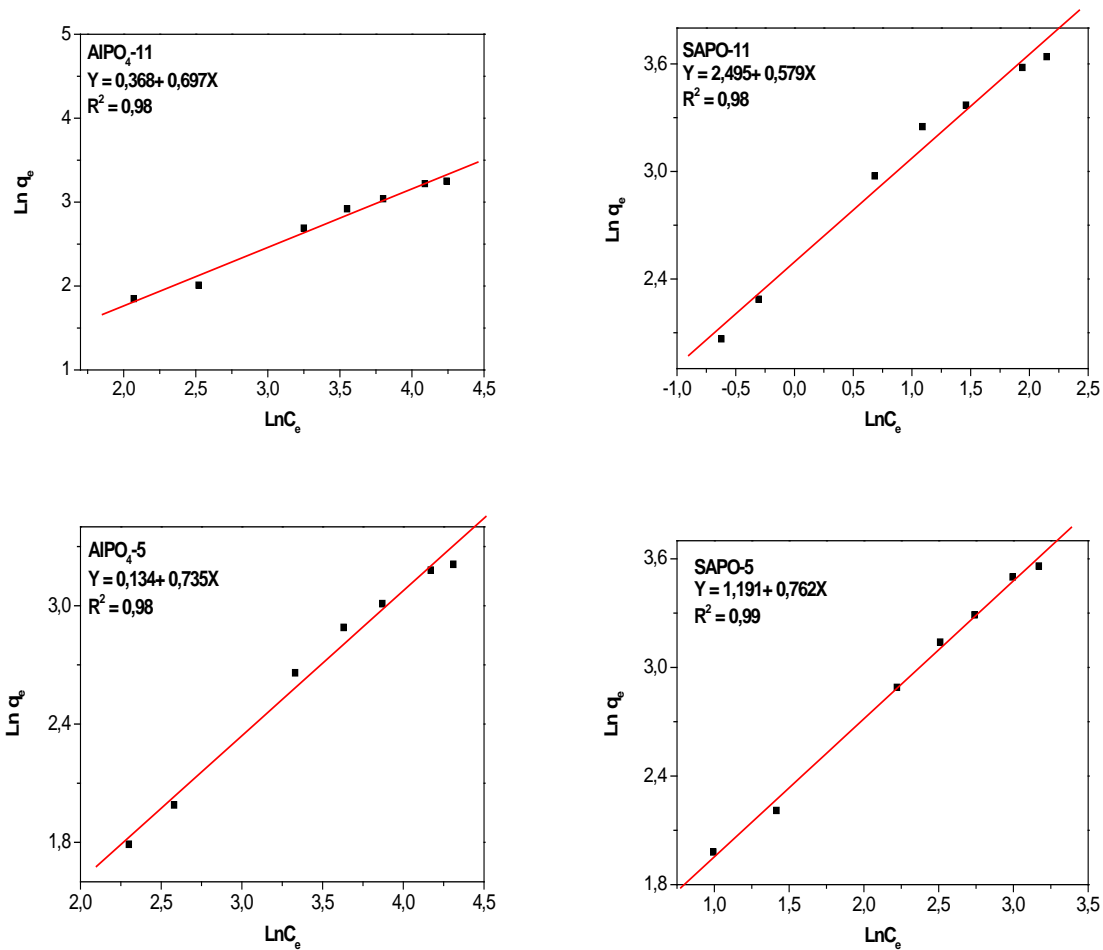


Figure III.10 : Isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) selon Freundlich

Tableau III.4 : Constantes de Freundlich

Constantes	AIPO ₄ -11	SAPO-11	AIPO ₄ -5	SAPO-5
------------	-----------------------	---------	----------------------	--------

n	1,43	1,74	1,36	1,31
k _f (mg/g)	1,44	12,12	1,14	3,28
R ²	0,98	0,98	0,98	0,99
RMSE	0,68	2,26	1,39	1,06
Khi	0,23	0,96	0,47	0,21
SAE	3,52	11,08	6,52	5,26
ARE	4,49	6,65	5,40	3,51

III.7.3. Modèle de Dubinin - Radushkevich

L'équation mathématique du modèle de Dubinin-Radushkevich est exprimée par l'équation (III.16) suivante:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - K\varepsilon^2 \quad (\text{III.16})$$

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

K : constante liée à l'énergie d'adsorption ;

q_m : capacité de saturation théorique (mg/g) ;

ε : potentiel de Polanyi (J/mole).

Le potentiel de Polanyi ε est calculé en utilisant l'équation (III.7):

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{1}{1 + C_e} \right) \quad (\text{III.17})$$

La Figure III.11 représente la variation de $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ pour les adsorbants AEL et AFI. Le tracé de $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ permet de déterminer les constantes K et q_m. Les valeurs de ces dernières ainsi que celles des fonctions d'erreur sont regroupées au tableau III.5.

Tableau III.5 : Constantes de Dubinin-Radushkevich

Constantes	AlPO ₄ -11	SAPO-11	AlPO ₄ -5	SAPO-5
K .10 ⁶ (mole/L)	-16,91	-0,23	-27,04	-2,61
q _m (mg/g)	20,81	31,57	20,81	27,54
R ²	0,79	0,92	0,90	0,83
RMSE	15,98	9,72	10,14	13,76
Khi	40,48	22,69	24,07	34,38
SAE	76,54	45,71	47,13	66,34
ARE	91,66	70,51	77,80	84,47

Les droites représentant le modèle Dubinin-Radushkevich s'éloignent des valeurs expérimentales, du fait de la faible valeur du facteur de corrélation, qui varie de 0,83 à 0,92 pour les quatre adsorbants, ainsi que les valeurs des fonctions d'erreur très élevée, d'où la non applicabilité du modèle à notre cas d'étude.

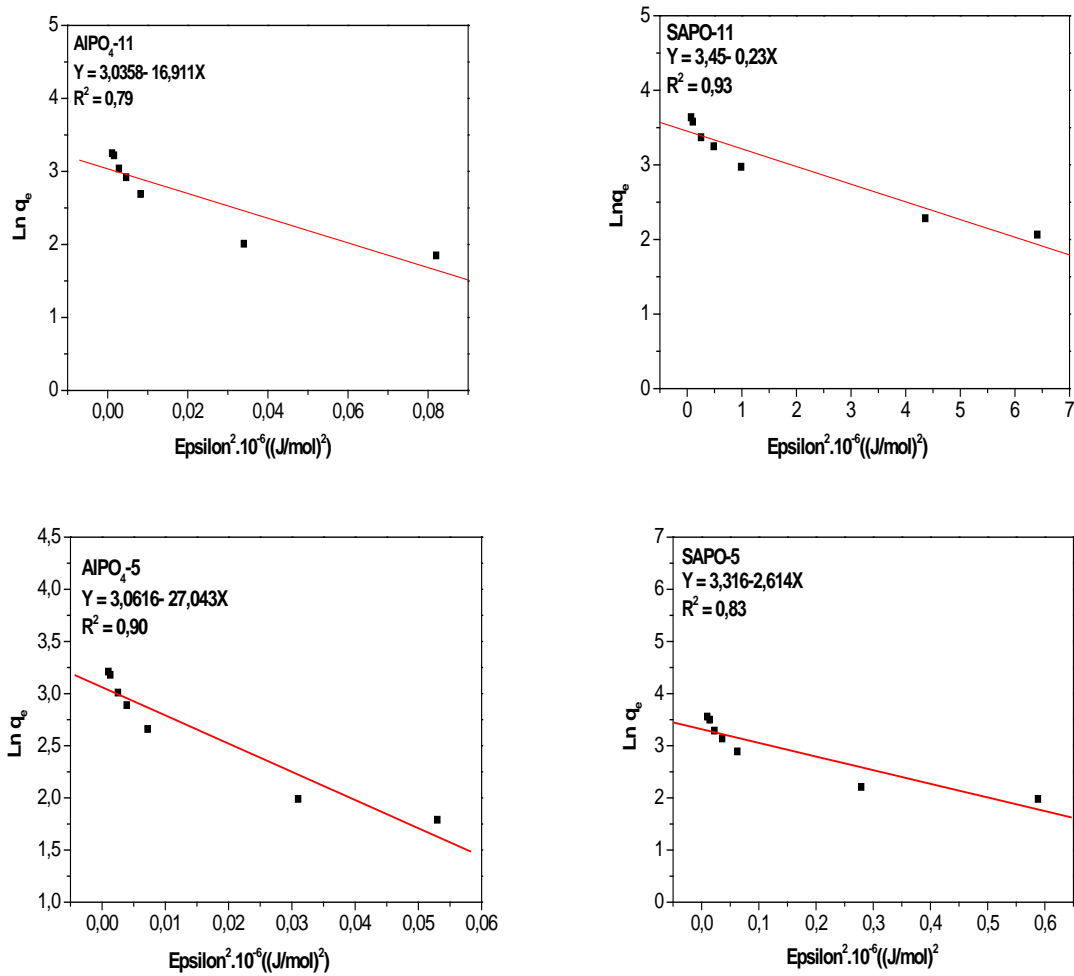


Figure III.11 : Isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) selon Dubinin-Radushkevich

III.7.4. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est représenté par l'équation (III.18)

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (III.8)$$

T : température absolue (K) ;

B_T : chaleur d'adsorption (J/mole) ;

K_T : constante de Temkin (L/mg).

Si l'isotherme de Temkin est vérifiée, le tracé de $q_e = f(\ln C_e)$ devrait être une droite de pente B_T et d'ordonnée à l'origine $B_T \ln k_T$.

La Figure III.12 représente l'isotherme de Temkin pour les adsorbants AEL et AFI. Les droites obtenues ont un coefficient de corrélation compris entre 0,98 et 0,99. Le SAPO-11 est l'adsorbant le mieux représenté par le modèle de Temkin.

Le tracé de $q_e = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les constantes de Temkin (k_T et B_T), qui sont regroupées au Tableau III.6.

Tableau III.6 : Constantes de Temkin

Constantes	AlPO ₄ -11	SAPO-11	AlPO ₄ -5	SAPO-5
K_T (mole/L)	0,20	3,38	0,17	0,53
B_T (mg/g)	9,66	11,16	9,84	13,22
R^2	0,98	0,99	0,99	0,98
RMSE	1,29	1,11	0,68	4,30
Khi	1,04	0,47	0,26	4,25
SAE	6,61	5,44	3,37	19,23
ARE	9,21	5,06	4,68	15,97

D'après les résultats du Tableau III.6, il apparaît que le modèle de Temkin et les données expérimentales obtenues pour les adsorbants AEL et AFI convergent parfaitement. Un facteur de corrélation voisin de 1 est obtenu aux faibles valeurs des fonctions d'erreurs. La valeur de $B_T > 0$, implique $\Delta\theta > 0$, ce qui traduit l'endothermicité de l'adsorption de l'uranium. Ce résultat confirme celui obtenu lors de l'étude sur l'effet de la température.

L'énergie d'adsorption, $\Delta\theta$, calculée pour les quatre adsorbants, est supérieure à 8 kJ/mole, ce qui traduit une adsorption chimique [24].

Parmi les quatre modèles d'isothermes d'adsorption examinés, un seul s'adapte aux données expérimentales relatives à l'AlPO₄-11, SAPO-11, AlPO₄-5 et SAPO-5. Les résultats de la modélisation sont récapitulés au Tableau III.7.

Selon les résultats de la modélisation (Tableau III.7), il apparaît que :

- les données expérimentales relatives à l'adsorption de l'uranium (VI) par l'AlPO₄-11 et les résultats déduits du modèle de Freundlich sont en très bon accord ;
- le modèle de Langmuir est celui qui corrobore le mieux les données expérimentales de l'adsorption d'uranium (VI) par le SAPO-11 ;

- le modèle de Temkin est celui qui représente le mieux les données expérimentales de l'adsorption par l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$;
- les données expérimentales de l'adsorption de l'uranium (VI) par le SAPO-5 sont mieux représentées par le modèle de Freundlich, d'où l'adsorption en multicouche.

Ces résultats sont justifiés par :

- la convergence des valeurs de la capacité d'adsorption expérimentales et calculées ;
- le coefficient de corrélation le plus élevé ;
- les faibles valeurs des fonctions d'erreur

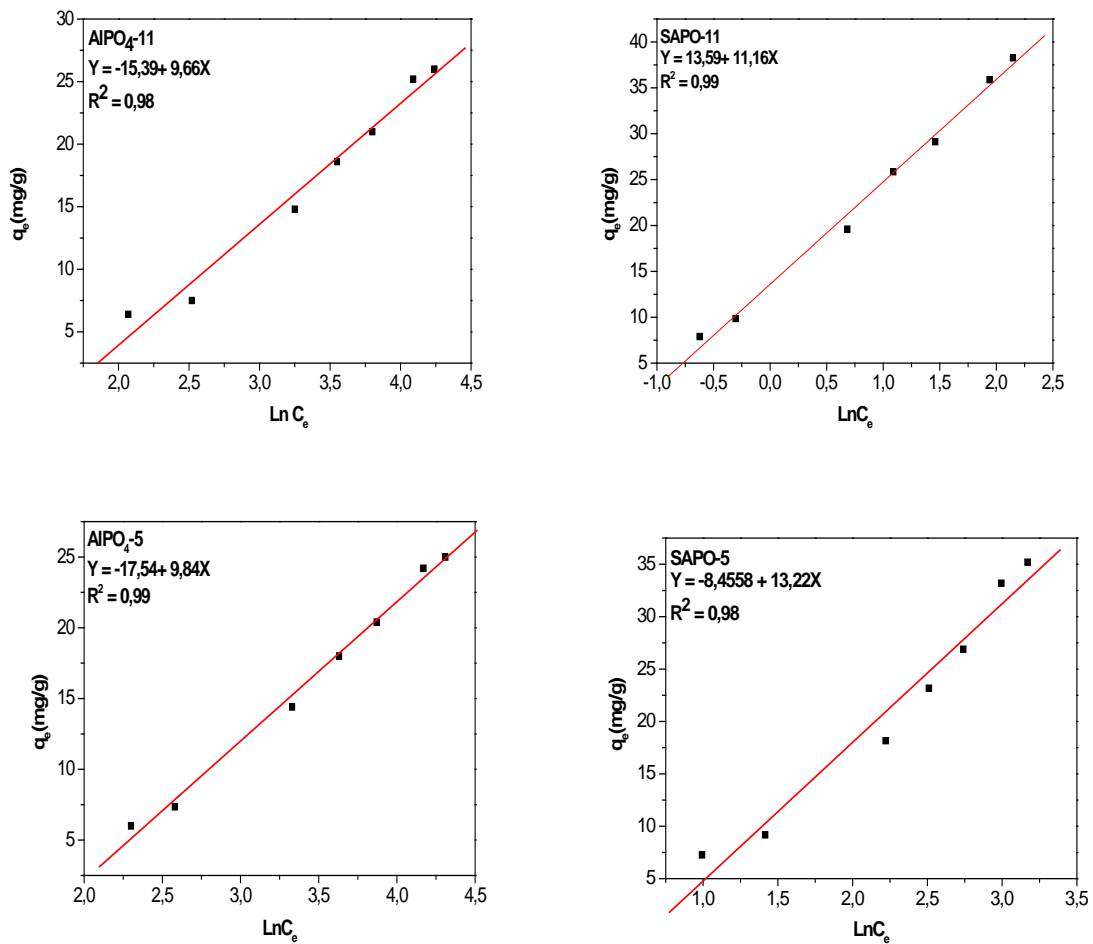


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) selon Temkin

III.8. Conclusion

D'après les résultats obtenus dans cette partie du travail, on peut conclure que les matériaux synthétisés permettent d'obtenir de bons rendements d'adsorption (70 à 93%). La capacité maximale d'adsorption varie de 52 à 74 mg/g.

L'étude de l'adsorption d'uranium (VI) par les adsorbants AlPO₄-5, SAPO-5, AlPO₄-11 et SAPO-11 nous a permis de mettre en évidence l'influence du temps de contact, de la concentration initiale en uranium, du pH et de la température sur le rendement d'adsorption.

Tableau III.7 : Récapitulatif des résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) par les AEL et AFI

	Modèle	Langmuir	Freundlich	Dubinin – Radushkevich	Temkin
AlPO ₄ -11	q _e ^{exp} (mg/g)	52,62			
	q _{max} (mg/g)	50			
	b(L.mg ⁻¹)	0,02			
	K _f (mg/g)		1,44		
	n		1,43		
	K _T (L/mg)				0,20
	B _T				9,66
	q _m (mg/g)				
	E _a (Kj/mol)				20,81
	R ²	0,95	0,99	0,17	
	RMSE	1,21	0,68	0,79	0,98
	χ ²	0,41	0,23	15,98	1,29
	SAE	5,83	3,52	40,47	1,04
ARE	5,53	4,49	76,54	6,61	
			91,66	9,21	
SAPO-11	q _e ^{exp} (mg/g)	54,99			
	q _{max} (mg/g)	51,77			
	b(L.mg ⁻¹)	0,32			
	K _f (mg/g)		12,12		
	n		1,74		
	K _T (L.mg ⁻¹)				3,38
	B _T				11,16
	q _m (mg/g)				
	E _a (Kj/mol)				31,57
	R ²	0,99	0,98	1,45	0,99
	RMSE	0,55	2,26	0,93	0,99
	χ ²	0,06	0,96	9,72	1,11
	SAE	2,67	11,07	22,69	0,47
ARE	1,84	6,65	45,71	5,44	
			70,51	5,06	
AlPO ₄ -5	q _e ^{exp} (mg/g)	61,95			
	q _{max} (mg/g)	52,63			
	b(L.mg ⁻¹)	0,01			
	K _f (mg/g)		1,14		
	n		1,36		
	K _T (L.mg ⁻¹)				0,17
	B _T				9,84
	q _m (mg/g)				
	E _a (Kj/mol)				20,81
	R ²	0,97	0,98	0,13	0,99
	RMSE	0,57	1,39	0,90	0,68
	χ ²	0,09	0,47	10,14	0,26
	SAE	2,64	6,52	24,07	3,37
ARE	2,42	5,40	47,13	4,68	
			77,80		

SAPO-5	$q_e^{exp}(mg/g)$	74,10			
	$q_{max}(mg/g)$	76,92			
	$b(L.mg^{-1})$	0,036			
	$K_f(mg/g)$		1,31		
	n		3,28		
	$K_T(L.mg^{-1})$				
	B_T				0,53
	$q_m(mg/g)$			27,54	13,22
	$E_a(Kj/mol)$			0,44	
	R^2	0,95	0,99	0,83	0,98
	RMSE	0,85	1,06	13,76	4,30
	χ^2	0,20	0,20	34,38	4,25
	SAE	4,76	5,26	66,34	19,23
	ARE	4,09	3,51	84,47	15,97

Le taux d'adsorption de l'uranium par les adsorbants élaborés est proportionnel à la concentration initiale et à la température.

Des pH de 6 et 7 favorisent, respectivement, l'adsorption de l'uranium (VI) par les adsorbants AEL et AFI.

Une masse de 0,1g d'adsorbant est suffisante pour adsorber l'uranium existant dans 150 mL d'une solution uranifère.

La modélisation des équilibres d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin a montré que les données expérimentales relatives à l'adsorption de l'uranium (VI) par l' $AlPO_4-11$, SAPO-11, l' $AlPO_4-5$ et SAPO-5 sont régies, respectivement, par les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin et Freundlich

La valeur de la constante de Freundlich $n > 1$ indique que l'adsorption est favorable

La valeur de $R_L < 1$ a montré que l'adsorption est très favorable et quand celle-ci est très proche de 0, elle est révélatrice d'une sorption très faiblement réversible, voire irréversible.

L'énergie d'adsorption positive, traduit l'endothermicité de l'adsorption de l'uranium ; et le fait qu'elle soit supérieure à 8 kJ/mole, traduit que la nature du processus d'adsorption est de nature chimique.

Enfin, on conclut que les matériaux élaborés de la famille AEL et AFI sont très efficaces dans l'adsorption des ions uranyles, particulièrement les silico-aluminophosphates qui présentent une meilleure affinité pour l'uranium (VI) que les aluminophosphates.

Références bibliographiques

- [1] M. Boufatit, « Etude spectrophotométrique des réactions de l'Arsenazo : applications à l'analyse manuelle et automatique des des minéralisations» .Thèse de magister, USTHB ,1983.
- [2] S.H. Jhung, Y.K. Hwang, J .S.Chang, S.E. Park, Micropor. Mesopor. Mater ., 67 (2004) 151–157.
- [3] K.L. Wasewar, M. Atif, B. Prasad, I.M. Mishra, Clean ., 36 (2008) 320–329.
- [4] M.N. Sahmoune, K. Louhab, A Boukhiar. Int. J. Environ. Res ., 3 (2009) 229–238.
- [5] M.N. Sahmoune, K Louhab, J. Arabian. Sci. Eng., 35 (2010) 69–80.
- [6] N. Ouazene, M.N. Sahmoune, Int. J. Chem. React. Eng ., 8 (2010) A151.
- [7] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Chem. Eng. J ., 156 (2010) 2–10.
- [8] N. Ouazene, A. Lounis, Color. Technol ., 128 (2011) 21–27.
- [9] M.K. Sureshkumar, D. Das, M.B. Mallia, P.C. Gupta, J. Hazard. Mater ., 184 (2010) 65–72.
- [10] A.K. Rahman, M.R. El-Sourougy, J. Nuclear. Rad. Sci ., 17 (2006) 21–27.
- [12] L.M. Camacho, S. Deng, R. R. Parra, J. Hazard. Mater ., 175 (2010) 393–398.
- [13] S. Yusan, S. Akyil, J. Hazard. Mater ., 160 (2008) 388–395.
- [14] Y. Feng, H. Jiang, S. Li, J. Wang, X. Jing, Y. Wang, M. Chen, Colloid .Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 407 (2013) 49–57.
- [15] S. Korichi, A. Bensmaili, J. Hazard. Mater ., 169 (2009)780–793.
- [16] J. Yu, J. Wang, Y. Jiang, Nucl. Eng. Technol ., (2016) (in press).
- [17] M. Mezaguer,« Séparation d'un lixiviat uranifère sur une biomasse de type: Pleurotus mutilus ». Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Algérie, 2010.
- [18] D. Hritcu, D. Humelnicu, G. Dodi, M.L. Popa, Carbohyd. Polymers ., 87 (2012) 1185–1191.
- [19] A. Nilchi ,T. S. Dehaghan, S. R. Garmarodi, Desalination, 321 (2013) 67–71.
- [20] A. Kilislioglu. Appl. Radiat. Isotopes, 58 (2003) 713–717.
- [21] J. Kornatowski, C. R. Chimie , 8 (2005) 561–568.
- [22] E.M. Flanigen, Stud. Surf. Sci. Catal ., 37 (1988) 13–27.
- [23] F. Al Mardini, « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux; Effet compétiteur des matières organiques naturelles »; Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2008.

- [24] A. Hamouche, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ». Thèse de Doctorat. Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, 2012.

CHAPITRE IV
ETUDE CINETIQUE ET
THERMODYNAMIQUE

Chapitre IV

Etude cinétique et thermodynamique

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de l'uranium (VI) par les supports aluminophosphates et silico-aluminophosphates. Les résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption ont fait l'objet d'une modélisation mathématique. Celle-ci a permis de déterminer les paramètres relatifs à chaque processus d'adsorption.

IV.1. Protocole expérimental

Nous avons réalisé des expériences en batch dans une série de flacons fermés en polyéthylène de 150 mL. Dans chaque flacon, nous introduisons une masse m d'adsorbant et un volume V d'une solution de nitrate d'uranyle. Le mélange est soumis à une agitation à 200 tr/min durant 4h, à l'aide d'une secoueuse et à une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Un prélèvement est effectué à chaque temps d'agitation (5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 et 240 min). Les deux phases, solide et liquide, sont séparées par centrifugation. Les filtrats obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV visible, en utilisant la méthode de dosage *Arsenazo III* à 652 nm. Les expériences portant sur la cinétique d'adsorption ont été menées dans les conditions opératoires présentées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Conditions opératoires de l'étude cinétique

Paramètres	AlPO ₄ -11	SAPO-11	AlPO ₄ -5	SAPO-5
Concentration initiale (mg/L)	50	50	50	50
pH	6	6	7	7
Rapport S/L (g/ mL)	0,1/150	0,1/150	0,1/150	0,1/150
Température (°C)	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 2

IV.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption consiste en l'étude de la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un solide adsorbant en fonction du temps. Le but étant d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption. Trois modèles sont, généralement, utilisés pour approcher les données expérimentales : pseudo-premier ordre,

pseudo-deuxième ordre et la diffusion intra-particulaire [2- 4].]. Les équations y afférentes sont récapitulées au Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Récapitulatifs des équations et tracés des modèles cinétiques appliqués

Modèles	Equations	Tracés
- Pseudo premier-ordre	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$	$\log(q_e - q_t) = f(t)$
- Pseudo deuxième-ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$	$\frac{t}{q_t} = f(t)$
- Diffusion intraparticulaire	$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + C$	$q_t = f(t^{0.5})$

Il est difficile de choisir un modèle théorique qui puisse représenter le mieux l'isotherme expérimentale. Cependant, il existe plusieurs critères d'évaluation des résultats obtenus par chaque modèle et qui permettent par la suite de se rapprocher du modèle le plus représentatif. Dans cette étude, le coefficient de corrélation et quatre fonctions différentes d'erreurs (erreur quadratique moyenne (RMSE), test du chi carré (χ^2), somme des erreurs absolues (SAE) et erreur relative moyenne (ARE), sont utilisés comme critères d'analyse et de validité des modèles théoriques par rapport aux résultats expérimentaux [5-9].

IV.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

La loi de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre, proposé par Lagergren, est exprimée par l'équation (IV.1) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (\text{IV.1})$$

Si la relation de Lagergren est vérifiée, le tracé de $\log(q_e - q_t) = f(t)$ donnera une droite de pente- k_1 , et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

Le tracé des cinétiques de pseudo-premier ordre des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11 , $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 sont représentés sur la Figure IV.1. Les fonctions des droites sont utilisées pour le calcul des constantes relatives à ce modèle (k_1 et q_e). Les valeurs de ces constantes ainsi que celles des fonctions d'erreur sont regroupées au tableau IV.3.

D'après les résultats du tableau IV.3, nous constatons que les valeurs des coefficients de régression R^2 s'éloignent de l'unité et celles des fonctions d'erreurs sont trop élevées. De plus, les capacités d'adsorption à l'équilibre, calculées par ce modèle, sont très divergentes des valeurs expérimentales. Ces résultats montrent que le modèle de pseudo-premier ordre ne

s'ajuste pas aux données expérimentales, et la cinétique d'adsorption de l'uranium (VI) par $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11 , $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 ne répond pas au modèle de pseudo-premier ordre.

En effet, plusieurs travaux, cités dans la littérature ont montré que l'adsorption de l'uranium (VI) ne répond pas au modèle de pseudo-premier ordre [10-12].

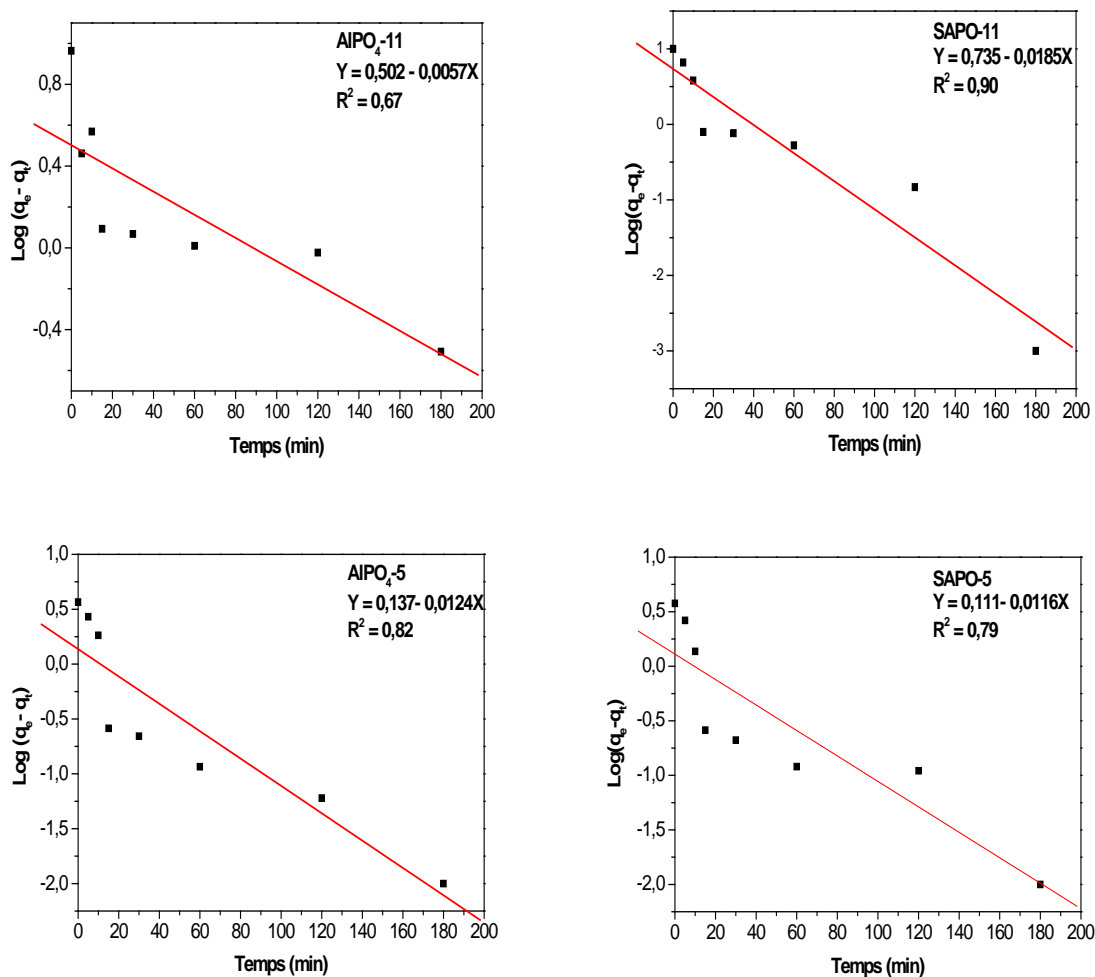


Figure IV.1 : Cinétiques de pseudo premier ordre de l'adsorption de l'uranium (VI)

Tableau IV.3 : Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre

Constantes	AlPO ₄ -11	SAPO-11	AlPO ₄ -5	SAPO-5
q _e ^{exp} (mg/g)	52,62	54,99	61,96	74,01
K ₁ (min ⁻¹)	0,01	0,04	0,03	0,03
q _e (mg/g)	3,17	5,43	1,37	1,29
R ²	0,67	0,90	0,82	0,79
RMSE	53,48	51,78	2,40	2,71
χ ²	11170	3290	26,63	39,96
SAE	316,30	306,22	13,42	15,41
ARE	95,99	90,87	64,93	71,26

IV.2.2. Modèle de pseudo deuxième ordre

Le modèle de pseudo deuxième ordre est représenté par la l'équation (IV.2) suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (\text{IV.2})$$

Le tracé de $\frac{t}{q_t} = f(t)$ pour les quatre matériaux étudiés sont représentés sur la Figure IV.2. Ceux ci sont des droites de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$. Les valeurs des constantes cinétiques du modèle de pseudo deuxième ordre et les fonctions d'erreur sont regroupées au Tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Constants cinétiques du modèle pseudo deuxième ordre

Constantes	AlPO ₄ -11	SAPO-11	AlPO ₄ -5	SAPO-5
q _e ^{exp} (mg/g)	52,62	54,99	61,96	74,01
K ₂ (g/ mg.min)	0,02	0,04	0,09	0,10
q _e (mg/g)	49,26	50,25	53,79	74,07
R ²	0,99	1	0,99	1
RMSE	0,99	1,27	0,42	0,42
χ ²	0,13	0,22	0,63	0,48
SAE	5,17	5,87	2,44	1,98
ARE	1,39	1,60	1,62	1,28

D'après ces résultats, la constante de vitesse K₂ utilisés a permis d'établir le classement suivant :

$$K_2 \text{ SAPO-5} > K_2 \text{ AlPO}_4\text{-5} > K_2 \text{ SAPO-11} > K_2 \text{ AlPO}_4\text{-11}$$

La valeur la plus élevée de K_2 a été obtenue avec l'adsorbant SAPO-5. Ceci montre que ce dernier adsorbe l'uranium (VI) plus rapidement que les autres matériaux, alors que l' AlPO_4 -11 présente une adsorption lente. Ce résultat est en accord avec celui obtenu dans l'étude de l'effet du type d'adsorbant traité dans le Chapitre III. Cette différenciation de la vitesse d'adsorption peut s'expliquer par l'importance de la surface spécifique du SAPO-5, comparé aux autres matériaux dont les surfaces se classent comme suit :

$$S_{\text{BET SAPO-5}} > S_{\text{BET AlPO}_4\text{-5}} > S_{\text{BET SAPO-11}} > S_{\text{BET AlPO}_4\text{-11}}$$

Selon les résultats du modèle de deuxième ordre (Tableau IV.4), nous avons noté que les valeurs du facteur de corrélation sont comprises entre 0,99 et 1 et celles des fonctions d'erreur RMSE, χ^2 , SAE et ARE sont faibles. De plus, les valeurs de la capacité d'adsorption calculées et expérimentales sont très convergentes. Ceci démontre la bonne représentativité du modèle de pseudo-deuxième ordre de la cinétique d'adsorption de l'uranium.

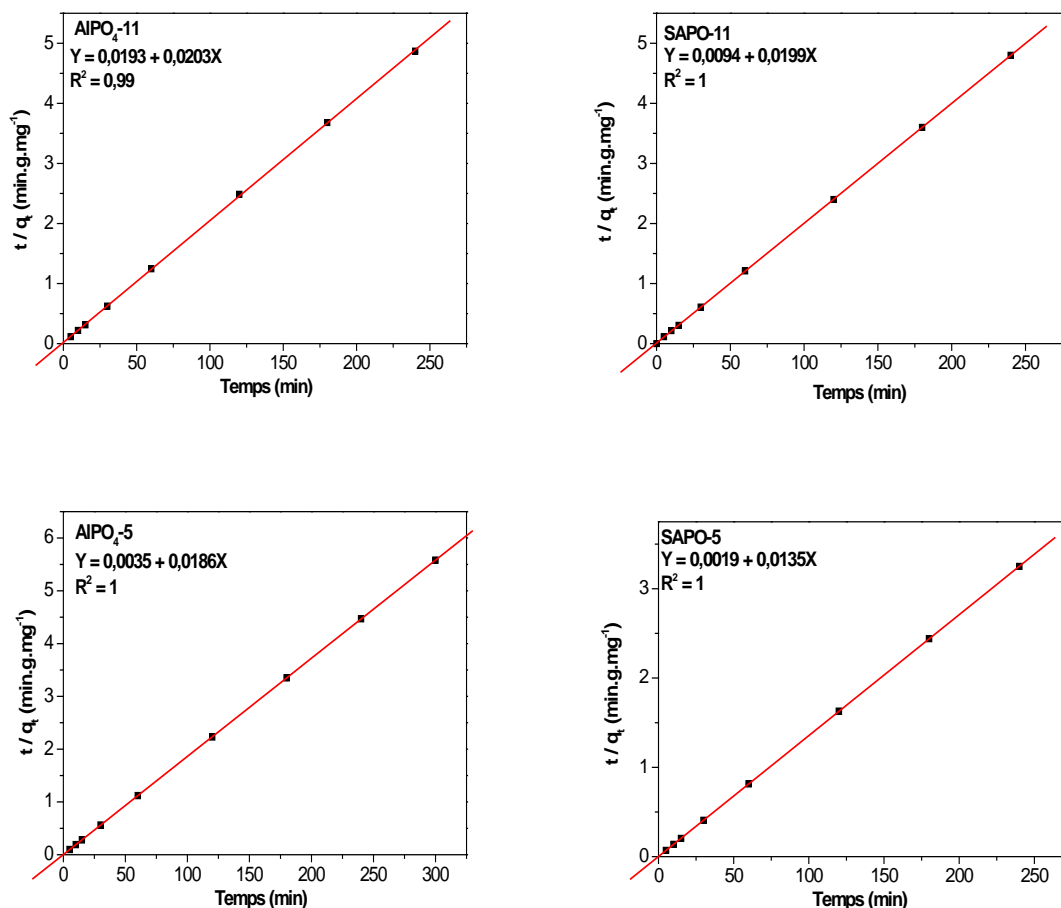


Figure IV.2 : Cinétiques de pseudo deuxième ordre de l'adsorption de l'Uranium (VI)

Suivant la littérature, plusieurs systèmes d'adsorption de l'uranium (VI), régis par le modèle de pseudo-deuxième ordre, suggère l'existence d'une chimisorption [13-16]. En effet, ce mécanisme est aussi observé dans le cas de l'adsorption de l'uranium (VI) par les aluminophosphates et silico-aluminophosphates (AlPO₄-11, SAPO-11, AlPO₄-5 et SAPO-5).

Cette chimisorption peut être expliquée par des liaisons covalentes entre l'uranium et les groupements hydroxyles (P-OH, Al-OH et Si-O(H)-Al) (Figure IV.3), présents dans la structure SAPO et (P-OH, Al-OH) présents dans la structure AlPO [17- 19]

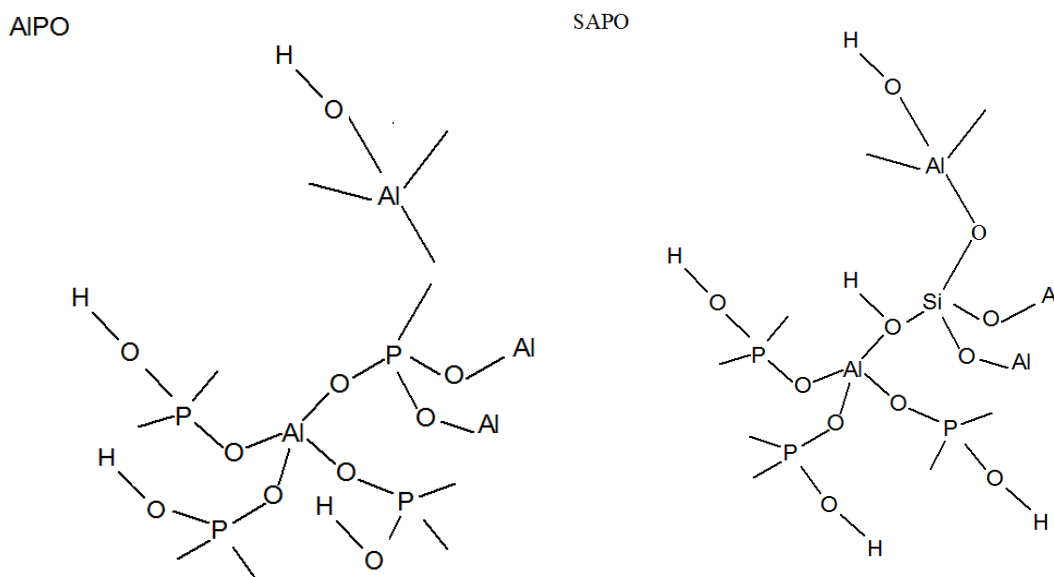
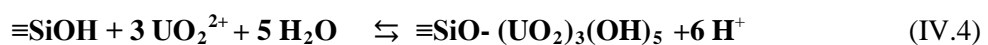


Figure IV.3 : Les différents groupements hydroxyles présents dans les matériaux AlPO et SAPO

Les réactions chimiques, pouvant avoir lieu entre l'ion uranyle et les groupements silanol et aluminol hydroxylés sont présentés par les équilibres suivants [20] :



IV.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

L'identification du mécanisme de diffusion des ions uranyles a été réalisée en appliquant les résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption au modèle de diffusion intra-particulaire dont l'expression mathématique est donnée par l'équation (IV.7) suivante :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0,5} + C \quad (IV.7)$$

Les tracés de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'ion uranyle sont représentés sur la Figure IV.4

Dans notre cas d'étude, les courbes présentent une bilinéarité et une déviation des droites par rapport à l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores n'est pas la seule étape de régulation de vitesse [21].

La représentation de Weber-Morris donne un système bi-linéaire pour les quatre matériaux utilisés, ce qui signifie que deux étapes gouvernent le processus d'adsorption [22].

La première linéarité, qui correspond à une adsorption rapide, pourrait être due à l'adsorption sur la surface externe des adsorbants, où la diffusion intra-particulaire n'a aucune contribution significative. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive où la diffusion intra-particulaire représente l'étape limitante du mécanisme [23].

Selon la littérature, une cinétique similaire, en deux étapes, a été observée lors de l'adsorption de l'uranium (VI) [24, 25].

Les figures IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8 sont tracées pour déterminer les constantes de ce modèle (k_{id1} , k_{id2} , C_1 et C_2) pour l'ensemble des matériaux utilisés. Les valeurs de ces constantes sont regroupées au Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Constantes de diffusion intra-particulaire

Paramètres	AlPO ₄ -11	SAPO-11	AlPO ₄ -5	SAPO-5
K_{id1} (mg.g ⁻¹ min ^{-0,5})	3,07	3,50	1,46	1,44
R_1^2	0,99	0,99	0,94	0,99
C_1 (mg/g)	35,43	35,96	47,56	67,88
K_{id2} (mg.g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,03	0,08	0,02	0,02
R_2^2	0,96	0,99	0,92	0,90
C_2 (mg/g)	47,91	48,82	53,37	73,46

Suivant les résultats du tableau IV.5, nous constatons que la constante de vitesse de diffusion K_{id1} de la première étape est plus élevée que K_{id2} de la seconde étape, et cela, pour les quatre matériaux étudiés. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'uranium est d'abord adsorbé par la surface externe, ce qui accroît la vitesse d'adsorption. Une fois que la surface externe est totalement saturée, l'uranium diffuse dans les pores internes des particules, où la résistance à la diffusion augmente. Cette modification de la résistance entraîne une diminution de la vitesse de diffusion [26].

Les valeurs de C fournissent des informations relatives à l'épaisseur de la couche limite [27]. Elles évoluent selon l'ordre suivant : $C_{SAPO5} > C_{AIPO4-5} > C_{SAPO11} > C_{AIPO4-11}$, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche limite est plus importante pour les matériaux de structure AFI que pour les matériaux de structure AEL. La plus grande valeur de C , obtenue pour le SAPO-5, suggère que la diffusion en surface a un rôle déterminant, étant donné qu'elle est considérée comme une étape limitante du processus d'adsorption [28].

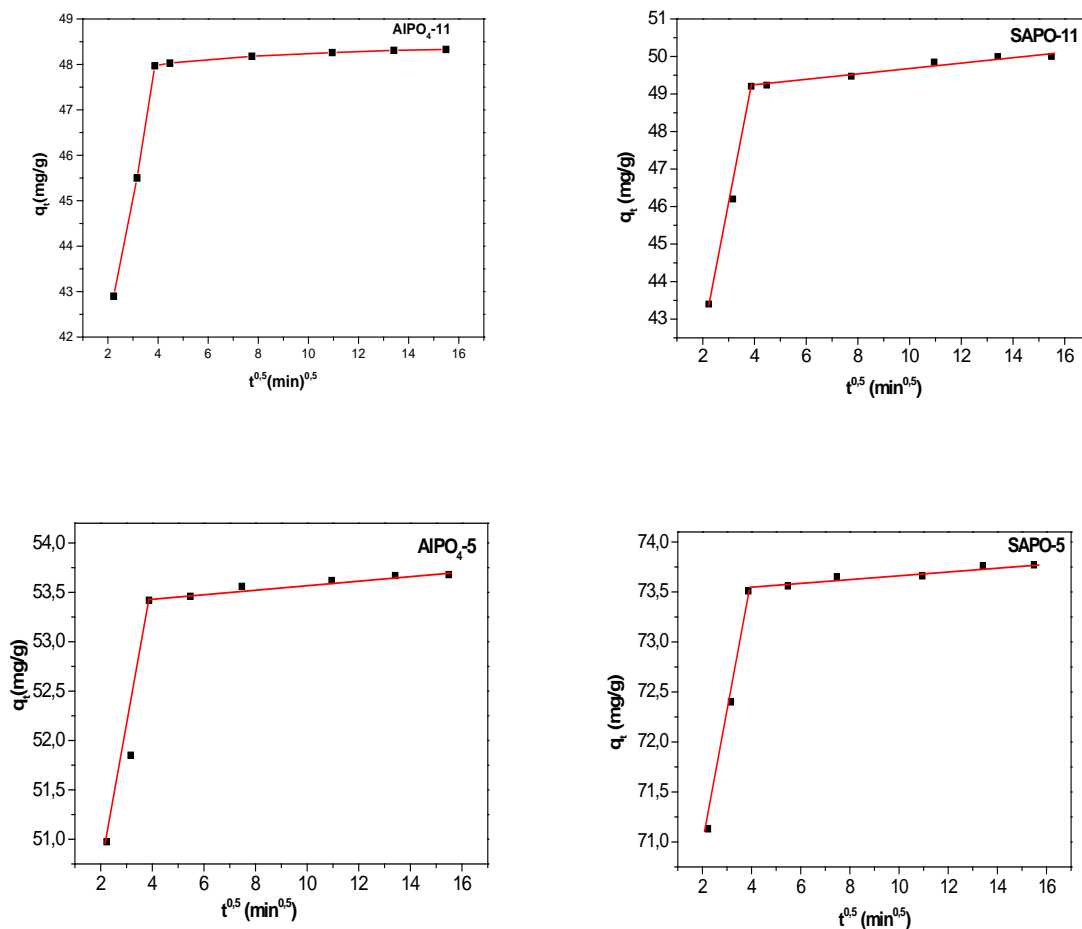


Figure IV.4 : Cinétiques de diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'uranium

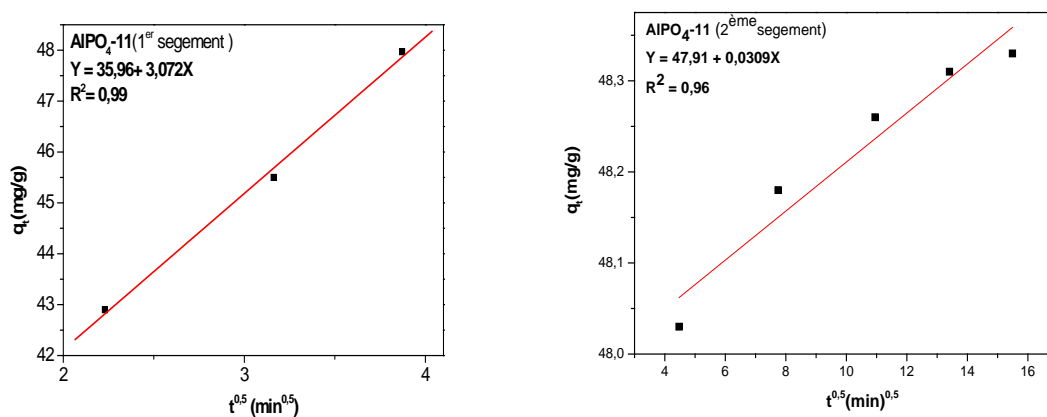


Figure IV.5 : Détermination des constantes de diffusion K_{id1} et K_{id2} de l'AlPO₄-11

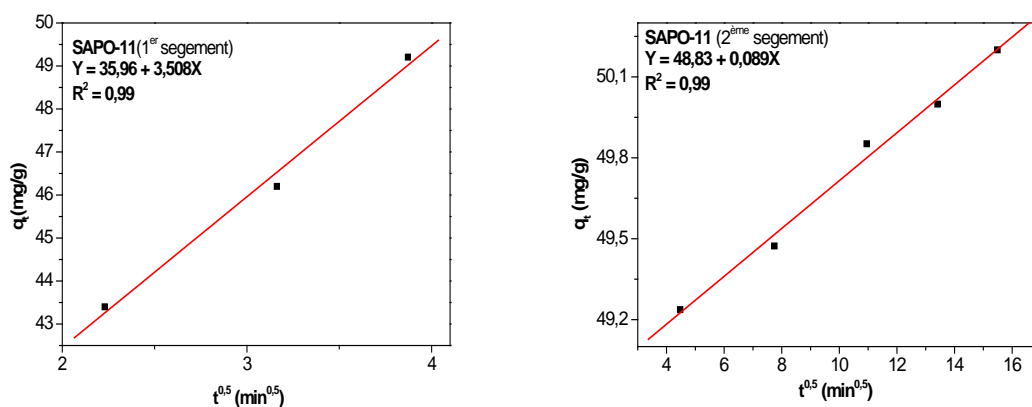


Figure IV.6 : Détermination des constantes de diffusion K_{id1} et K_{id2} du SAPO-11

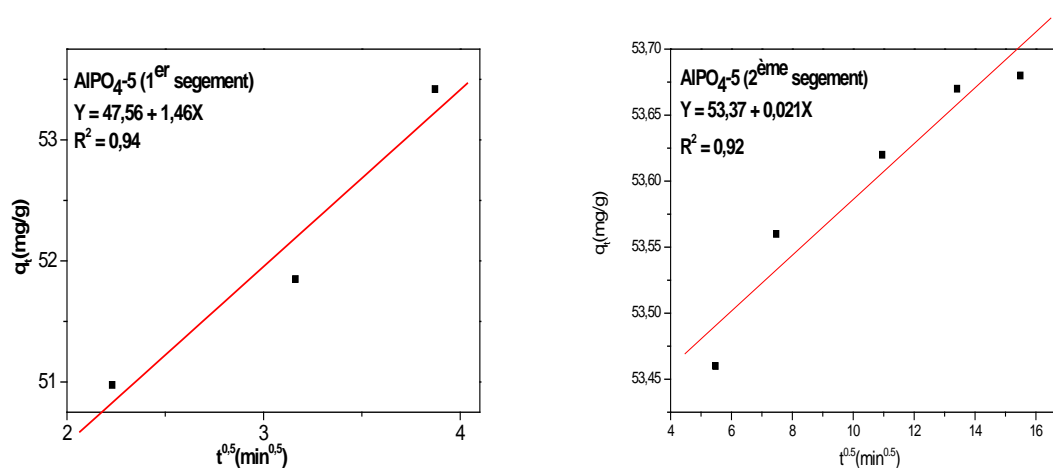


Figure IV.7 : Détermination des constantes de diffusion K_{id1} et K_{id2} de l'AlPO₄-5

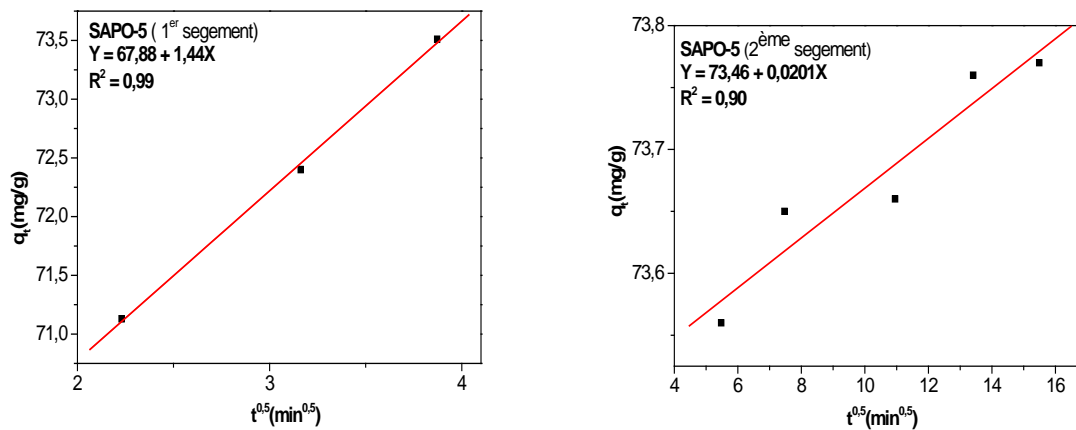


Figure IV.8 : Détermination des constantes de diffusion K_{id1} et K_{id2} du SAPO-5

IV.3. Etude thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement un puits de potentiel caractérisé par l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes : un terme enthalpique, qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante et un terme entropique, qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. Ces derniers, sont calculés à partir de l'équation (IV.7) suivante [29]:

$$\ln K_d = \ln \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{IV.7})$$

K_d : coefficient de distribution ;

ΔS° : entropie standard ;

ΔH° : enthalpie standard ;

T : température ;

R : constante des gaz parfait.

Le coefficient de distribution est calculé par l'équation (IV.8) :

$$K_d = (C_i - C_{eq}) \frac{V}{C_{eq}} m \quad (IV.8)$$

C_i : concentration initiale d'uranium ;

C_{eq} : concentration d'uranium à l'équilibre ;

V : volume de la solution uranifère ;

m : masse de l'adsorbant.

La pente des droites obtenues lors du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, permet de calculer ΔH° , et l'ordonnée à l'origine permet le calcul de ΔS° .

IV.4. Protocole expérimental

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle [20 -50°C]. Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 150 mL de solution d'uranium à 50 mg/L de concentration, et des masses d'adsorbant de 0,1 g (AlPO₄-5, SAPO-5, AlPO₄-11 et SAPO-11), le pH initial étant de 6, pour les adsorbant AFI (AlPO₄-5 et SAPO-5) et de 7 pour les adsorbant AEL (AlPO₄-11 et SAPO-11). Ces mélanges ont été soumis à une agitation de 200 tr/min, pendant 2 h dans un bain thermostaté agité. La concentration résiduelle d'uranium a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible, suivant la méthode d'Arrsenazo III.

Les résultats exploités dans cette partie sont relatifs à l'étude thermodynamique d'adsorption de l'uranium (VI) par les supports synthétisés. Les conditions opératoires sont précisées au Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Conditions opératoires de l'étude thermodynamique

Paramètres	AlPO ₄ -5	SAPO-5	AlPO ₄ -11	SAPO-11
Concentration initial de l'uranium (mg/L)	50	50	50	50
pH	7	7	6	6
Rapport S/L	0,1 /150	0,1 /150	0,1 /150	0,1 /150
Temps de contact (min)	120	120	120	120

IV.5. Etude thermodynamique de l'adsorption de l'uranium (VI)

La Figures IV.9 représente la variation de $\ln K_d = f(1/T)$ des adsorbants. L'équation de la droite obtenue permet de calculer les constantes thermodynamiques, où la pente représente

$\frac{\Delta H}{R}$, et l'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S}{R}$. Les constantes thermodynamiques des matériaux AEL et AFI sont regroupées au Tableau IV.7.

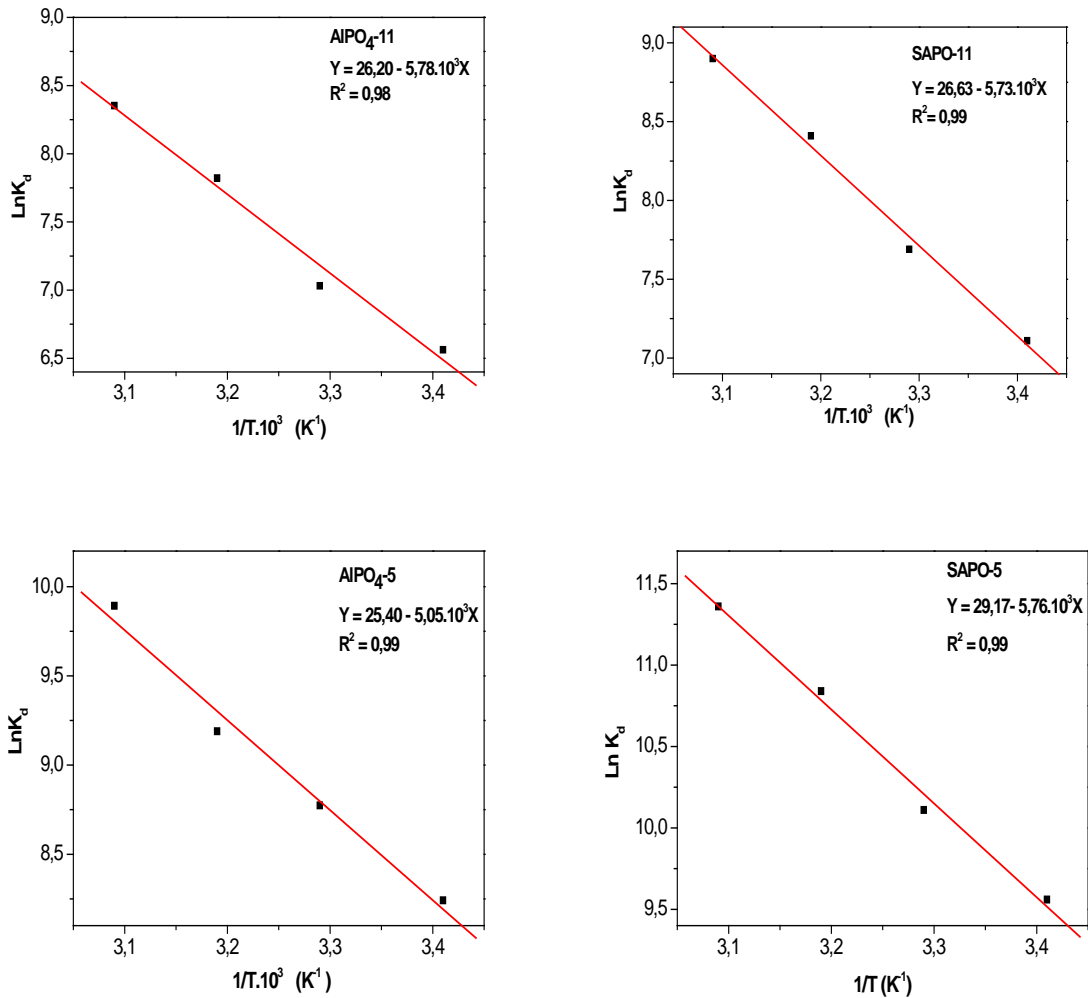


Figure IV.9 : Détermination des constantes thermodynamiques des matériaux élaborés

D'après les résultats du tableau IV.7, nous constatons que la valeur de ΔH , calculée pour les quatre adsorbants, est positive, ce qui traduit un processus d'adsorption endothermique. Ce résultat confirme celui obtenu lors de l'étude de l'effet de la température.

Les valeurs de $\Delta H^\circ > 40$ kJ/mole suggère une chimisorption. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de l'étude cinétique (l'adsorption est régie par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre).

La valeur de $\Delta S^\circ > 0$ reflète l'affinité de l'adsorbant en vers l'uranium. La principale source de ce gain d'entropie peut être due à la rupture de la zone hydratée formée autour de

l'atome d'uranium, ce qui permet une interaction directe entre l'uranium (VI) et l'adsorbant, ce qui induit un effet positif de l'entropie qui favorise la stabilité du complexe U(VI)-adsorbant par des interactions covalentes type chimisorption [30].

La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs indique la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption, qui est de plus en plus spontané aux températures élevées.

Tableau IV.7 : Constantes thermodynamiques des matériaux AEL et AFI

Paramètres thermodynamiques	AlPO ₄ -11	SAPO-11	AlPO ₄ -5	SAPO-5
ΔH° (kJ/mole)	48,05	47,63	41,95	47,88
ΔS° (J/mole.K)	217,82	221,40	211,16	242,51
ΔG° (kJ/mole) T=293,15K	-15,80	-17,27	-19,95	-23,21
ΔG° (kJ/mole) T=303,15K	-17,98	-19,48	-22,06	-25,63
ΔG° (kJ/mole) T=313,15K	-20,16	-21,70	-24,17	-28,06
ΔG° (kJ/mole) T=323,15K	-22,33	-23,91	-26,28	-30,48

IV.6. Conclusion

De l'étude cinétique, nous pouvons conclure que les données expérimentales de l'adsorption de l'uranium (VI) par les adsorbants AEL et AFI et celle du modèle pseudo-premier ordre sont très divergentes.

L'adsorption de l'uranium (VI) est régie par le modèle cinétique de pseudo-second ordre, ce qui traduit un processus de chimisorption.

La bi-linéarité de la cinétique de diffusion intra particulaire indique qu'au moins deux ou plus mécanismes interviennent dans le processus d'adsorption de l'uranium. Celui-ci est adsorbé par la surface externe des adsorbants, après saturation, l'uranium diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne d'AlPO₄-11, SAPO-11, AlPO₄-5 et SAPO-5.

L'étude thermodynamique a permis de déterminer les constantes thermodynamiques relatives au différents processus d'adsorption.

La valeur positive de ΔH° suggère que le processus d'adsorption est endothermique. Cette valeur positive, supérieure à 40 kJ/mole, traduit un processus de chimisorption.

Les valeurs de ΔS° positives reflètent l'affinité des adsorbants envers l'uranium. Les adsorbants silico-aluminophosphates (SAPO-11 et SAPO-5) ont une meilleure affinité pour l'uranium que les aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-11}$ et $\text{AlPO}_4\text{-5}$).

Enfin, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption de l'uranium par les quatre matériaux élaborés est spontané et que cette spontanéité augmente avec la température.

Références bibliographiques

- [1] M. Barkat, D. Nibou, S. Amokrane, S. Chegrouche, A. Mellah, C. R. Chimie, 18 (2015) 261–269.
- [2] M. Yari, M. Rajabi, O. Moradi, A. Yari, M. Asif, S. Agarwal, V.K. Gupta, J. Mol. Liq., 209 (2015) 50–57.
- [3] M. Rajabi, O. Moradi, A. Mazlomifar, Int. J. Nano Dimens., 6 (3) (2015) 227–240.
- [4] M. Rajabi, B. Mirza, K. Mahanpoor, M. Mirjalili, F. Najafi, O. Moradi, H. Sadegh, R. Shahr yari-ghoshekandi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, J. Ind. Eng. Chem., 34 (2016) 130–138
- [5] K.L. Wasewar, M. Atif, B. Prasad, I.M. Mishra, Clean., 36 (2008) 320–329.
- [6] M.N. Sahmoune, K. Louhab, A. Boukhiar. Int. J. Environ. Res., 3 (2009) 229–238.
- [7] M.N. Sahmoune, K. Louhab, J. Arabian. Sci. Eng., 35 (2010) 69–80.
- [8] N. Ouazene, M.N. Sahmoune, Int. J. Chem. React. Eng., 8 (2010) A151.
- [9] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Chem. Eng. J., 156 (2010) 2–10.
- [10] K.M. Abd El- Rahman, M.R. El-Sourougy, N.M. Abdel Monem, I.M. Ismail, J. Nucl. Radiochem. Sci., 7 (2006) 21–27.
- [11] H.K. Boparai, M. Joseph, D.M. O’Carroll, J. Hazard. Mater., 186 (2011) 458–465.
- [12] H. Parab, S. Joshi, N. Shenoy, R. Verma, A. Lali, M. Sudersanan, Bioresour Technol., 96 (2005) 1241–1248.
- [13] L. Tan, Q. Liu, X. Jing, D. Song, J. Liu, D. Song, S. Hu, L. Liu, J. Wang, Chem. Eng. J., 273 (2015) 307–315.
- [14] H.R. Shakur, Kh. Rezaee Ebrahim Saraee, M.R. Abdi, G. Azimi, Appl. Radiat. Isotopes, 118 (2016) 43–55.
- [15] C. Chen, J.L. Wang, J. Environ. Radioact., 162–163 (2016) 134–145.
- [16] J.L. Wang, C. Chen, Bioresous. Technol., 160 (2014) 129–14.
- [17] A. Izadbakhsh, F. Farhadi, F. Khorasheh, S. Sahebdehfar, M. Asadi, Y.Z. Feng, Appl. Catal., 364 (2009) 48–56.
- [18] D. Arias, A. Colmenares, M.L. Cubeiro, J. Goldwasser, C.M. Lopez, F.J. Machado, V. Sazo, Catal. Lett., 45 (1997) 51–58.
- [19] A. Krestou, A. Xenidis, D. Pnias, Miner. Eng., 16 (2003) 1363–1370.
- [20] S. Korichi, A. Bensmaili, J. Hazard. Mater., 169 (2009) 780–793.

- [21] N. Gokulakrishnan, A. Pandurangan, P.K. Sinha, *Chemosphere*, 63 (2006) 458–468.
- [22] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, *Chem. Eng. J.*, 153 (2009)1–8.
- [23] M.K. Sureshkumar, D. Das, M.B. Mallia, P.C. Gupta, *J. Hazard. Mater.*, 184 (2010) 65–72.
- [24] R. Akkaya, *J. Environ. Radioact.*, 120 (2013) 58–63.
- [25] S. Menacer, A. Lounis, B. Guedioura, N. Bayou, *Desalin. Water. Treat.*, 57 (34) (2016) 1618–16195
- [26] S. Menacer, « Elaboration et caractérisation d'un adsorbant : «Sciure de pin d'Alep activée chimiquement et par irradiation pour le traitement des rejets radioactifs », Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, Alger, Algérie, 2016.
- [27] D. Kavitha, C. Namasivayam, *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 14–21.
- [28] H.K. Boparai, M. Joseph, D.M. O'Carroll, *J. Hazard. Mater.*, 186 (2011) 458–465.
- [29] D. Hirticu, D. Humelnicu, G. Dodi, M.I. Popa, *Carbohydr Polymers*, 87 (2012) 1185–1191.
- [30] A. Kadous, « Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions solide- liquide et membrane liquide supportée», Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2011.

CHAPITRE V
APPLICATION DES MATERIAUX
ELABORES AU TRAITEMENT DES
EFFLUENTS REELS

Chapitre V

Application des matériaux élaborés au traitement des effluents réels

Dans ce chapitre, nous traiterons de l'application des matériaux aluminophosphates et silico-aluminophosphates aux effluents issus du centre de recherche Nucléaire de Draria. Ceux-ci ont fait l'objet, préalablement, d'une caractérisation physico-chimique.

La spectrométrie gamma a été utilisée pour déterminer les différents nucléides présents ainsi que leurs activités volumiques.

Les essais d'adsorption de l'uranium contenu dans les effluents réels ont été réalisés sous des conditions optimales, déterminées précédemment, et le calcul du facteur de décontamination a permis de choisir le meilleur adsorbant parmi les quatre testés.

V.1. Introduction

Les effluents radioactifs liquides issus des différentes opérations nucléaires, peuvent être composés de différents nucléides à activités différenciées [1, 2]. C'est pourquoi, il est nécessaire de les caractériser dans le but de leur assurer un traitement convenable et une gestion adéquate [3]. Ces effluents sont classés dans la catégorie des déchets de faible activité et ne nécessitent pas de grands moyens de radioprotection. Néanmoins, leur accumulation aboutit à des volumes à stocker importants et leur gestion devient, alors, délicate.

V.2. Echantillonnage

Dans des conditions de travail expérimental réglementé (blouse, gants, masque, film dosimètre, détecteur de radioactivité) et en présence des éléments de radioprotection, Trois échantillons d'effluents réels de 450 mL chacun ont été prélevés de trois Jerricans de 20 L. Ces échantillons sont issus des effluents déposés dans la salle d'entreposage des effluents de département de purification des concentrés uranifères de la division du génie des procédés et matériaux du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND).

V.3. Caractérisation des effluents uranifères

Les caractéristiques chimiques des effluents tels que le pH, la concentration en uranium et la densité sont regroupées au Tableau V.1.

La densité de ces effluents a été déterminée par le rapport de la masse de 10 mL de solution au volume de la prise d'essai. Le pH de ces derniers a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de type *Hanna*, préalablement étalonné, et la concentration d'uranium a été obtenue par spectrophotométrie UV-visible, selon la méthode de dosage par *l'Arsenazo III*.

L'identification des éléments contenus dans ces échantillons a été faite par absorption atomique (*GBC Avanta Sigma*), et l'analyse par spectrométrie gamma a permis de déterminer des éléments radioactifs présents dans les effluents ainsi que leur activité volumique.

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimique des effluents réels

Effluents	Volume (mL)	pH	Activité (Bq/L)	Concentration (mg/L)	Densité
1	450	1,44	79,0 ± 0,2	150	1,02
2	450	0,70	47,9 ± 0,2	100	1,04
3	450	1,13	26,5 ± 0,2	50	1,08

Les éléments minéraux contenus dans les échantillons ont été déterminés par absorption atomique (Tableau V.2). Les trois effluents analysés contiennent essentiellement de l'uranium, et d'autres éléments : fer, magnésium, manganèse, cuivre et zinc, à de plus faibles concentrations.

Tableau V.2 : Eléments présents dans les effluents réels

Effluent	Eléments	Concentration (mg/L)
1	U	150
	Fe	63
	Mg	9,5
	Cu	-
	Zn	-
	Mn	0,7
2	U	100
	Fe	62,5
	Mg	1,1
	Cu	traces
	Zn	traces
	Mn	-
3	U	50
	Fe	41,1
	Mg	28,6
	Cu	3,1
	Zn	12,8
	Mn	-

V.4. Analyse des effluents par spectrométrie gamma

V.4.1. Principe de la spectrométrie gamma

L'analyse d'un échantillon par spectrométrie gamma donne naissance à un spectre, qui n'est autre qu'un histogramme du nombre de photons détectés en fonction de leur énergie. Le spectre est caractérisé par un fond continu (bruit de fond) décroissant avec l'énergie et la présence de plusieurs pics. Chaque pic correspond à un rayonnement gamma issu de l'échantillon. A travers la position des pics (ou énergie des photons), on entreprend l'analyse qualitative du spectre, et, ainsi, on détermine les radioéléments présents dans l'échantillon. Par la surface des pics (ou nombres d'impulsions), on entreprend l'analyse quantitative du spectre et on détermine, ainsi, pour chaque radioélément présent dans l'échantillon, son activité en Becquerels, ramenée au volume de l'échantillon (ou à la masse). La quantification des radioéléments non émetteurs gamma, émetteurs gamma de faible intensité d'émission, ou encore émetteur gamma dans une zone d'interférence avec l'émission de photons par d'autres radionucléides peut être réalisée par l'intermédiaire de leurs descendants, dès lors que l'équilibre radioactif « père-fils » est atteint.

Si le noyau fils (B) se désintègre beaucoup plus rapidement que le noyau-père (A), l'activité du noyau-père sera quasi constante pendant la croissance de l'activité du noyau-fils. Au bout d'un temps suffisamment long, l'activité du noyau-fils devient égale à celle du noyau-père (Figure V.1), l'activité du descendant tend, alors, vers celle du parent, et chaque désintégration d'un noyau produit un autre noyau instable qui se désintègre à son tour, etc.

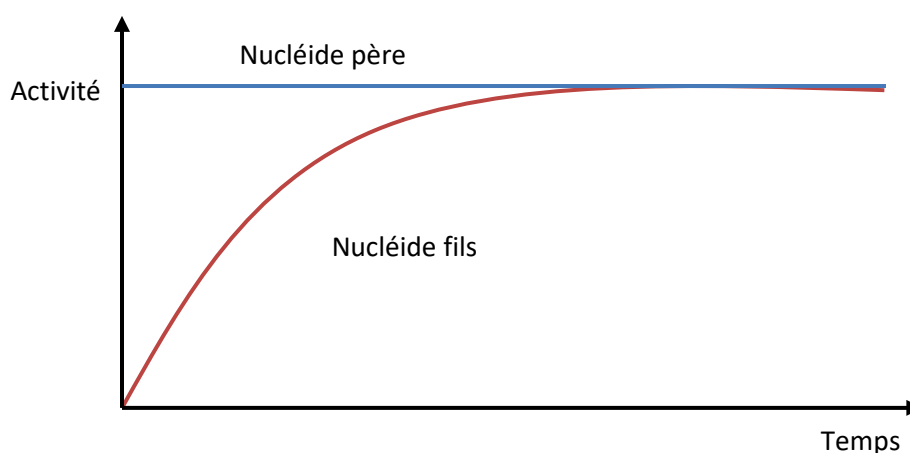


Figure V.1 : Equilibre séculaire entre le radionucléide père et le radionucléide fils

L'installation de mesure spectrométrique, (Figure V.2), est composée d'un blindage au plomb, d'un détecteur, d'une chaîne électronique et d'un logiciel.

Le blindage au plomb est essentiel dans les mesures environnementales faisant intervenir de très faibles activités, cas de notre étude. Ce blindage est composé de plomb pour diminuer le rayonnement cosmique, et celui de l'environnement du détecteur, dont le rôle est de réduire le rayonnement des photons X, issus du plomb de blindage.

Le détecteur utilisé dans notre analyse est celui au germanium hyper pur (*GeHp*) de marque *Canberra*, Modèle *GR3019*, avec fenêtre en béryllium, permettant l'accroissement du rendement de détection pour les faibles énergies des photons gamma ou X. Son efficacité relative est de 30%, et sa résolution égale à 1,9 keV, pour le pic 1332 keV du Cobalt 60. Pour atteindre ses performances optimales, le détecteur est polarisé à une tension de 3500 Volts. Cette tension est délivrée par un module haute-tension du fabricant *ORTEC*.

Le module *MCB ORTEC 926* comprend deux fonctions : la première est celle de convertisseur du signal analogique, délivré par l'amplificateur en un signal numérique, pour permettre le stockage de l'information représentée par l'amplitude de l'impulsion dans le canal approprié. Les impulsions d'amplitudes proches seront stockées dans le même canal. On aura ainsi une représentation en histogramme du spectre collecté. Le gain de conversion du convertisseur atteint 8192 canaux. Ce module assure aussi une deuxième fonction, celle d'interfaçage de la chaîne de mesure avec le micro-ordinateur.

Le logiciel d'affichage et de traitement de spectre utilisé est le *Gamma vision* du fabricant *ORTEC*. Ce logiciel regroupe un ensemble de programmes qui permettent, non seulement, d'identifier les pics gamma et, par conséquent, le radionucléide responsable, mais arrivent aussi à quantifier l'aire des pics enchevêtrés, situés dans une zone de spectres complexes.



Figure V.2 : Chaîne de spectrométrie gamma

V.4.2. Préparation des échantillons

Trois échantillons d'effluent sont recueillis et placés séparément dans des flacons en polyéthylène de 450 cm³, chacun. Ceux-ci sont scellés pendant plus de 30 jours pour permettre l'atteinte de l'équilibre séculaire. Cette étape est rendue nécessaire pour s'assurer que l'uranium est confiné dans le volume et que les descendants resteront, également, dans l'échantillon. Cette notion d'équilibre séculaire est fondamentale dans notre présente étude, car elle interviendra dans le calcul de l'activité de l'²³⁵U dans les effluents liquides.

V.4.3. Etalonnage de l'installation de mesure

L'activité d'un radionucléide ne peut être déterminée qu'après un étalonnage adéquat en énergie et en efficacité de la chaîne de spectrométrie. Le processus de détermination est représenté par un ensemble d'opérations, représentées par la Figure V.3.

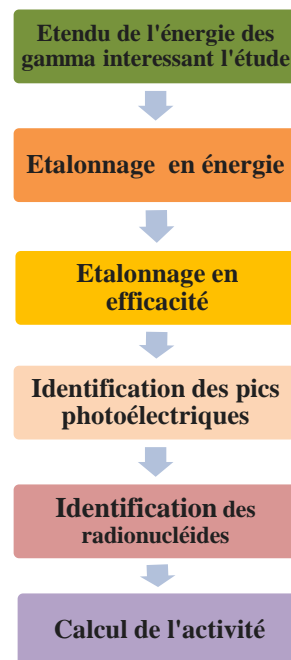


Figure V.3 : Procédure de mesure de l'activité d'un radionucléide

V.4.3.1. Etalonnage électronique

Lorsque le photon dépose son énergie dans le milieu de détection, un signal de tension est généré. Celui-ci est mis en forme, amplifié et converti en un signal numérique pour permettre un affichage sous forme d'histogramme. Il existe une relation de proportionnalité entre l'énergie déposée par le photon et le canal qui lui correspond. Cette relation dépend, principalement, de deux ajustements. Le premier est réalisé sur l'amplificateur, afin de régler

le gain d'amplification. Le second réglage est effectué sur le module *MCB*, en choisissant un gain de conversion de 8192 canaux.

Cette opération d'étalonnage électronique de la chaîne permet de s'assurer du bon fonctionnement électronique de la chaîne de mesure et d'afficher grossièrement la position des pics photoélectriques d'intérêt. Cette opération doit être suivie par un étalonnage précis en énergie et efficacité.

V.4.3.2. Etalonnage en énergie

L'étalonnage en énergie permet de convertir les canaux en énergie. Pour cela, il faudra faire correspondre les énergies des photons gamma émis par une source étalon connue avec les canaux appropriés. Il est préférable d'utiliser un ou plusieurs étalons dont le spectre énergétique des photons couvre l'étendue 0 à 2000 keV. L'objectif de l'étalonnage en énergie est d'obtenir une relation entre le numéro du canal et l'énergie des photons. Pour l'établir, une source multi-gamma d'Europium 152 (^{152}Eu) est utilisée [4].

Une commande du logiciel *Gammavision* permet de générer automatiquement la courbe d'étalonnage. L'évolution de l'énergie des photons gamma en fonction de la position du canal est illustrée par la Figure V.4.

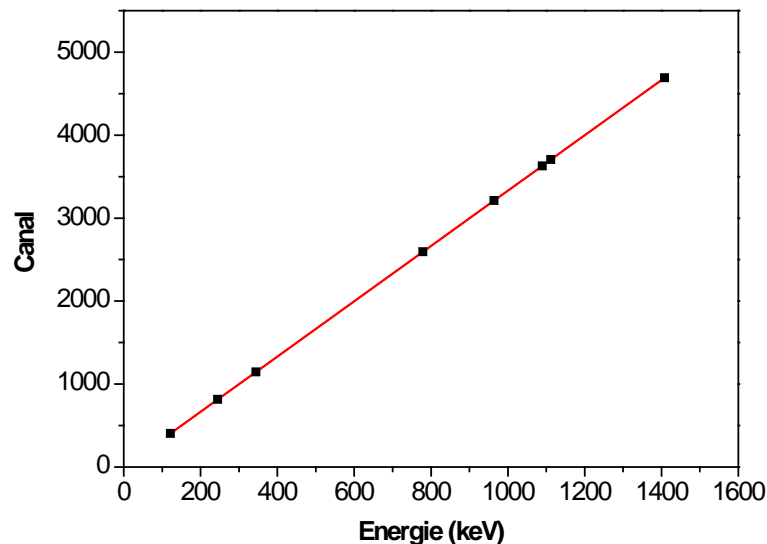
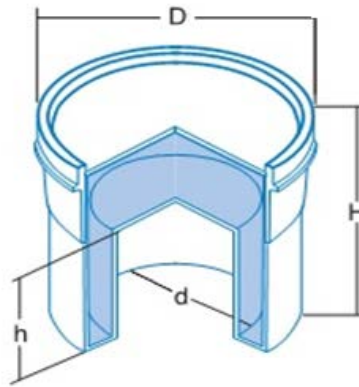


Figure V.4 : Courbe d'étalonnage en énergie

V.4.3.2. Etalonnage en efficacité

Le rendement de détection de l'installation de mesure dépend de la configuration de la source (échantillon), de la géométrie de comptage et de l'énergie de rayonnement. Pour déterminer son évolution, il suffit d'étalonner la chaîne de mesure avec une source multi-gamma présentant la même forme que l'échantillon, et en respectant la distance source-détecteur.

L'étalonnage en efficacité (ou rendement) a été réalisé avec une source d'Europium dont la forme et les dimensions sont identiques à celles de l'échantillon, et son activité est de 4,17 kBq. La source est conditionnée dans un conteneur *Marinelli* de 450 mL, similaire à celui utilisé pour l'échantillon (Figure V.5).



Matériau : polypropylène

Matrice : résine époxyde

D = 114 mm ; d = 77 mm ;

H = 101 mm ; h = 68 mm

Volume utile : 450 cm³

Masse de résine : 518 g

Flacon : type Beaker Marinelli

Figure V.5 : Conteneur *Marinelli*

Le logiciel *Gammavision* comporte un algorithme permettant de tracer et déterminer l'expression de la courbe qui lie les points de mesure expérimentaux. L'expression de l'efficacité générée par le logiciel est la suivante (Equation V.5) :

$$\text{Ln}(\text{Eff}) = -1.5858 + 0.066237 \text{Ln}(\text{Eng}) - 0.0695879 (\text{Ln}(\text{Eng}))^2 \quad (\text{V.5})$$

Eff : efficacité

Eng : énergie des photons gamma

La mesure du bruit de fond est essentielle dans cette étude car les activités mesurées, issues des échantillons, sont relativement faibles. Afin de garder les mêmes conditions de mesure, le spectre du bruit de fond, émanant de l'installation de mesure et de son environnement, a été déterminé en utilisant un *Marinelli* vide, de même volume (450 mL), et compté avec les mêmes conditions géométriques que les échantillons.

L'allure de la courbe d'efficacité est représentée sur la Figure V.6.

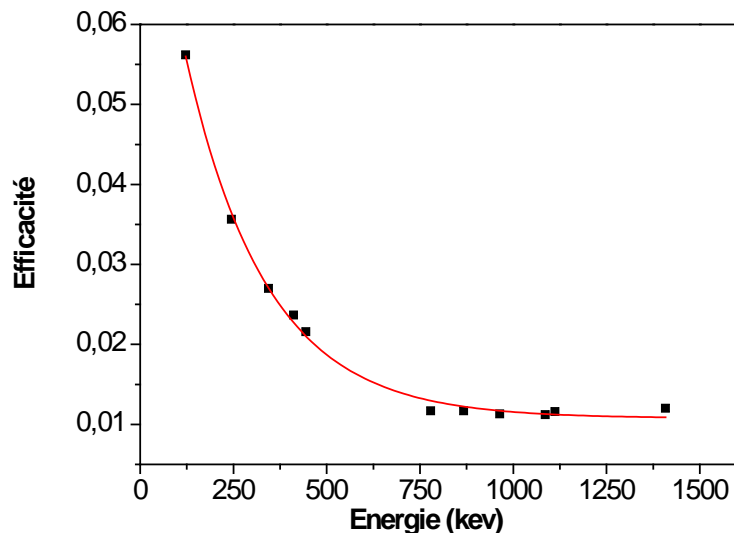


Figure V.6 : Courbe d'efficacité pour le détecteur *HPGe*

Les Figures V.7 - V.9 représentent une partie du spectre gamma des effluents uranifères utilisés dans ce travail. Les effluents analysés contiennent différents radionucléides, il s'agit d' ^{235}U , ^{228}Ac , ^{210}Pb , ^{212}Pb , ^{214}P et ^{223}Ra . Ces derniers sont des descendants de ^{235}U , ^{234}Th et ^{238}Th .

Les résultats de spectrométrie *Gamma* montrent que ces effluents, de nature uranifère, contiennent de l'uranium 235 et ses descendants, ainsi que les descendants du 238. L'uranium est un radioélément qui possède trois principaux isotopes naturels : ^{234}U (0,005%), ^{235}U (0,72%), ^{238}U (99,275%), qui se désintègrent, principalement, par rayonnements α et β .

La série de désintégration de ^{238}U contient 14 radionucléides (Figure V.12). Parmi eux, six (6) ne sont pas décelables, en raison de l'absence d'émissions gamma ou d'intensités d'émission très faibles.

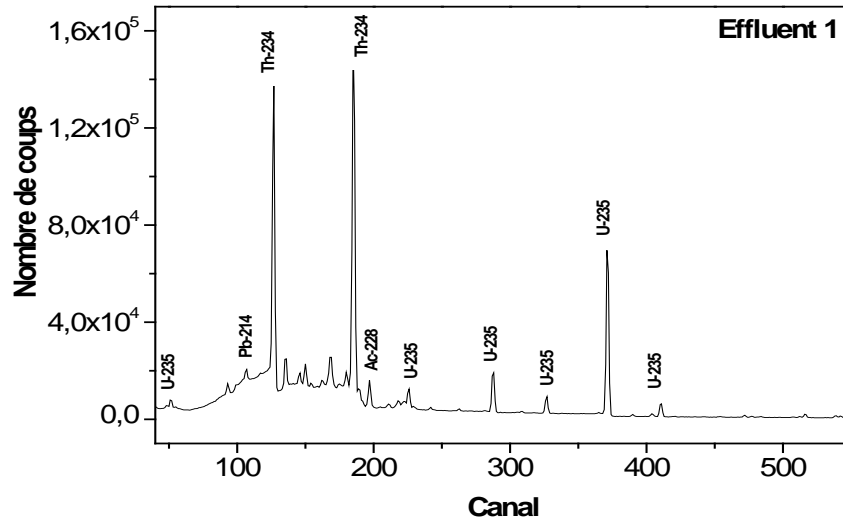


Figure V. 7 : Portion de spectre gamma de l'effluent 1

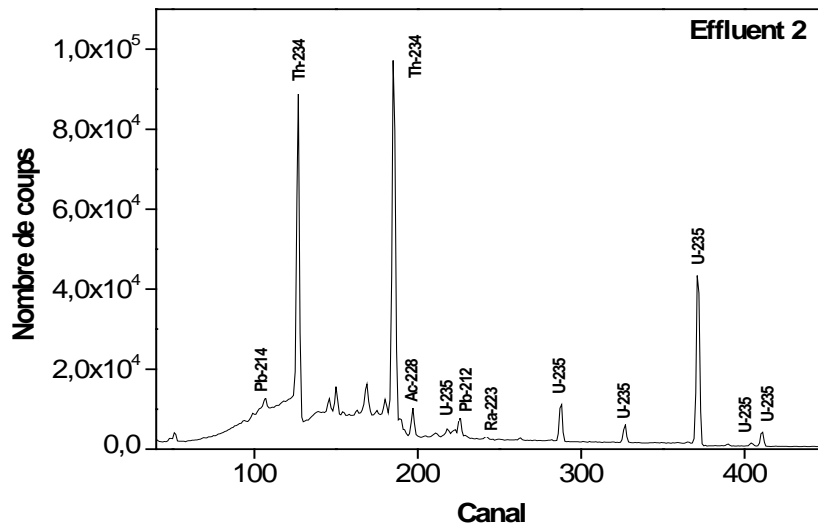


Figure V. 8 : Portion de spectre gamma de l'effluent 2

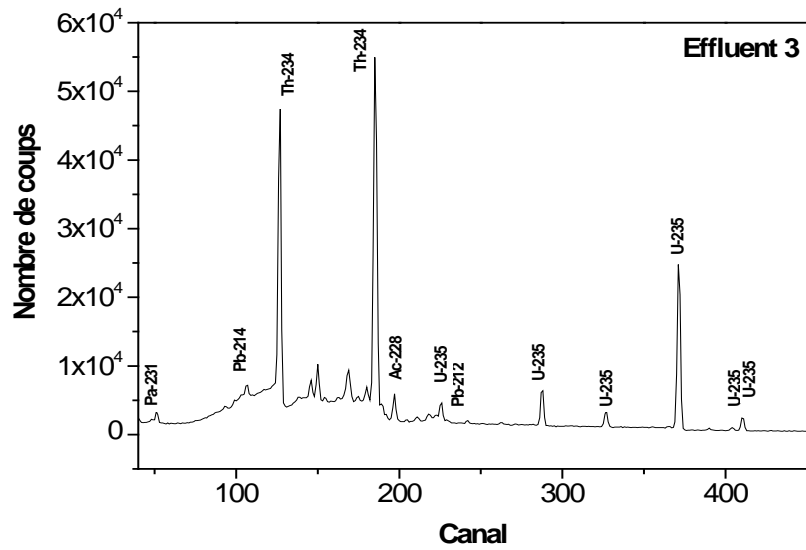


Figure V.9 : Portion de spectre gamma de l'effluent 3

Les radioéléments, qui constituent les trois effluents étudiés ainsi que leurs activités, sont données au Tableau V.3.

Tableau V.3 : Activité et énergie des radioéléments contenus dans les effluents réels

Effluents	Nuclides	Activités (Bq/L)	Energies (keV)
1	^{235}U	79,0	185,72
	^{214}Pb	05,8	351,99
	^{228}Ac	05,6	338,40
	^{234}Th	905,1	112,81
	^{210}Pb	23,1	46,52
	^{212}Pb	02,9	238,63
2	^{235}U	49,1	185,72
	^{214}Pb	03,5	295,22
	^{228}Ac	03,2	462,73
	^{234}Th	231,1	112,81
	^{223}Ra	01,3	122,40
	^{212}Pb	09,5	115,18
3	^{235}U	26,5	185,72
	^{214}Pb	01,5	351,99
	^{228}Ac	01,3	968,90
	^{234}Th	346,2	92,80
	^{210}Pb	02,0	46,52
	^{212}Pb	24,1	115,18

Le choix d'un conteneur étanche et de géométrie bien définie, permet, après environ un mois de stockage de l'échantillon d'analyse, de rétablir cet équilibre entre l'uranium et ses descendants. Nous donnons, ci-dessous, les chaînes de désintégration de l'uranium 235 et 238 (Figures V.10 et V.11), [5].

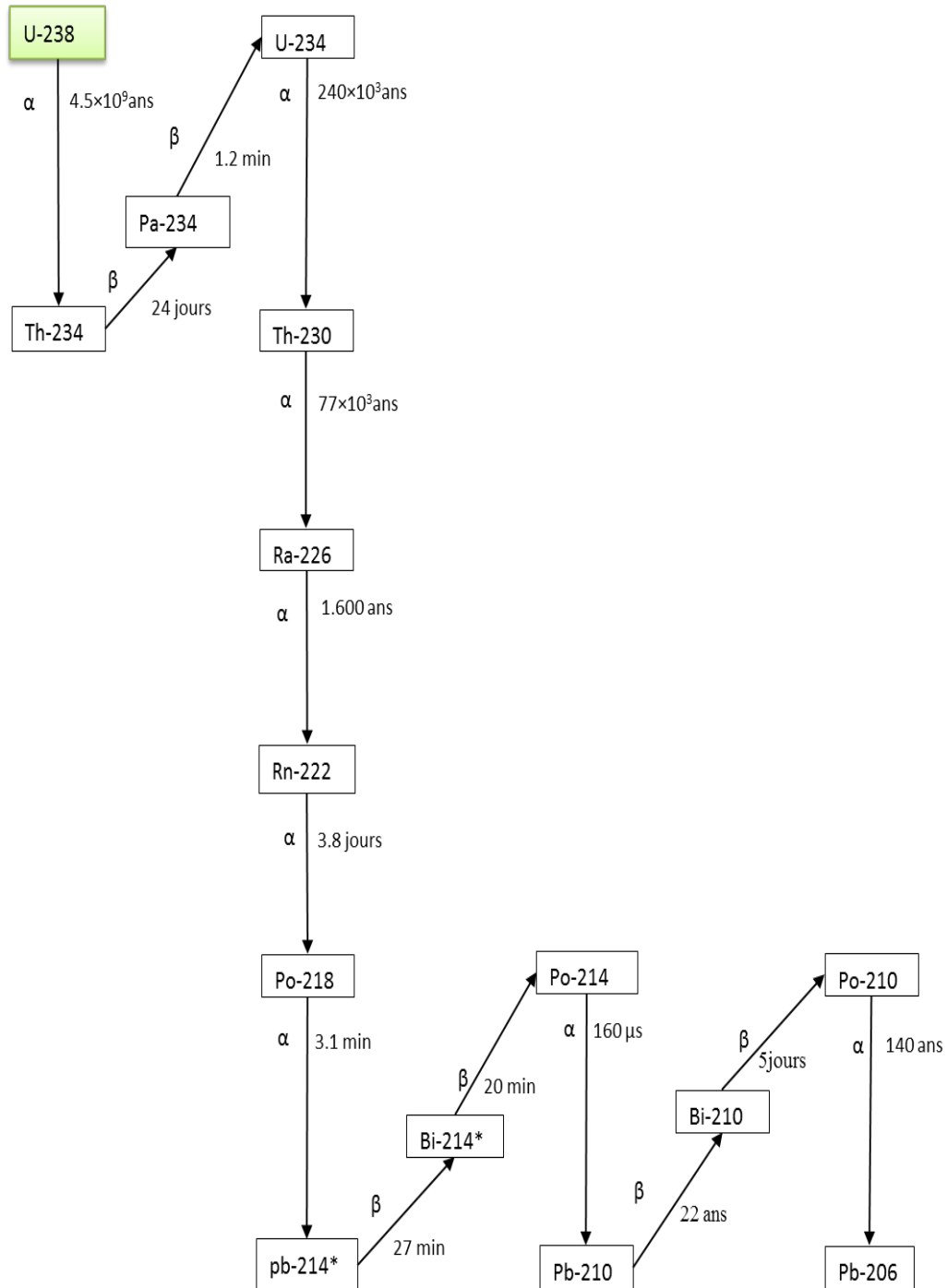


Figure V.10 : Chaîne de décroissance de l'Uranium 238

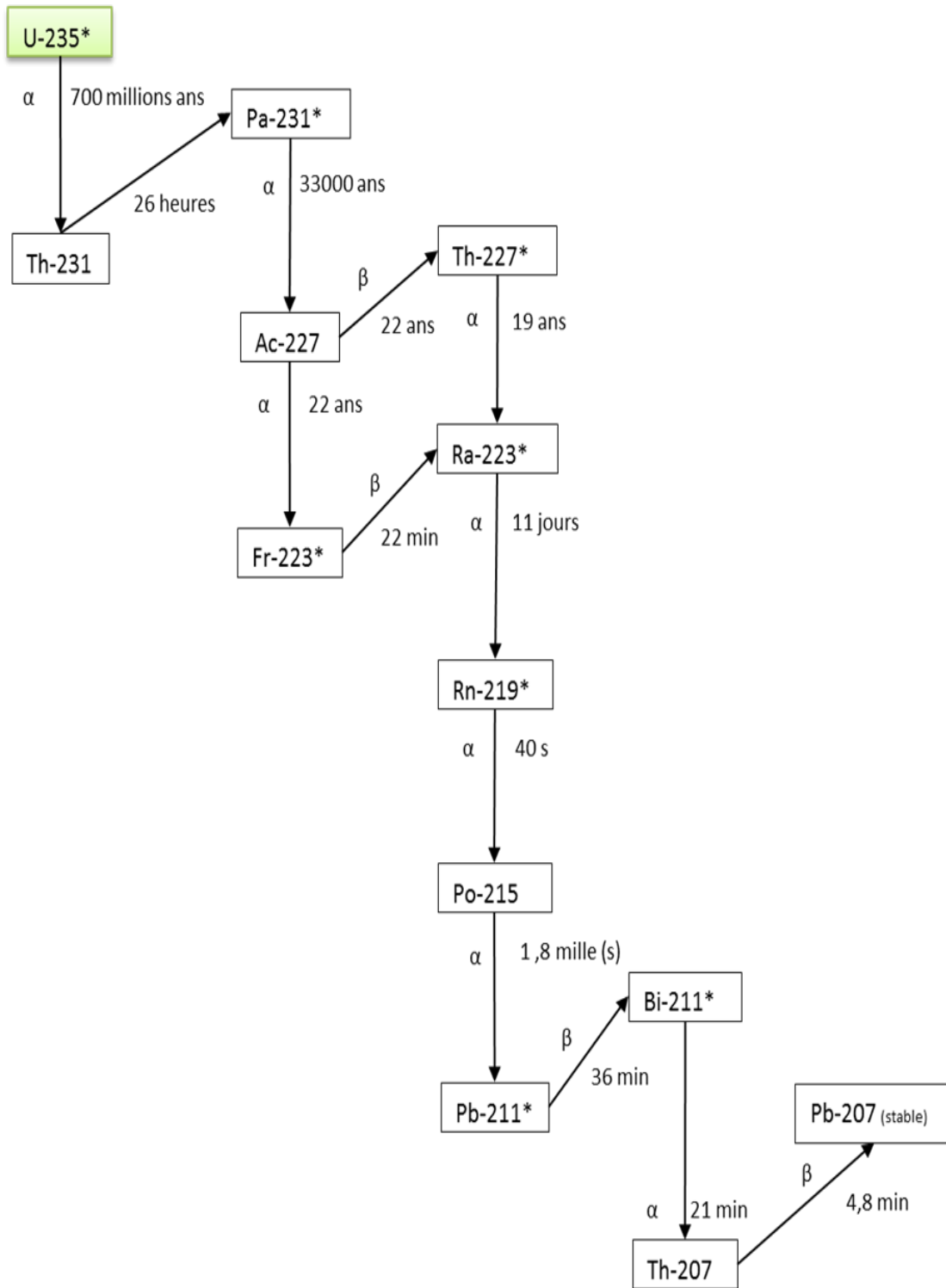


Figure V.11 : Chaîne de décroissance de l'Uranium 235

V.5. Adsorption de l'uranium (VI) contenu dans les effluents uranifères réels

Les expériences d'adsorption de l'uranium (VI) contenu dans les effluents uranifères réels par les matériaux élaborés ont été réalisées sous les conditions opératoires optimales décrites précédemment.

Tableau V.4 : Conditions opératoires optimales d'adsorption

Matériaux	Temps de contact (min)	pH	Masse d'adsorbant (g)	Volume de la solution (mL)
AlPO ₄ -11	120	6	0,1	150
SAPO-11	120	6	0,1	150
AlPO ₄ -5	120	7	0,1	150
SAPO-5	120	7	0,1	150

Les résultats portés sur la Figure V.12, permettent d'observer les bons rendements d'adsorption obtenus avec les supports synthétisés, et ce, dans le cas d'effluents réels.

Les taux d'adsorption varient en fonction de l'adsorbant et de l'effluent utilisé. Dans le cas de l'adsorbant AlPO₄-11, les rendements oscillent entre 65 et 73% dans tous les cas. Ainsi, ils varient de 68 à 75% pour SAPO-11, de 77 à 92% pour AlPO₄-5 et de 89 à 97% pour le SAPO-5.

D'une part, il apparaît de ces figures, que pour une concentration donnée de l'effluent, les adsorbants peuvent se classer comme suit :

$$\% \text{ SAPO-5} > \% \text{ AlPO}_4\text{-5} > \% \text{ SAPO-11} > \% \text{ AlPO}_4\text{-11}$$

Cet ordre est respecté quelle que soit la concentration de l'effluent.

D'autre part, plus la concentration d'uranium augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant ainsi un fort pourcentage d'adsorption. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de collisions entre le cation uranyle et les sites adsorbants, ce qui améliore le processus d'adsorption [6-7].

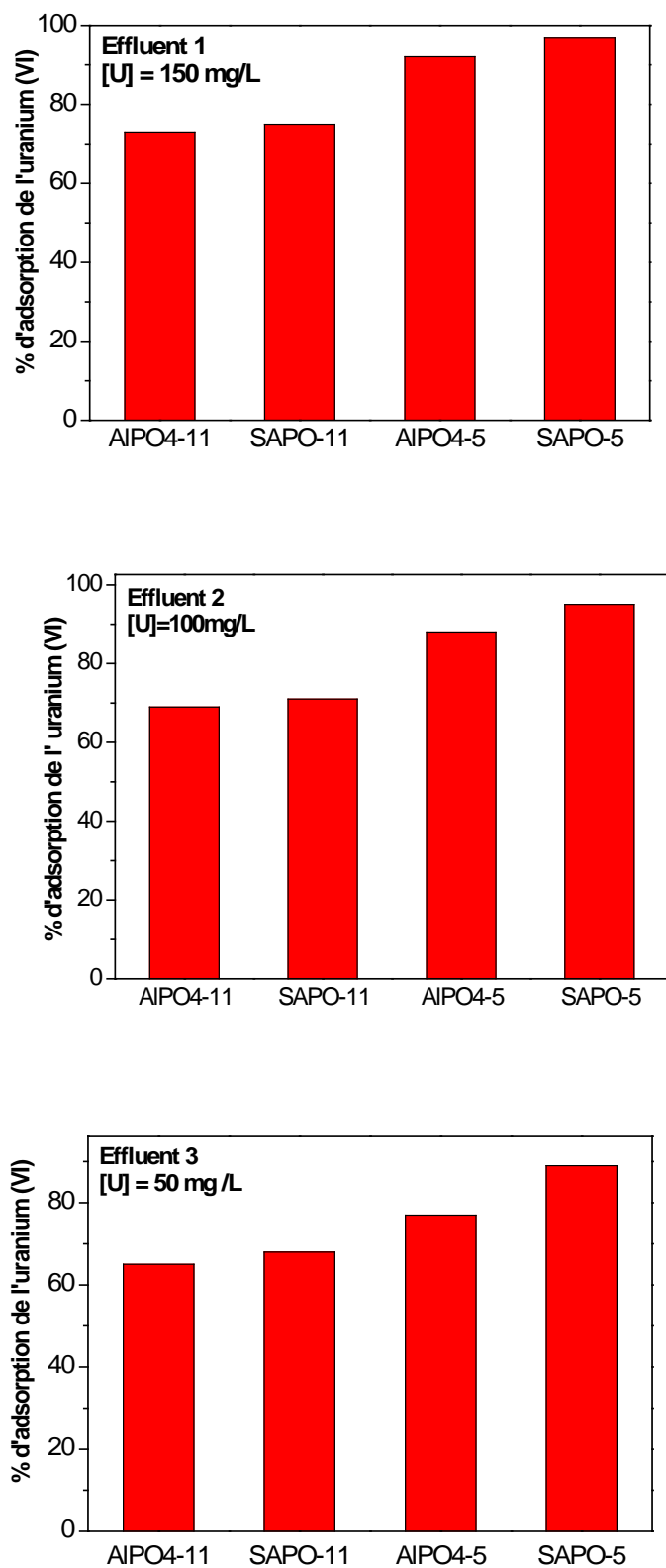


Figure V.12 : Adsorption de l'uranium contenu dans les trois effluents

V.6. Effet de la composition de l'effluent sur l'adsorption de l'uranium (VI)

Pour étudier l'effet de la composition de l'effluent sur le processus d'adsorption, nous avons comparé les résultats obtenus dans le cas des effluents réels à ceux des solutions synthétiques titrant 50,100 et 150 mg/L, et cela, pour chaque adsorbant. Les figures V.13 et V.14 renseignent sur la variation du rendement en fonction de la nature de la solution. Nous avons observé que le rendement est plus élevé dans le cas de la solution synthétique que dans celui de l'effluent réel. Ceci est dû à la présence d'autres éléments chimiques (Tableau V.2), qui peuvent être co-adsorbés en même temps que l'uranium, en occupant les sites actifs de l'adsorbant [8], ce qui entraîne une réduction du rendement. En effet, il a été démontré que l'inhibition de l'adsorption est due à la présence du thorium et du fer, qui sont considérés comme de puissants concurrents de l'uranium [9, 10].

Pour bien illustrer l'affinité des adsorbants pour l'uranium, l'un par rapport à l'autre, nous avons tracé la variation du rendement dans le cas de solutions synthétiques et effluents réels, et cela, pour l'ensemble des adsorbants (Figure V.15).

Nous observons, d'une part, que pour chaque concentration utilisée, l'adsorption est plus importante pour les SAPO, que pour les AlPO. Ce comportement peut s'expliquer par la charge négative des silico-aluminophosphates, ce qui pourrait favoriser l'adsorption d'espèces d'ions uranyles chargées positivement, par suite d'interactions électrostatiques importantes, contrairement aux aluminophosphates, qui sont neutres [11,12].

D'autre part, les adsorbants de structure AFI ont une meilleure affinité pour l'uranium que les adsorbants de structure AEL, en raison de la différence de structure, où SAPO-5 et $\text{AlPO}_4\text{-5}$ appartiennent à la famille de matériaux à larges pores (12 anneaux), qui permettent à l'uranium de diffuser à une vitesse relativement plus grande qu'avec les SAPO-11 et $\text{AlPO}_4\text{-11}$, appartenant, eux, à la structure de pores intermédiaires (10 anneaux), [13]. En outre, la bonne surface spécifique et l'important volume poreux (Chapitre II) sont à l'origine des bonnes propriétés de sorption de l'adsorbant AFI.

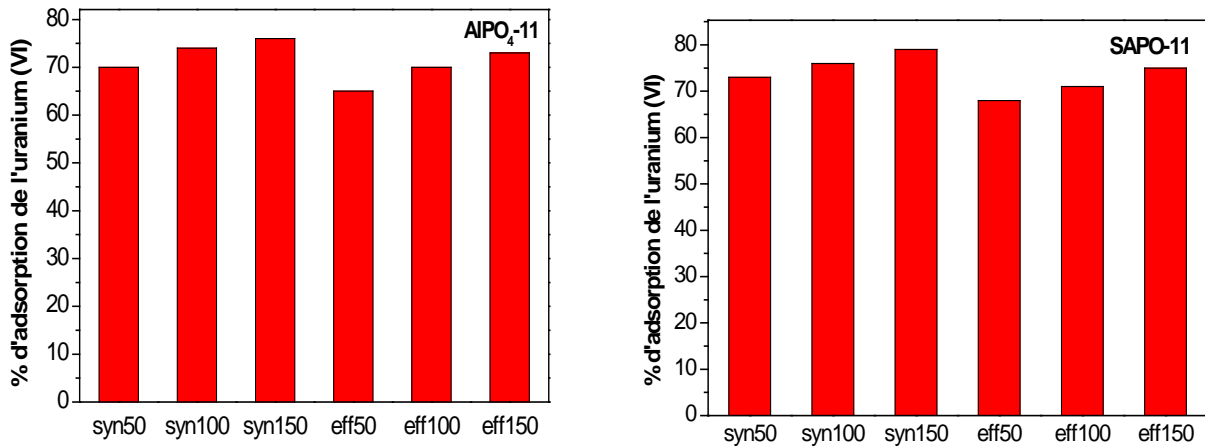


Figure V.13 : Variation du rendement d'adsorption de l'uranium par les AEL

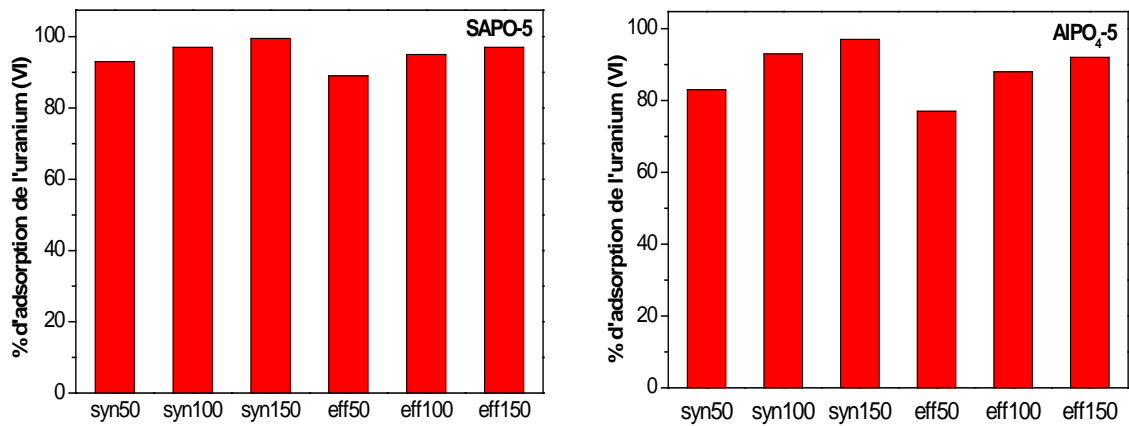


Figure V.14 : Variation du rendement d'adsorption de l'uranium par les AFI

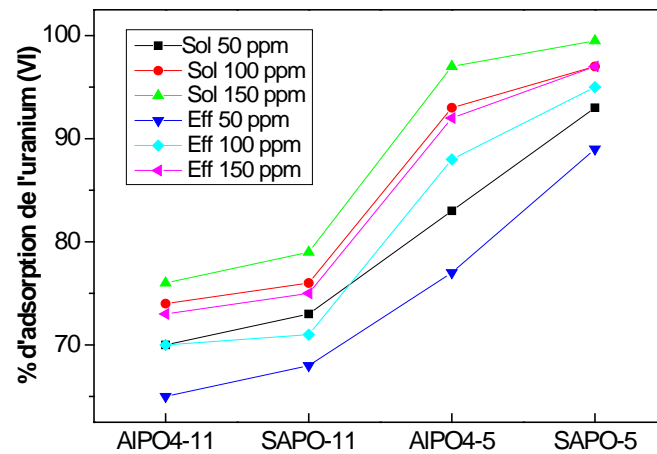


Figure V.15 : Affinité des quatre adsorbants pour l'uranium (VI)

V.7. Choix du meilleur adsorbant

Le facteur de décontamination (DF) est très utilisé pour décrire le rapport du niveau de contamination avant et après traitement, mais aussi dans la gestion des déchets radioactifs [14, 15]. Il est calculé à partir de la relation (V.6.) suivante :

$$K_d = (DF - 1) \cdot \frac{V}{m} \quad (V.6)$$

K_d : coefficient de distribution ;

V : volume de la solution ;

m : masse d'adsorbant.

Les valeurs du facteur de décontamination, sont regroupées au Tableau V.5

Tableau V.5 : Facteur de décontamination DF des effluents réels

Effluents	Facteur de décontamination (DF)							
	SAPO-5		AIPO ₄ -5		SAPO-11		AIPO ₄ -11	
	293 K	323 K	293 K	323 K	293 K	323 K	293 K	323 K
1	53,00	5000	24,78	500	4,70	50	3,75	33,33
2	49,50	1667	11,86	200	3,89	25	3,54	20,00
3	44,84	1000	5,36	100	3,60	17	3,33	14,28

D'après ce Tableau, le facteur de décontamination des différents effluents utilisés permet d'établir le classement suivant :

$$\text{DF SAPO-5} > \text{DF AlPO}_4\text{-5} > \text{DF SAPO-11} > \text{DF AlPO}_4\text{-11}$$

Les valeurs de DF sont plus importantes pour les adsorbants AFI, que pour les autres, ce qui indique un effet de décontamination très significatif. Ces valeurs augmentent avec la température et l'activité de l'effluent. De plus, seul le SAPO-5 présente un facteur de décontamination plus élevé, montrant ainsi qu'il est le solide le plus approprié au cas d'étude présent.

V.8. Conclusion

La caractérisation physico-chimique des effluents réels renseigne sur leur caractère acide. L'activité (Bq/L) des effluents uranifères, déterminée par spectrométrie gamma, montre qu'ils appartiennent à la famille des effluents de faible activité.

Les résultats de spectrométrie *Gamma* ont montré que les effluents sont de nature uranifère ; ils contiennent de l'uranium 235 et d'autres radionucléides.

L'analyse des effluents par absorption atomique a montré que les effluents contiennent de l'uranium ainsi que d'autres éléments chimiques tels que le fer, magnésium, manganèse, cuivre et zinc, à de plus faibles concentrations.

L'application des matériaux de synthèse (AlPO₄-11, SAPO-11, AlPO₄-5 et SAPO-5) au traitement des effluents réels permet de considérer que les taux d'adsorption augmentent avec l'activité de l'effluent, ce qui permet le classement suivant :

$$\% \text{ SAPO-5} > \% \text{ AlPO}_4\text{-5} > \% \text{ SAPO-11} > \% \text{ AlPO}_4\text{-11}$$

La présence d'autres éléments chimiques dans les effluents, qui peuvent être co-adsorbés en même temps que l'uranium, en occupant les sites actifs de l'adsorbant fait diminuer le rendement d'adsorption par rapport à ceux obtenus avec les solutions synthétiques mais reste toujours important.

Enfin, les matériaux AEL et AFI élaborés sont de bons candidats pour une adsorption efficace de l'uranium contenu dans les effluents réels.

Références bibliographiques

- [1] S. Khemeissia, « Synthèse et caractérisation de matériaux de type zéolithes et leurs applications dans le traitement des déchets radioactifs », Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger, Algérie, 2008.
- [2] Agence Internationale de l’Energie Atomique, « Classification of Radioactive Waste », IAEA, Vienne, 2008.
- [3] Agence International de l’Energie Atomique, « Gestion des déchets radioactifs avant stockage définitif », IAEA, Vienne, 2009.
- [4] G. R. Gilmore, « Practical gamma-ray spectrometry», Nuclear training services Ltd–british library, 2nd edition, Warrington, UK, 2008.
- [5] Argonne National Laboratory, EVS, « Natural Decay Series: Uranium, Radium, and Thorium », Human Health Fact Sheet, 2005.
- [6] P. Ilaiyaraja, A.K.S. Deb, K. Sivasubramanian, D. Ponraju, B. Venkatraman, J. Hazard. Mater ., 250 (2013) 155–166.
- [7] K.M. Abd El- Rahman, M.R. El-Sourougy, N.M. Abdel Monem, I.M. Ismail, J. Nucl. Radiochem. Sci ., 7 (2006) 21–27.
- [8] D. Alipour, A.R. Keshtkar, M.A. Moosavian, Appl. Surf. Sci ., 366 (2016) 19–29.
- [9] S.M. Yakout, M.A. Rizk,. Isotope. Rad. Res ., 40(2) (2008) 409–419.
- [10] S. Abbasizadeh, A.R. Keshtkar, M.A. Mousavian, Chem. Eng. J ., 220 (2013) 161–171.
- [11] A. Kilislioglu, Appl. Radiat. Isotopes, 58 (2003) 713–717.
- [12] A. Rahmati , A. Ghaemi , M. Samadfam, Ann. Nucl. Energy, 39 (2012) 42–48
- [13] E.M. Flanigen, Stud. Surf. Sci. Catal ., 37 (1988) 13–27.
- [14] A.E.Osmanlioglu, J. Hazard. Mater ., B137(2006)332–335.
- [15] M.I. Ojov, W.E. Lee, «An introduction to nuclear waste immobilization », Elsevier Science.B.Va, Amestrdam, 315(2005).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'étude de l'adsorption d'uranium (VI) par quatre adsorbants synthétiques de type aluminophosphates et silico-aluminophosphates appartenant à deux structures différentes (AEL et AFI).

L'uranium est considéré comme le principale polluant issu des déchets radioactifs. Différents traitements sont employés pour la concentration de l'uranium dans des adsorbants solides et réduire le volume des effluents radioactifs liquides sous forme de déchet solide immobilisé dans une matrice appropriée, qui peut être du béton, du bitume ou des polymères. Dans le cas de déchets radioactifs de faible et moyenne activité, le déchet conditionné est placé dans un site de stockage définitif.

Notre étude, portant en premier lieu sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux microporeux de type aluminophosphates et silico-aluminophosphates (AlPO₄-5, SAPO-5, AlPO₄-11 et SAPO-11), a permis de maîtriser le procédé de synthèse hydrothermale de ces derniers.

De la première partie de cette étude, on peut tirer les conclusions suivantes :

- les phases AlPO₄-5, SAPO-5, AlPO₄-11 et SAPO-11 sont de grande pureté, d'où l'efficacité de la méthode de synthèse hydrothermale en milieu fluoré ;
- l'identification des phases obtenues a été mise en évidence par la technique de diffraction des rayons X ;
- l'insertion du silicium dans les charpentes aluminophosphates a été confirmée par l'analyse EDX et fluorescence X ;
- la composition en éléments : silicium, aluminium et phosphore des solides élaborés, a été déterminée par fluorescence X.
- l'analyse chimique des matériaux élaborés a permis de mettre en évidence les charges négatives des matériaux silico-aluminophosphates.
- l'analyse FTIR a confirmé l'existence des groupements spécifiques à chaque matériau élaboré.
- les surfaces spécifiques obtenues par le modèle BET des matériaux élaborés sont comprises entre 147 et 230 m²/g. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature ;

Conclusion générale

- les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote, à -196°C , obtenues pour les matériaux élaborés sont de type I, elles mettent en évidence des matériaux microporeux et exempts de défauts de structures (absence de grande boucle d'hystérésis, donc de méso et de macropores).
- enfin, la valeur du point de charge nulle a permis de déterminer le caractère ionique des adsorbants élaborés. Le pH du point de charge nulle (PCN) est égal à 5 pour les adsorbants $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 . Cependant, pour $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et le SAPO-11 , il est égal à 4. Pour des pH supérieurs à ces valeurs, la surface des matériaux est chargée négativement, et pour des pH inférieurs, la surface est chargée positivement.

La deuxième partie de notre travail, consacrée à l'application de ces matériaux dans l'adsorption d'uranium (VI) à partir des solutions synthétiques, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- l'étude de l'adsorption de l'uranium (VI) par les adsorbants $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5 , $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-11a a permis de mettre en évidence l'influence du temps de contact, de la concentration initiale, du pH et de la température sur le taux d'adsorption ;
- le taux d'adsorption de l'uranium(VI) par les matériaux élaborés est proportionnel à la concentration initiale et la température ;
- un pH de 6 et 7 favorise l'adsorption de l'uranium (VI) par les adsorbants AEL et AFI, respectivement ;
- une masse de 0,1g d'adsorbant est suffisante pour éliminer l'uranium existant dans 150 mL d'une solution uranifère ;
- des capacités d'adsorption de 52,62 ; 54,99 ; 61,96 et 74,10 mg/g ont été obtenues pour les matériaux ($\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11 , $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5), respectivement ;
- la modélisation des équilibres d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin - Radushkevich et Temkin a montré que les données expérimentales relatives à l'adsorption de l'uranium (VI) par $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11 , $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 sont régies par les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin et Freundlich, respectivement ;
- la valeur de la constante de Freundlich, $n > 1$, indique que les quatre adsorbants sont favorable à l'adsorption de l'uranium (VI) ;

Conclusion générale

- la valeur de R_L , toujours < 1 , a montré que l'adsorption de l'uranium (VI) par les matériaux élaborés est très favorable, et quand celle-ci est très proche de 0, elle est révélatrice d'une sorption très faiblement réversible, voire irréversible ;
- l'énergie d'adsorption positive, traduit l'endothermicité de l'adsorption de l'uranium et le fait qu'elle soit supérieure à 8 kJ/mole, traduit que la nature du processus d'adsorption de l'uranium (VI) par l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11, l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 est une adsorption chimique ;
- les matériaux élaborés, de la famille AEL et AFI, sont très efficaces dans l'adsorption des ions uranyles, particulièrement les silico-aluminophosphates, qui présentent une meilleure affinité à l'uranium (VI) que les aluminophosphates.

La troisième partie de ce manuscrit, consacrée à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de l'uranium (VI) par les adsorbants AEL et AFI, autorise les observations suivantes :

- la cinétique d'adsorption des ions uranyles a permis de trouver les ordres des réactions pour les matériaux élaborés et que la cinétique de pseudo-deuxième ordre régit le processus d'adsorption de l'uranium par les adsorbants élaborés ;
- l'étude de la cinétique de diffusion de l'uranium (VI) par les adsorbants AEL et AFI a montré que le processus a lieu en deux étapes :
 - o l'uranium est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée ;
 - o Une fois que la surface externe saturée, l'uranium diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant.
- l'étude thermodynamique a permis de calculer tous les paramètres thermodynamiques pour l'ensemble des matériaux étudiés ;
- la valeur positive de ΔH° suggère que le processus d'adsorption de l'uranium est endothermique ;
- la valeur de ΔH° est supérieure à 40 kJ/mole, ce qui traduit que le processus d'adsorption est régi par une chimisorption ;
- la valeur de $\Delta S^\circ > 0$ reflète l'affinité des adsorbants AEL et AFI envers l'uranium ;
- les adsorbants silico-aluminophosphates (SAPO-11 et SAPO-5) ont une meilleure affinité pour l'uranium que les adsorbants aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-11}$ et $\text{AlPO}_4\text{-5}$) ;

Conclusion générale

- le processus d'adsorption de l'uranium est un processus spontané, et cela d'autant plus aux températures élevées.

L'efficacité des adsorbants élaborés a été vérifiée par leur application au traitement des effluents uranifères réels de faible activité.

Cette dernière partie de notre étude conduit aux conclusions suivantes :

- les effluents contiennent de l'uranium ainsi que d'autres éléments chimiques tels que le fer, magnésium, manganèse, cuivre et zinc, à de plus faibles concentrations ;
- l'application des matériaux de synthèse ($\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5) au traitement des effluents réels permet de considérer que les taux d'adsorption augmentent avec l'activité de l'effluent, ce qui autorise le classement suivant :

$$\% \text{SAPO-5} > \% \text{AlPO}_4\text{-5} > \% \text{SAPO-11} > \% \text{AlPO}_4\text{-11};$$

- la présence d'autres éléments chimiques dans les effluents, susceptibles d'être co-adsorbés en même temps que l'uranium, en occupant les sites actifs de l'adsorbant, fait diminuer le rendement d'adsorption par rapport à ceux obtenus avec des solutions synthétiques, mais reste, cependant, élevé ;
- le taux d'adsorption de l'uranium contenu dans les effluents réels suit le même ordre que pour les solutions synthétiques ;
- pour les différents effluents utilisés, le facteur de décontamination permet l'ordre suivant :

$$\text{DF SAPO-5} > \text{DF AlPO}_4\text{-5} > \text{DF SAPO-11} > \text{DF AlPO}_4\text{-11}$$

- un facteur de décontamination important a été obtenu préférentiellement pour le SAPO-5 ;
- enfin, les matériaux AEL et AFI élaborés sont de bons candidats pour une adsorption efficace de l'uranium contenu dans les effluents réels.

En perspective, l'utilisation d'autres matériaux tels les métallophosphates et les matériaux à porosité contrôlée semble intéressante. L'étude de l'adsorption d'autres éléments radioactifs et le choix des matrices de confinement sera aussi d'un grand apport dans le domaine de la gestion des déchets radioactifs.

Résumé

Dans la présente étude, nous avons synthétisé des matériaux microporeux de type aluminophosphates et silico-aluminophosphates de structures différentes, notées AEL ($\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11) et AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5), par voie hydrothermale. Ces matériaux ont fait, ensuite, l'objet d'une caractérisation physico-chimique et structurale par diffraction X, microscopie électronique à balayage MEB, spectroscopie infrarouge FTIR, fluorescence X et analyse par BET.

Par la suite, nous avons procédé à l'application de ces matériaux dans le processus d'élimination de l'uranium contenus dans des solutions synthétiques par adsorption en batch. Une étude d'optimisation paramétrique de l'adsorption, portant sur le temps de contact, la concentration initiale d'uranium, le pH, rapport solide/liquide et température a été réalisée ; puis, nous avons opéré une modélisation des phénomènes de transfert à travers les différentes isothermes d'adsorption, selon les modèles de Langmuir-Freundlich, Dubinin-Radushekevich et Temkin.

Une étude à la fois cinétique et thermodynamique a été réalisée à partir des données expérimentales. Les résultats expérimentaux déduits de l'étude cinétique ont été modélisés à l'aide d'équations de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, et diffusion intra-particulaire. Enfin, une application de ces supports de synthèse au traitement des effluents uranifères réels a montré que ces derniers sont de bons candidats pour une adsorption de l'uranium.

Mots clés : Uranium, Effluent uranifère, Adsorption, Matériaux AEL, Matériaux AFI, Facteur de décontamination

Abstract

Aluminophosphate and silico-aluminophosphate molecular sieves with both five (AFI) and eleven (AEL) type structures synthesized by hydrothermal crystallization at 473 K, using tripropylamine and dipropylamine as a structure-directing template. The as-prepared AFI and AEL sieves are characterized and then assessed as sorbents for uranium (VI) from radioactive effluent. The sorption process is used to reduce the volumes of effluents and convert them into a stable solid waste. Parametric study of uranium (VI) adsorption from aqueous solution onto $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ and SAPO-5 is investigated using batch equilibrium method. The effect pH, contact time, adsorbent ratio, initial concentration of uranium (VI) ions and temperature on the uptake are carried.

The kinetics of the adsorption process followed a second-order adsorption and the biphasic nature of the plot for intra-particle diffusion, showed diffusion through a film that followed by a diffusion in the pores. The thermodynamic constants obtained at different temperatures, such as ΔG , ΔH and ΔS suggested that the adsorption process is endothermic and spontaneous. The AEL and AFI adsorbents are applied to radioactive effluents with different activities obtained from Nuclear Research Center of Draria, Algeria. Important decontamination factor values are obtained for AFI sorbents. The collected results indicated that sorbents are effective materials for the removal of uranium (VI) ions, the sorbent with AFI structure being a highly effective material for the removal of uranium (VI) ions from nuclear effluents.

Key words: Uranium, Nuclear effluent, Adsorption, AEL sorbent, AFI sorbent, Decontamination factor
