

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE USTHB - ALGER

FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat d'Etat en Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

BOUFATIT Makhlof

SUJET

Récupération de l'uranium par extraction liquide-liquide et développement des argiles en vue de l'adsorption spécifique (extraction liquide-solide) de polluants organiques: cas du phénol, des chlorophénols, de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline

Soutenue publiquement le 18 septembre 2006, devant le jury composé de :

Mme GUEHRIA-LAIDOUDI Achoura, Professeur à l'USTHB	Président
M. AIT-AMAR Hamid, Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
Mme ADDOUN Fatma, Professeur à l'USTHB	Examineur
M. GUERMOUCHE Moulay-Hassan, Professeur à l'USTHB	Examineur
Mme BENTAHAR Fatiha, Professeur à l'USTHB	Examineur
Mme AISSANI Farida, Maître de conférences, Université A. Mira, Béjaïa,	Examineur

A ma femme,

en remerciement de sa patience, de sa générosité et de son soutien moral durant 30 ans d'abnégation.

A mes enfants :

- *Nabíl, l'aîné ;*
- *Adel et samí, jumeaux ;*
- *Imane et Hanane, jumelles ;*

A Younous, mon gendre ;

A Elías, mon petit fils ;

A ma mère ;

A la mémoire de mon père

Remerciements

La première partie, relative à la récupération de l'uranium par extraction liquide-liquide, a été réalisée au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique du Professeur M.J.F. LEROY à l'E.H.I.C. - Université Louis Pasteur de Strasbourg (France). Je tiens à lui exprimer, ici, toute ma gratitude pour son accueil bienveillant.

Mes vifs remerciements vont au Dr. G. Goetz-Grandmond, pour l'aide apportée pendant mon séjour à Strasbourg.

La deuxième partie, relative au développement des argiles en vue de l'adsorption spécifique (extraction liquide-solide) de polluants organiques, a été faite au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de feu Le Professeur W.R. McWhinnie, Chemical Engineering and Applied Chemistry Dept, Aston University, Birmingham, U.K (Angleterre).

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur le Professeur H. Aït-Amar, de la Faculté de Génie Mécanique et de Génie Procédés, USTHB, pour l'aide et les encouragements qu'il m'a apportés pendant les moments difficiles. Son expérience scientifique et humaine a largement contribué à la finalisation de ce travail de recherche.

Mme Guehria-Laidoudi Achoura, Professeur à l'USTHB, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je l'en remercie vivement.

Je suis très honoré de la présence, dans le jury, de :

- Mme ADDOUN Fatma, Professeur à l'USTHB ;
- Mr. GUERMOUCHE Moulay-Hassan, Professeur à l'USTHB ;
- Mme BENTAHAR Fatiha, Professeur à l'USTHB ;
- Mme AISSANI Farida, Maître de conférences à l'Université A. Mira de Béjaïa

Que je remercie pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pendant les moments difficiles, trouvent ici l'expression de toute ma gratitude.

SOMMAIRE

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

Première partie

RECUPERATION DE L'URANIUM PAR EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

Introduction	7
--------------------	---

CHAPITRE I

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1 - Principes généraux	9
I.1 .1-Coefffficient de distribution	9
I .1 .2- Efficacité de l'extraction	10
I.1 .3- Facteur de séparation	10
I.1 .4- Détermination des équilibres d'extraction	10
I.2 – Processus d'extraction	11
I.2.1- Extraction par solvatation	11
I.2 .2 – Extraction par échange de cations	12
I.2.3- Extraction par échange d'anions	13
I.2.4 – Les diluants et leur rôle	14
I.3 - Phénomènes de synergie et d'antagonisme	14
I.3.1 – Introduction	14
I.3.2- Systèmes d'extraction synergique	16
I.3.2.1 - mélange des extractants échangeurs de cations et neutre	16
I.3.2.2 - Mélange de deux extractants échangeurs de cations	18
I.3.3- Effet du diluant sur la synergie	18
I.3.4 – Phénomène antagoniste	18

CHAPITRE II

LES EXTRACTANTS

II.1- Etude bibliographique	20
II.2 - Synthèse et caractérisation	22
II.3 -Comportement des bis (acyl-4-pyrazolones-5) dans un systèmeà deux phases non miscibles	24
II.4 -Titrage et détermination des constantes	26
II.4.1- Principe de base	26
II.4.2 – Application aux extractants HL-4-LH et HL-5-LH	27
II.4.3- Résultats et interprétation	29

CHAPITRE III

EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE D'IONS METALLIQUES PAR LES BIS (ACYL-4- PYRAZOLONES-5)

Introduction	32
III.1-Aspect théorique	33
III. 2- Partie expérimentale	35
III.2.1- Extraction de l'uranium	35
III. 2.1.1 - Mode opératoire	35
III. 2.1.2 - Détermination du coefficient de distribution	36
III. 2.2- Dosage de l'uranium (VI) par fluorescence X	36
III. 2.2.1 - Appareillage utilisé	36
III. 2.2.2 - Echantillonnage	37
III.2.2.3-Résultats	37

CHAPITRE IV

Extraction de UO_2^{2+} par utilisation de HL-8-LH

IV .1 - Extraction par HL-8-LH dans le chloroforme	40
IV .2 - Extractions synergiques	42
IV.2.1- Extraction par le TOPO	44
IV.2.2- Extraction des mélanges synergiques	47
IV.2.3- Résultats et interprétation	50

CHAPITRE V

Extraction de l'ion UO_2^{2+} par utilisation de HL-4-LH

V.1- Extraction par HL-4-LH dans le chloroforme	54
V.1.1- Influence du pH	55
V.1.2- Influence du diluant	56
V.1.3- Influence de la concentration de UO_2^{2+}	57
V.2- Extraction dans le toluène	58
V.3- Extraction dans le 1-2 dichloroéthane	61
V.4-Extraction dans des mélanges	63
V.4.1-Utilisation de l'octanol seul	63
V.4.2- Utilisation du mélange chloroforme 85% , 1-octanol 15%	63
V.5- Conclusion	66

CHAPITRE VI

LES COMPLEXES DE L'URANIUM AVEC LES BIS- (ACYL-4-PYRAZOLONES-5),HL-n-LH (n = 4 A 12)

VI- Analyse bibliographique	67
VI.1- Structure de l'ion uranyle UO_2^{2+}	67
VI.1.2- Hydratation et hydrolyse de l'ion uranyle UO_2^{2+}	68
VI.2- Méthode de préparation	68
VI.2.1- Méthode d'extraction	69
VI.2.2- Méthode à pH de demi-équivalence (pH $\frac{1}{2}$)	69
VI.3 –Caractérisations	70
VI.4 – Résultats	73
VII - Conclusion de la première partie	74
Références bibliographiques	76

Deuxième partie

EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE : APPLICATION A L'ADSORPTION SPECIFIQUE DE POLLUANTS ORGANIQUES SUR UNE ARGILE MODIFIEE

I- Introduction	81
-----------------------	----

CHAPITRE I

PRESENTATION DES ARGILES

I.1- Caractéristiques principales	85
I.1.1- Définitions	85
I.1.2 - Structure des argiles et classification	86
I.2- Propriétés	90
I.2.1 – Modes de substitution	90
I.2.2- Mécanismes d'apparition des charges	92
I.2.3- Rôle des cations	94

CHAPITRE II

MATERIAUX ET PRODUITS UTILISES

II.1- Argile : choix , traitement et caractérisation	95
II.1.1 - Choix de l'argile	95
II.1.2- Purification et traitement	95
II.1.2.1- Mode opératoire	95
II.1.3- Traitement de l'argile	96
II.1.3.1- Mode opératoire	96

II.1.4- Identification et caractérisation	97
II.1.4.1-Analyse élémentaire	97
II.1.4.2- Diffraction des rayons X (XRD)	97
II.1.4.3-Caractéristiques physico-chimiques	99
II.1.4.4-Transformation de déshydratation..	100
II.2- Produits utilisés : Synthèse et caractérisation.....	102
II.2.1- Méthode de préparation des complexes métalliques.....	102
II.2.1.1- Cas des complexes du Tellure	102
II.2.1.1.a- Synthèse du composé di-p-anisyltelluritrichloride (noté RTeCl ₃)	102
II.2.1.1.b- Synthèse du composé bis-p-anisyltelluride (noté Ph ₂ Te).....	102
II.2.1.1.c- Synthèse du 3, 4, 5-methoxy benzylideneaniline (C ₁₆ H ₁₆ O ₃ NBr).....	103
II.2.2- Cas des complexes du Fe (II)	104
II.2.2.1- Tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) perchlorate	104
II.2.2.2 - Bis tri(2-pyridyl)amine Fe(II) perchlorate	104
II.2.2.3 - Bis-[hydrido tris(-(1- pyrazolyl) borato] Fe(II)	104

CHAPITRE III

MODIFICATION DE L'ARGILE PAR ECHANGE IONIQUE

III.1- Aspect théorique	106
III.2 - Partie expérimentale	107
III.2.1- Méthode d'échange dite " par agitation mécanique"	107
III.2.2 - Mode opératoire	107
III.3 – Résultats et discussion	108

III.3.1- Dosage du sodium par spectrophotométrie de flamme	109
III.3.2- Spectroscopie Infra-Rouge	109
III.3.2.1- Principaux changements trouvés après l'échange	111
III.3.2.1-a -Apparition de pics d'absorption	111
III.3.2.1-b -Disparition de pics d'absorption.....	111
III.3.2.1-c - Déplacement de pics d'absorption.....	112

CHAPITRE IV

PHENOMENES D'ADSORPTION

IV.1- Définition	116
IV.2- Origine des charges électriques	117
IV.3- Nature des interactions	117
IV.3.1- Physisorption	118
IV.3.2- Chimisorption	118
IV.4- Modélisation du phénomène d'adsorption	118
IV.4.1- Modèle de Langmuir	119
IV.4.2- Modèle de Freundlich	119
IV.4.3- Type d'isothermes d'adsorption	120
IV.5- Partie expérimentale	121
IV.5.1- Détermination des isothermes d'adsorption d'un soluté sur un matériau en réacteur discontinu	121
IV.5.1.2- Cas du phénol et des chlorophénols	122
V.5.1.3- Cas de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline	122

IV.5.2- Dosage par spectrophotométrie UV- visible	123
IV.5.2.1- Cas du phénol et des chlorophénols	123
IV.5.2.2- Cas de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline	124
IV.6- Résultats et discussion	124
IV.6.1- Cas du phénol et des chlorophénols	124
IV.6.1.a- Cas du complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur l'argile.....	125
IV.6.1.b- Cas du complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur l'argile...	131
IV.6.1.c- Cas du complexe bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl)borato] Fe (II) échangé sur l'argile.....	136
IV.6.2- Cas de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline	141
IV. 6.2.1- Elimination de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline à partir de solution aqueuse par l'argile	141
IV. 6.2.1.2- Choix du pH	142
IV. 6.3- Argile non modifiée : Influence réciproque de la masse d'argile et de la concentration du polluant	143
IV. 6.3. 1 Influence de la masse de l'argile.....	143
IV. 6.3. 2 Influence de la concentration du polluant.....	143

IV. 6.3.3- Argile modifiée : Influence simultanée de la concentration d'acide et de la masse de l'amine aliphatique.....	146
IV.6.4 - Mécanisme d'adsorption : cas de l'aniline et de la N, N-diméthylaniline....	150
Conclusion de la deuxième partie	163
Références bibliographiques	164
Conclusion générale	172

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

1- Première partie

FXADE : Fluorescence-X à dispersion d'énergie

HPMBP (HL) : phényl-1-méthyl-3-benzoyl-4-pyrazolo-5 : mono (4-acylpyrazol-5-one)

HL-n-LH, n = 4 à 12 (**H₂LL**) : α , ω -bis-(1'-phényl-3'-méthyl-5'-hydroxypyrazol-4'-oyl) alcane : bis-(4-acylpyrazol-5-one),

HL-4-LH : (C₆H₁₀O₄) : HOOC-(CH₂)₄-COOH : acide adipique ou acide hexanedioïque ou acide 1,4-butane dicarboxylique

HL-5-LH : (C₇H₁₂O₄) : HOOC-(CH₂)₅-COOH : acide pimélique ou acide heptanedioïque ou acide 1,5-pentane dicarboxylique

HL-8-LH : (C₁₀H₁₈O₄) : HOOC-(CH₂)₈-COOH : acide sébacique ou acide décanedioïque ou acide 1,8-octane dicarboxylique

P E G : polyéthylène glycol

CHCl₃ : chloroforme

TOPO : oxyde de tri-n-octylphosphine

TEHPO : oxyde de tris-2-éthylhexylphosphine

HTTA : thénonyl tri-fluoroacétone

TOA : tri-n-octylamine

DMHMPn : di-(i-méthylphényl) méthyl phosphnate

DOSO : di-n-octyl sulphoxyde

TBP (R₃PO₄) : tri (n-butyl) phosphate

DBBP (R₃PO₃) : di (n-butyl) n-butyl phosphonate

BDBP (R₃PO₂) : n-Butyl di (n-butyl) phosphinate

TBPO (R₃PO) : tri (n-butyl) oxyde de phosphine

2- Deuxième partie

ENOF : Entreprise Nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles

T.O : Tétraèdre-Octaèdre

T.O.T : Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre

T.O.T.O : Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre-Octaèdre

C. E. C. : capacité d'échange cationique

C. E. A. : capacité d'échange anionique

DEA - mont. : Diéthylammonium– montmorillonite

CP – mont. : Cetylpyridinium –montmorillonite

ODTMA - mont. : Octadecytrimethylammonium – montmorillonite

TBA - mont. : Tetrabutylammonium–montmorillonite

Bihydro – mont. : Bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl) borato] Fe(II) - montmorillonite

Bipy - mont. : tris 2,2'-bipyridyl Fe (II) perchlorate - montmorillonite

RTeCl₃ - mont. : p-anisyltelluritrichloride – montmorillonite

Ph₂Te - mont. : Bi-phenyl telluride – montmorillonite

A. A : amine aliphatique (diéthylamine)

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nombreux travaux [1-6] font état des dangers engendrés par le développement industriel et de la recherche nucléaire, sources de production d'effluents et de résidus posant le problème du traitement et du stockage. La neutralisation de ces déchets radioactifs reste très difficile et leur gestion est extrêmement complexe. Les méthodes traditionnelles d'élimination des déchets industriels sont inopérantes [7-12].

Dans des domaines très divers comme la métallurgie ou le nucléaire, l'évolution de la technologie a rendu nécessaire la séparation des éléments et leur obtention à des degrés élevés de pureté. L'extraction par solvant (extraction liquide-liquide) constitue une méthode de choix, d'une part pour le retraitement de combustibles ou de cibles irradiées et, pour la concentration et la purification d'éléments métalliques issus d'effluents industriels ou de minerais pauvres. Les eaux résiduaires de la préparation des extractants sont traitées alors avantageusement.

Comme la détoxification des effluents, la séparation des métaux d'intérêt stratégique ou économique est l'une des applications directes, cas de l'uranium.

Des travaux antérieurs [13-16] consacrés à l'étude des complexes de coordination de l'uranium, du zirconium et du thorium par spectroscopie UV-Visible, ont contribué à la compréhension du schéma des procédés de traitement et de concentration des minerais d'uranium.

Notre contribution à l'étude des transferts de masses métalliques entre phases liquides non miscibles (extraction et désextraction liquide-liquide, transport à travers des membranes liquides) nous a incités à nous intéresser aux procédés d'extraction liquide-liquide et à leurs applications.

Dans la première partie de notre travail, nous étudions l'extraction de l'uranium par solvant. Nous avons pensé que ce procédé pouvait constituer une méthode de choix pour la séparation de l'uranium, à condition d'utiliser des extractants suffisamment spécifiques. Notre choix s'est porté sur des extractants acides : les bis-(acyl-4-pyrazolones-5), notés HL-n-LH avec $n = 4$ à 12.

L'exigence première est la sélectivité du transfert permettant d'augmenter la concentration de l'espèce valorisable, sans toutefois transgresser les conditions thermodynamiques.

Notre objectif est de concentrer cet élément et de le séparer en vue : d'une décontamination, d'une récupération ou encore d'une analyse.

Structurée en six chapitres, cette partie présente les grands principes de l'extraction liquide-liquide.

Dans un premier chapitre, nous nous sommes intéressés aux aspects fondamentaux du transfert de phase, sans en approfondir ceux liés à la thermodynamique et à la cinétique de complexation et de transfert de phase, la nature des espèces extraites et les phénomènes interfaciaux.

La préparation des extractants, les bis-(acyl-4-pyrazolones-5), et l'étude de leur comportement dans un système à deux phases organique et aqueuse non miscibles, font l'objet du deuxième chapitre.

Le chapitre III est consacré à la mise au point du dosage de l'uranium (VI) par FXADE ; celle-ci consiste en l'étude de la matrice et la détermination des concentrations dans les deux phases aqueuse et organique. Dans les chapitres IV et V, nous étudions respectivement l'extraction de l'uranium, à partir du milieu perchlorate non complexant, de force ionique $I = 1M$, par HL-8-LH seul dans le chloroforme et par ses mélanges synergiques avec le TOPO, ainsi que par HL-4-LH dans les mêmes conditions expérimentales. Les problèmes posés par la troisième phase, lors de l'extraction de l'uranium par HL-4-LH, nous ont conduits à casser le processus produisant cette troisième phase sous forme de microémulsion.

Dans le dernier chapitre, nous présentons de manière non exhaustive les propriétés de l'ion uranyle et ses complexes, notamment ceux obtenus avec les bis-(acyl-4-pyrazolones-5), HL-n-LH ($n = 4$ à 12).

En raison des pertes en solvant, l'extraction liquide-liquide est souvent mal adaptée au traitement de solutions très diluées, qui met en contact de faibles volumes de phase organique avec de très grands volumes de phase aqueuse.

Il nous a paru intéressant dans une deuxième partie, de faire des investigations dans le but d'immobiliser l'extractant. Deux possibilités ont été abordées à cet effet :

- L'extraction liquide-gel organique hydrophobe (cas des résines) qui utilise la propriété des polymères à gonfler dans des solvants organiques notamment les solvants d'extraction usuels.
- l'extraction liquide-solide appliquée au cas des argiles.

L'étude des argiles, du fait de leur caractère hydrophile, des fonctions chimiques accessibles par des cations métalliques en solution aqueuse et, donc, la fixation des métaux de transitions sur des argiles-sodiques, nous a permis de mettre en évidence les phénomènes de fixation des phénols, des chlorophénols, de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline.

La méthodologie du travail consiste en :

- la préparation et la modification de l'argile par échange cationique, dans une première étape.
- la fixation par adsorption du phénol, des chlorophénols [17], de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline[18], dans une seconde étape.

Les deux phénomènes (échange cationique et adsorption) peuvent être compétitifs.

Nous nous sommes intéressés aux procédés de séparation basés sur l'extraction liquide-liquide et l'adsorption qui imposent d'utiliser un agent de séparation sélectif, tel un support adsorbant ou un solvant. Des travaux récents [19-21] ont mis en évidence de nouvelles voies d'adsorption de l'uranium.

Les argiles ont davantage attiré l'attention du fait de leur propriété d'adsorber de très grandes quantités de solvant aqueux. Elles peuvent être utilisées pour récupérer ou séparer des ions métalliques ou des molécules organiques. Les opérations, applicables dans des situations variées sont simples, et l'équipement utilisé peu onéreux.

La disponibilité et l'importance des réserves en argile en Algérie ont motivé le choix d'un tel système.

En fait, le matériau de choix pour un traitement conventionnel est le charbon actif. Cependant, nous avons substitué à ce dernier l'argile naturelle.

En effet, si l'adsorption constitue, pour le traitement d'eau, l'un des plus importants procédés physico-chimiques d'élimination de micropolluants organiques et minéraux contenus dans une phase liquide, l'extraction liquide-liquide reste un moyen compétitif de purification et de valorisation des matières premières.

La combinaison des deux systèmes, par la mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide et l'utilisation des argiles comme moyen d'adsorption, devient un procédé à la fois spécifique et global.

Le comportement de l'argile locale la montmorillonite, de type bentonitique, et sa capacité d'adsorption modifiée par échange avec les complexes de métaux de transition, les complexes du tellurium et les cations d'alkylamines, ont fait l'objet de notre second travail de recherche.

Après une étude bibliographique, (chapitre I), sur l'état des connaissances relatives aux propriétés chimiques (fonctions de surface) et physiques (charges électriques, volume poreux, surface spécifique) des argiles, nous avons déterminé les caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés bruts ou modifiés par différentes techniques de mesure telles que: l'analyse élémentaire, la surface spécifique (BET), XR et IR. Ces déterminations font l'objet du chapitre II.

Nous avons, également, étudié l'adsorption de différentes molécules organiques en solution aqueuse, en réacteur discontinu, afin de mettre en évidence l'influence des caractéristiques sur le mécanisme d'adsorption. En faisant appel aux modèles théoriques, nous donnons une interprétation des courbes isothermes de l'équilibre d'adsorption.

Les résultats expérimentaux indiquent que la capacité d'adsorption des argiles organophiliques dépend essentiellement de la nature du complexe échangé.

Bibliographie

- 1- G. V. Iyengar, H. Kawamura, H. S. Dang, R. M. Parr and M. S. Nguyen, *J. Environmental Radioactivity*, 77(3), 221-232 (2004)
- 2- Bikit, J. Slivka, Lj. Conkic and D. Mardja, *J. Environmental Radioactivity*, 78(1), 11-19 (2004)
- 3- D. Barraclough, I. Kearney and A. Croxford, *Environmental Pollution*, 133(1), 85-90 (2005)
- 4- E. Douville, B. Fiévet, P. Germain and M. Fournier, *J. Environmental Radioactivity*, 77(3), 355-368 (2004)
- 5- S. Schmidt, *J. Environmental Radioactivity*, 78(1), 1-10 (2004)
- 6- C. S. Barton, D. I. Stewart, K. Morris and D. E. Bryant, *J. of Hazardous Materials*, 116(3), 191-204 (2004)
- 7- J. Rodier et C. Vernhes, *Assainissement et déchets radioactifs*, Ed. Dunod, Paris (1970)
- 8- N. Dotreppe-Griard, *Déchets solides industriels et urbains: Traitement, Destruction et Valorisation*, Ed. Cebedoc, Liege (1986)
- 9- Proceedings of the symposium on treatment and storage of high-level radioactive wastes, Vienne, Oct. 8-13, 1962. Rapport A. I. E. A., Proceeding series, (1963)
- 10- Proceedings of the symposium on the solidification and long-term storage of highly radioactive wastes-Richland, February 14-18, 1966. Rapport US-AEC, CONF 560-208 (1966)
- 11- G. Grison, *Les déchets radioactifs-Euratom Bulletin de la C. E. E. A.*, 6(1), (1967)
- 12- A. Fattah et N. Khlebnikov, *Bulletin de l'A. I. E. A.*, 32(1),16-20, Vienne (1990)
- 13- M. Boufatit et A. Benhassaine, 1^{er} Colloque National de Chimie, Mai 1982, Alger.
- 14- M. Boufatit, Thèse de Magister, U.S.T.H.B.- Alger (1983)
- 15- M. Boufatit et A. Benhassaine, 2^{ème} Séminaire National sur la Chimie, Nov. 1985, Oran (Algérie)

- 16- M. Boufatit et A. Benhassaine, 3^{ème} Journées Scientifiques, USTHB-RENNES I, Avril 1987, USTHB- Alger
- 17- M. Boufatit, H. Ait-Amar and W.R. McWhinnie, Desalination, sous presse, 2006
- 18- M. Boufatit and H. Ait-Amar, Desalination, sous presse, 2006
- 19- E. Ordonez-Regil, R. Drot and E. Simoni, J. Colloid Interface Sci., 263, 391-399 (2003)
- 20- A. Froideval, M. Del Nero, R. Barillon, J. Hommet and G. Mignot, J. Colloid Interface Sci., 266, 221-235 (2003)
- 21- C. J. Chisholm-Brause, J. M. Berg, K. M. Little, R. A. Matzner and D. E. Morris, J. Colloid Interface Sci., 277(2), 366-382 (2004)

Première partie

RECUPERATION DE L'URANIUM
PAR
EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le but de ce travail est d'étudier l'extraction liquide-liquide de l'ion UO_2^{2+} par les bis (acyl-4-pyrazolones-5) extractants chélatants acides, notés HL-n-LH avec n = 4 à 12, en vue de la séparation et de la purification de l'uranium.

Nous avons déterminé les équilibres chimiques mis en jeu (stoechiométrie des espèces extraites, constantes d'équilibre) et caractérisé les espèces extraites par analyse élémentaire et spectroscopie IR, en vue d'une approche du mécanisme de transfert de l'espèce métallique d'une phase à l'autre, à travers des membranes liquides contenant les extractants utilisés alors comme transporteurs. Ces membranes sont considérées comme la juxtaposition d'un système d'extraction (phase aqueuse I-phase organique) et d'un système de désextraction (phase organique-phase aqueuse II).

Trois types de complexes d'uranium formés avec les bis (acyl-4-pyrazol-5) ont été mis en évidence lors de l'extraction liquide-liquide et caractérisés. Il s'agit des :

- complexes mononucléaires formés par échange d'un seul proton, l'anion chélatant est HL-n-L⁻ : $\text{UO}_2(\text{L-4-LH})_2$, $\text{UO}_2(\text{L-8-LH})_2$, $\text{UO}_2(\text{L-8-LH})_2(\text{TOPO})_2$
- complexes mononucléaires avec repli de l'anion dichélatant L-n-L²⁻ sur le centre métallique : $\text{UO}_2(\text{L-4-L})$, $\text{UO}_2(\text{L-8-L})$, $\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{TOPO})_2$
- complexes di ou polynucléaires pontés par l'anion dichélatant L-n-L²⁻ : $[\text{UO}_2(\text{L-4-L})]_2$, $[\text{UO}_2(\text{L-8-L})]_2$.

La littérature [1-9] révèle qu'en milieu aqueux nitrique 0.1M et dans la gamme de pH : 1-3, les espèces prédominantes sont : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ et celles extraites sont $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TOPO})_2$, $\text{UO}_2(\text{L-n-L})$ et $\text{UO}_2(\text{L-n-LH})_2$ (méthode dite de « l'analyse des pentes »).

Lors d'une étude de l'extraction de U(VI) réalisée en phase aqueuse, dans différents milieux (HCl, H₂SO₄ et HNO₃) et contenant de l'acétate de sodium comme tampon, Uzoukwu [10-12] a mentionné l'extraction quantitative (> 95%) d' UO_2^{2+} dans la gamme de pH : 2.3-6.4. En outre, il a montré que l'extraction de U(VI) par HL-4-LH, en l'absence du décanol (DOH), était quantitative en phase aqueuse dans la même gamme de pH.

Dans une étude antérieure [13], pour de faibles concentrations en ligand [HL-4-LH] = 10^{-3} M et en ions métalliques $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-4}$ M et en l'absence d'alcool, nous avons montré qu'il n'y a pas d'extraction à $\text{pH} < 1.5$. Pour des $\text{pH} > 1.75$, l'extraction n'était pas quantitative en raison de la présence de la troisième phase, ce qui est en bon accord avec d'autres travaux [1, 14, 15]. La résolution du problème de la troisième phase fait également partie de l'objectif de ce travail.

Selon Meinrath [16], il a été montré qu'en milieu perchlorate aqueux 0.1M, dans la gamme de $\text{pH} : 2.4 - 4.8$, les espèces prédominantes présentes en solution sont : UO_2^{2+} , $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ et $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$, avec des constantes de formation $\log K'_{22} = -6.14$ et $\log K'_{35} = -17.14$, respectivement.

La présente étude a été faite en milieu perchlorate aqueux 1M et pour des $\text{pH} < 2$. Donc, l'hydrolyse des espèces est négligeable et les espèces prédominantes présentes en solution sont : UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{L-n-LH})_{\text{aq}}^+$ et $\text{UO}_2(\text{L-n-L})_{\text{aq}}$, en plus des espèces neutres, avec une importante partie lipophile qui pourrait précipiter.

La complexation en phase aqueuse reste l'un des principaux paramètres. La présence de complexes tels que $\text{UO}_2(\text{L-n-LH})_{\text{aq}}^+$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ implique que les courbes de distribution de l'uranium $\log D$ en fonction du pH à [HL-n-LH] constant ont des pentes < 2 , et les courbes $\log D$ en fonction de $\log [\text{HL-n-LH}]$ à pH constant présentent des pentes inférieures à 1. Pour l'extraction des complexes $\text{UO}_2(\text{L-n-L})$ et $\text{UO}_2(\text{L-n-LH})_2$, cette pente est égale à 2. En outre, l'extractant (HL-n-LH) entraîne la formation d'espèces oligomères.

Pour cerner et expliquer les phénomènes mis en jeu lors de l'extraction liquide-liquide de l'ion UO_2^{2+} par HL-4-LH et HL-8-LH, nous avons fait appel à trois méthodes d'études :

- une étude analytique "classique" par l'analyse du coefficient de distribution de l'uranium entre la phase aqueuse et la phase organique, en fonction des paramètres chimiques du système. La détermination à la fois de $[\text{U}]_{\text{org, tot}}$ et $[\text{U}]_{\text{aq, tot}}$, nous permet de contrôler l'équilibre de masse du métal.
- une étude des produits obtenus par synthèse des espèces extraites.
- une étude des interactions entre bis-chélate de l'uranium et de tri-n-octylphosphine pour "mimer" une réaction de synergie, en solution organique homogène.

CHAPITRE I

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1. Principes généraux

L'extraction liquide-liquide (extraction par solvant) est un processus qui a pour but de séparer ou de concentrer des cations métalliques en solution par transfert de masse d'une phase aqueuse à une phase organique non miscible. En effet, dans un système à deux phases liquides non miscibles, tout soluté se distribue plus ou moins entre les deux phases. Le transfert augmente en ajoutant un sel de fond à la phase aqueuse ou un complexant à la phase organique. Le bilan de ce processus est défini par l'équilibre d'extraction.

Le solvant est en général une solution organique constituée d'un diluant inerte vis-à-vis du métal et d'un extractant actif qui réagit sur les métallo-complexes de la phase aqueuse par solvation, échange cationique ou anionique, formation de paires d'ions ou chélation afin de former l'espèce métallique lipophile extraite [17-19].

I.1.1. Coefficient de distribution

L'activité a_M d'une espèce M est donnée par la relation suivante :

$a_M = C_M \cdot f_M$, où f_M est le facteur d'activité de l'espèce M et C_M sa concentration.

On a donc : $(a_M)_{org} = (C_M)_{org} \cdot (f_M)_{org}$ et $(a_M)_{aq} = (C_M)_{aq} \cdot (f_M)_{aq}$

Pour les solutions infiniment diluées, le facteur d'activité f_M tend vers 1 et l'activité thermodynamique est donc égale à la concentration. Dans un système à deux phases liquides non miscibles, on a dans le cas où les volumes des phases sont égaux

$$(V_{org} = V_{aq}) : \quad \frac{(a_M)_{org}}{(a_M)_{aq}} = \frac{(C_M)_{org}}{(C_M)_{aq}} = D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \frac{[M]_{org}}{[M]_i - [M]_{org}}$$

avec :

D_M = coefficient de distribution de l'espèce M entre les deux phases ;

$[M]_{aq}$, $[M]_{org}$ = concentration de l'espèce M dans les phases aqueuse et organique ;

$[M]_i$ = concentration initiale de l'espèce M dans la phase aqueuse.

I.1.2. Efficacité de l'extraction

La caractéristique de l'extraction liquide-liquide peut être exprimée par le taux

de métal extrait ou par l'efficacité E :

$$E = \frac{100 \cdot [M]_{org} \cdot V_{org}}{[M]_{org} \cdot V_{org} + [M]_{aq} \cdot V_{aq}} = \frac{100 \cdot D_M}{D_M + \frac{V_{aq}}{V_{org}}}$$

avec :

V_{org} = volume de la phase organique.

V_{aq} = volume de la phase aqueuse.

Si les volumes des deux phases sont égaux ($V_{aq} = V_{org}$), on a : $E = \frac{100 \cdot D_M}{D_M + 1}$

I.1.3. Facteur de séparation

Le facteur de séparation α_{MN} de deux espèces M et N peut être défini comme le rapport entre les coefficients de distribution de ces espèces, respectivement D_M et D_N :

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$$

I.1.4. Détermination des équilibres d'extraction

Soit l'équilibre général d'extraction d'un cation métallique sous forme de complexe monomère lipophile :



Toutes les charges électriques sont omises pour simplifier l'écriture, étant donné que X peut être chargé ou non et E espèce neutre ou paire d'ions. Les molécules d'eau qui peuvent intervenir ont aussi été supprimées.

La constante apparente d'extraction s'écrit : $K = \frac{[MX_x E_s]_{org} \cdot [H^+]^z}{[M^{m+}] \cdot [X]^x \cdot [E]_{org}^e}$

En milieu non complexant $[M^{m+}] = [M]_t$ et $D = \frac{[MX_x E_s]_{org}}{[M^{m+}]}$

d'où $\log K = \log D - z \cdot \text{pH} - x \cdot \log [X] - e \cdot \log [E]_{org}$

soit $\log D = \log K + z \cdot \text{pH} + x \cdot \log [X] + e \cdot \log [E]_{org}$

$\log D$ est une fonction linéaire du pH et de $\log [E]_{\text{org}}$, en milieu non complexant. La pente de la courbe bilogarithmique obtenue en faisant varier un paramètre, les autres restant constants, est égale au coefficient stoechiométrique de l'espèce considérée dans l'équilibre d'extraction.

Il existe d'autres méthodes de détermination des équilibres d'extraction, à savoir :

- la méthode des variations continues, très utilisées en système monophasé pour déterminer la stoechiométrie des complexes en solution et adaptée aux systèmes biphasés,
- la méthode « d'ajustement de courbes » (curve fitting) qui est adaptée au cas où se produisent simultanément plusieurs équilibres d'extraction.

Cependant, l'utilisation de ces méthodes nécessite la connaissance précise du phénomène à étudier, que seule la méthode d'analyse des pentes permet d'obtenir.

I.2. Processus d'extraction

Il est intéressant, tant au plan fondamental qu'appliqué, de déterminer les réactions qui mettent en œuvre le partage d'espèces métalliques entre des solutions aqueuses et des solutions organiques immiscibles. Le transfert du soluté minéral de la phase aqueuse à la phase organique se fait grâce à une interaction chimique forte entre le soluté et l'extractant. La nature de cette interaction chimique peut être classée en trois types :

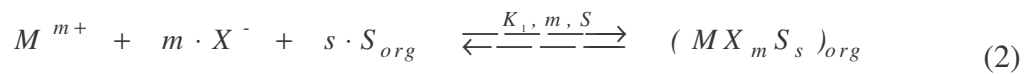
- l'extraction par solvatation ;
- l'extraction par échange de cations ;
- l'extraction par échange d'anions.

I.2.1. Extraction par solvatation

Dans ce processus d'extraction, les molécules utilisées comme extractants sont des molécules neutres possédant des groupements donneurs d'électrons (oxygène, phosphore, azote, soufre) pour former une liaison de coordination avec des protons ou des cations métalliques.

Parmi ces extractants, on trouve des composés organophosphorés neutres où la fonction d'échange est le groupement phosphoryle : la basicité de l'oxygène phosphoryle augmente selon la séquence phosphate (TBP : R_3PO_4) < phosphonate (DBBP : R_3PO_3) < phosphinate (BDBP : R_3PO_2) < oxyde de phosphine (TBPO : R_3PO) qui conduit à une affinité croissante pour les ions métalliques considérés [20].

Les molécules d'eau d'hydratation du cation métallique sont substituées par des molécules d'extractant. L'espèce extraite obtenue se trouve sous la forme de complexes neutres. La réaction, qui se passe dans ce type d'extraction mettant en jeu un cation métallique M^{m+} , un extractant S et un anion X^- associé à l'ion métallique, peut s'écrire :



$$\text{avec } K_{l,m,S} = \frac{[MX_m S_s]_{org}}{[M^{m+}] [X^-]^m [S]_{org}^s}$$

Le coefficient de distribution du métal D est :

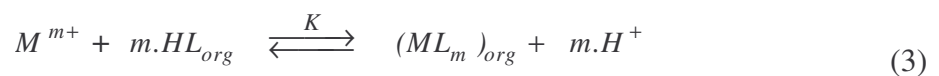
$$D = \frac{[MX_m S_s]_{org}}{[M^{m+}]} = K_{l,m,S} \cdot [X^-]^m \cdot [S]_{org}^s$$

$$\text{d'où } \log D = \log K_{l,m,S} + m \cdot \log [X^-] + s \cdot \log [S]_{org}$$

Il est évident que l'accroissement de la concentration de l'extractant S dans la phase organique, ainsi que celui des anions X^- introduits dans la phase aqueuse soit sous forme d'acide, soit sous forme de sel inextractible, augmente le rendement de l'extraction.

I.2.2. Extraction par échange de cations

Dans ce cas, on utilise le plus souvent comme extractants des acides organiques lipophiles susceptibles d'échanger leurs protons avec les cations métalliques à extraire en formant des complexes organosolubles. La réaction entre un extractant acide HL et un cation métallique M^{m+} peut s'écrire :



$$\text{avec } K = \frac{[ML_m]_{org} \cdot [H^+]^m}{[M^{m+}] \cdot [HL]_{org}^m}$$

$$\text{et } D = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}}, \text{ d'où } \log D = \log K + m \log [HL]_{org} + m \text{pH}$$

D'après cette dernière relation, les meilleures extractions sont obtenues aux pH les plus élevés.

La détermination du coefficient stoechiométrique m et de la constante d'équilibre K_{ex} peut être réalisée par l'étude des variations de D en fonction de la concentration en extractant et du pH.

La séparation de métaux de valences différentes est favorisée en utilisant un extractant échangeur de cations. Le facteur de séparation α_{MN} est défini pour caractériser la possibilité de séparer les deux ions métalliques M^{m+} et N^{n+} [17, 21] :

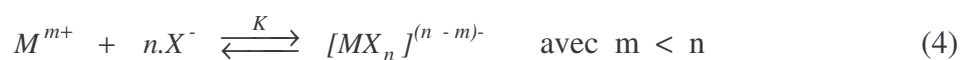
$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$$

$$\text{d'où } \log \alpha_{MN} = \log (D_M / D_N) = \log (K_M / K_N) + (m - n) \cdot \log [HL]_{org} + (m - n) \cdot \text{pH}$$

Cette relation montre que la sélectivité augmente avec le pH et la concentration en extractant. Pour deux métaux d'égales valences, le facteur de séparation ne dépend que de la constante d'équilibre.

I.2.3. Extraction par échange d'anions

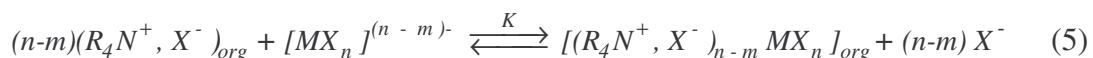
Dans ce système, l'ion métallique M^{m+} forme avec un ligand anionique X^- un complexe anionique :



où m est la charge de l'ion métallique et n le nombre de ligands liés au métal.

Ce complexe métallique peut être extrait par des cations organiques lipophiles en produisant des paires d'ions extractibles. L'anion X^- est souvent celui de l'acide dans lequel l'ion M^{m+} se trouve en solution (exemple : Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , SCN^- , SO_4^{2-}). En raison de l'affinité très variable des cations métalliques vis à vis de ces anions minéraux, des séparations extrêmement sélectives seront susceptibles d'être réalisées.

Les sels d'ammonium (R_4N^+ , X^-), d'arsonium (R_4As^+ , X^-) ou de phosphonium (R_4P^+ , X^-) de hauts poids moléculaires peuvent échanger leur anion avec le métal-complexe anionique. Pour le sel d'ammonium, la réaction s'écrit :



I.2.4. Les diluants et leur rôle

Pour effectuer des séparations d'ions métalliques contenus dans un mélange par extraction liquide-liquide, le choix du diluant résulte généralement d'un compromis entre différentes qualités requises. La plupart des diluants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide ne contiennent pas d'atomes donneurs : il s'agit en général d'hydrocarbures saturés ou aromatiques.

Les principaux critères qui gouvernent le choix d'un diluant sont :

- une différence suffisante entre les masses spécifiques (densités) des deux liquides en présence pour permettre une bonne démixtion.
- une tension interfaciale suffisamment élevée pour favoriser le contact entre les phases.
- une solubilité réciproque, des deux liquides, faible.
- une stabilité chimique élevée pour réduire les risques d'interférences sur les séparations dues à la présence de produits de dégradation.
- une viscosité faible.
- une température d'inflammation élevée.
- une volatilité faible.

I.3. Phénomènes de synergie et d'antagonisme

I.3.1. Introduction

Lorsque l'extraction des espèces métalliques est réalisée par une solution organique contenant un mélange d'extractants, le coefficient de distribution du métal est souvent différent de la somme des coefficients de distribution obtenus avec les extractants utilisés séparément. Ce fait a été découvert par Cuninghame *et al.* [22] en 1954, en effectuant des extractions des espèces métalliques Nd (III) et Pr (III) par le mélange de thénoyl trifluoroacétone (HTTA) et de tributyle phosphate (TBP) dans le

kérosène. Ils ont montré que le coefficient de distribution de ces métaux était supérieur à la somme de ceux obtenus par les extractants pris séparément.

En 1958, Blackes et ses collaborateurs [23] ont réalisé l'extraction de l'uranium (VI) par le mélange d'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) et d'extractant neutre, tributyle phosphate (TBP). Ils ont observé une exaltation d'extraction en utilisant ce mélange. Le phénomène a pris le nom de « synergie », par analogie avec l'utilisation de ce terme en biologie. Des données expérimentales ont montré que l'acidité d'un extractant chélatant augmente l'effet de synergie [24-27].

Soient D_1 , D_2 et $D_{1,2}$ les coefficients de distribution de l'espèce métallique obtenus respectivement par l'extractant 1, l'extractant 2 et le mélange d'extractants 1 et 2.

Trois possibilités se présentent :

- si $D_{1,2} > D_1 + D_2$, il y a « synergie ».
- si $D_{1,2} < D_1 + D_2$, il y a « antagonisme ».
- si $D_{1,2} = D_1 + D_2$, les deux extractants agissent de manière indépendante.

Taube et al. [28] ont proposé une grandeur de coefficient de synergie C_s qui représente un écart à l'additivité du phénomène d'extraction : $C_s = \log \frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2}$

Si $C_s > 0$, il y a exaltation appelée « synergie » ou « synergie positive ».

Dans certains cas, l'ajout du deuxième extractant peut provoquer une inhibition de l'extraction que l'on appelle « phénomène antagoniste » ou « synergie négative ». Le coefficient de synergie est alors inférieur à zéro.

Dans un processus d'extraction avec deux extractants, l'effet de synergie peut être envisagé si les règles proposées par Irving et al. [29] sont respectées, à savoir :

- la possibilité de neutraliser la charge de l'ion métallique par l'un des extractants qui forme un chélate, tandis que le deuxième extractant peut déplacer l'eau de coordination du complexe métallique neutre en le rendant plus lipophile ;
- le caractère du second extractant par rapport au premier, moins fortement coordonné. Il n'est pas hydrophile ;
- la coordination du métal est favorable ;
- la géométrie des extractants est favorable.

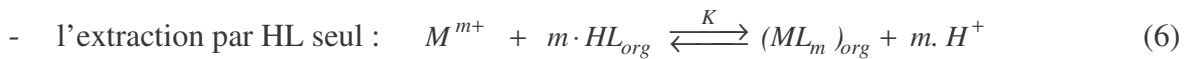
I.3.2. Systèmes d'extraction synergique

Les systèmes d'extraction par association de deux extractants donnant naissance à des synergies sont classés en quatre types selon Marcus et al. [17] :

- mélange des extractants échangeurs de cations et neutre
- mélange des extractants échangeurs d'anions et neutre.
- mélange de deux extractants neutres.
- mélange de deux extractants échangeurs de cations.
- mélange des extractants échangeurs de cations et échangeurs d'anions.

I.3.2.1. Mélange des extractants échangeurs de cations et neutres

Le système synergique constitué du mélange d'un extractant acide noté HL et d'un extractant neutre S est connu en extraction liquide-liquide. Les réactions qui décrivent l'extraction d'un métal M^{m+} dans un tel système sont :

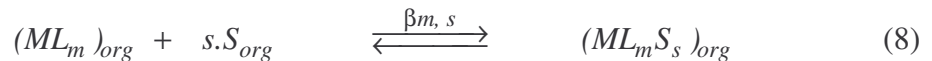


avec le coefficient de distribution :
$$D = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}}$$

- l'extraction par le mélange HL + S :



- l'équilibre d'extraction synergique (supposé) se passe en phase organique :



avec la constante d'équilibre
$$\beta_{m,s} = \frac{[ML_m S_s]_{org}}{[ML_m]_{org} \cdot [S]_{org}^s}$$

En considérant que le métal existe sous la forme unique M^{m+} dans la phase aqueuse, l'expression du coefficient de distribution de M^{m+} par le mélange peut s'écrire :

$$D_{m,s} = \frac{\{ [ML_m]_{org} + [ML_m S_1]_{org} + [ML_m S_2]_{org} + [ML_m S_3]_{org} + \dots \}}{[M^{m+}]_{aq}}$$

Sachant que : $\frac{[ML_m S_n]_{org}}{[ML_m]_{org}} = \beta_{m,s} \cdot [S]_{org}^n$

d'où $D_{m,s} = D_{m,s} = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}} (1 + \beta_{m,1} [S]_{org}^1 + \beta_{m,2} [S]_{org}^2 + \dots)$

$\frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}}$ est l'expression du coefficient de distribution D de M^{m+} lors de

l'extraction par HL seul. On peut alors écrire : $D_{m,s} = D (1 + \sum_{s=1}^m \beta_{m,s} [S]_{org}^s)$ D'après

cette relation, on remarque que l'amélioration de l'extraction par l'un des extractants seul augmente la synergie puisque le coefficient de distribution D_{MS} est proportionnel à

D. Cependant, l'effet de synergie exprimé par le facteur $\sum_{s=1}^s \beta_{ms} [S]^s$ est fonction du

complexe d'addition et de la concentration de l'extractant neutre S.

Les extractants acides les plus utilisés sont les échangeurs de cations simples comme les acides carboxyliques, les acides organophosphorés et les extractants chélatants acides tels que les β -dicétones, l'acyl-4-pyrazolols-5. Ces derniers extractants présentent certains avantages par rapport aux autres :

- la capacité extractive est grande.
- la valeur de la constante de dissociation est élevée.
- l'aggrégation en phase organique est très faible.

Les extractants neutres les plus étudiés sont le tributyle phosphate (TBP) et l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO).

De nombreux travaux ont concerné l'extraction synergique de l'ion uranyle UO_2^{2+} par le mélange des extractants acide et neutre :

- mélange du thénoyl tri-fluoroacétone (HTTA) et du tributyle phosphate (TBP), avec formation de complexes mixtes $UO_2(TTA)_2(TBP)$ [30].
- mélange du HTTA et du TBP en milieu aqueux SCN^- , en utilisant le chloroforme comme diluant, l'espèce extraite obtenue est $UO_2(SCN)(TTA)(2TBP)$ [31].
- mélange du di-(i-méthylphényl) méthyl phosphonate (DMHMPn) et du di-n-octyl sulphonyde (DOSO) [32].

I.3.2.2. Mélange de deux extractants échangeurs de cations

L'association de deux extractants acides peut provoquer une exaltation synergique de l'extraction. Hensheng et al. [33] ont montré que trois équilibres d'extraction sont nécessaires pour décrire l'extraction de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ par le mélange de bis-(1-méthylheptyl) méthyl phosphate (DHMHP) et d'acide de 2-éthylhexyl-2-éthylhexylphosphonique (HEHEHP = HA) à partir du milieu nitrate. L'espèce synergique extraite est $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HA})(\text{DMHP})$.

I.3.3. Effet du diluant sur la synergie

Les extractants organiques à haut poids moléculaire se trouvent normalement sous la forme de liquides visqueux ou solides. Pour pouvoir être utilisés dans l'extraction liquide-liquide, les extractants doivent être alors dissous dans un diluant organique.

Des travaux ont montré que l'effet de synergie diminue lorsque la polarité du diluant augmente approximativement dans l'ordre : cyclohexane > n-hexane > tétrachlorure de carbone > benzène > chloroforme [17, 34, 35]. Ces variations peuvent être provoquées par quelques effets :

- la constante diélectrique de la phase organique.
- l'interaction diluant - extractant.
- l'interaction diluant - espèce extractible.

Les diluants influent sur le processus d'extraction liquide – liquide, mais leur nature n'affecte pas généralement la composition des espèces extraites. Les diluants les plus utilisés en extraction liquide - liquide sont les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les diluants chlorés.

I.3.4. Phénomène antagoniste

Les phénomènes antagonistes ou les synergies négatives peuvent être observés au cours d'une extraction liquide-liquide. L'interaction entre des extractants peut diminuer l'activité de l'extractant responsable de l'extraction. Ceci provoque l'inhibition de l'extraction.

Une chute d'extraction a été observée par Liem et al. [36] lors de l'extraction d'Hf (IV) par l'acide diéthyl-2-hexylphosphorique (HDEHP) dans le toluène ou le n-hexane, suite à l'ajout de TOA ou de dibutyle de phosphate (HDBP) et TOPO dans le système.

CHAPITRE II
LES EXTRACTANTS

LES EXTRACTANTS

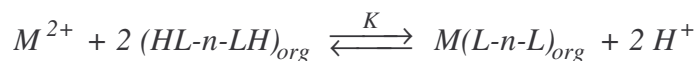
II.1. Etude bibliographique

Depuis que Jensen [37, 38] a souligné l'intérêt des acyl-4-pyrazolones-5 en extraction liquide-liquide, leurs propriétés extractives ont fait l'objet de nombreuses études réalisées avec les cations Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Be^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} , puis elles ont été étendues à des bis-(acyl-4-pyrazolones-5) de longueur de chaîne variable ($4 < n < 12$) en présence ou non d'agents de synergie (TBP, TOPO, etc.) [1-5, 14, 15, 39-52]. Cet intérêt est, en grande partie, suscité par leur forte acidité comparée à la majorité des réactifs commerciaux d'extraction liquide-liquide de même catégorie (chélatants acides). En effet, l'attaque de nombreux minerais se fait en milieu acide et revêt, donc, une grande importance.

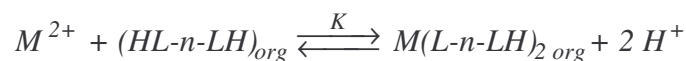
Dans ce chapitre, nous examinerons leur impact sur l'efficacité de l'extraction de l'uranium (VI) seul ou en mélange avec l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO).

Pour un cation métallique M^{2+} , on peut envisager l'extraction de trois types de complexes métalliques par ces bis-(acyl-4-pyrazolones-5), qui sont formés par deux noyaux acyl-4-pyrazolones-5, reliés par une chaîne aliphatique linéaire :

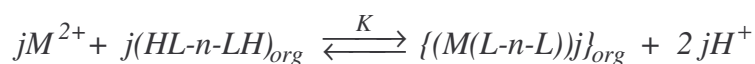
- des complexes mononucléaires de type $M(L-n-L)$, où chaque molécule d'extractant échange ses deux protons acides avec le même cation métallique et se replie sur le cation:



- on peut également penser aux complexes mononucléaires de type $M(L-n-LH)_2$, où chaque molécule d'extractant n'échange qu'un seul de ses protons acides par cation métallique extrait :



- des complexes polynucléaires de type $\{M(L-n-L)\}_j$, par neutralisation des deux acidités de l'extractant par les deux cations métalliques différents :



Dans le cadre d'une approche de laboratoire, nous avons entrepris la séparation de l'ion UO_2^{2+} , à partir du milieu perchlorate de force ionique $I = 1\text{M}$. On réalise aisément une extraction par les bis-(acyl-4-pyrazolones-5) [53]. Mais dans une installation industrielle, nous nous sommes intéressés aux phénomènes de pollution qui gouvernent la désextraction.

Le choix définitif des molécules extractants pour tels ou tels cations est guidé par les problèmes rencontrés au cours des recherches et soulevés par la littérature.

Les recherches menées au cours de cette partie bibliographique nous ont permis d'axer notre travail sur l'extraction de l'uranium par les bis-(acyl-4-pyrazolones-5), figure II.1b, et, plus particulièrement, par le composé HL-8-LH, considéré comme l'extractant le plus efficace de sa série, et le composé HL-4-LH dont la taille présume la formation de complexes mononucléaires $\text{UO}_2(\text{L-4-L})$ ou de complexes polynucléaires $[\text{UO}_2\text{L-4-L}]_j$, qui pose le problème de l'envahissement de la solution par une troisième phase [1, 4, 13-15, 54].

Les bis-(4-acylpyrazol-5-one), HL-n-LH avec $n = 4$ à 12 , sont formées de deux noyaux d'acyl-4-pyrazolones-5 reliés par une chaîne aliphatique linéaire, comme le montre la figure II.1b. Ce sont des extractants dont le comportement vis-à-vis des cations métalliques devrait dépendre de la longueur de la chaîne hydrocarbonée qui sépare les deux parties chélatantes de la molécule et l'on peut prévoir un repli de la molécule sur le même centre métallique, avec une tétracoordination, pour une longueur de chaîne déterminée.

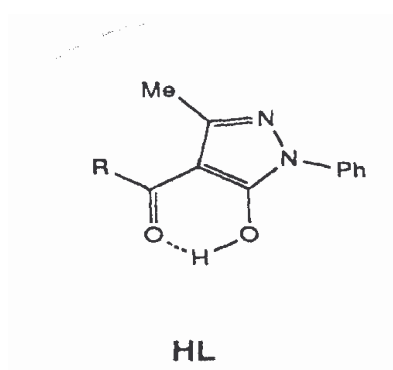


Figure II.1a

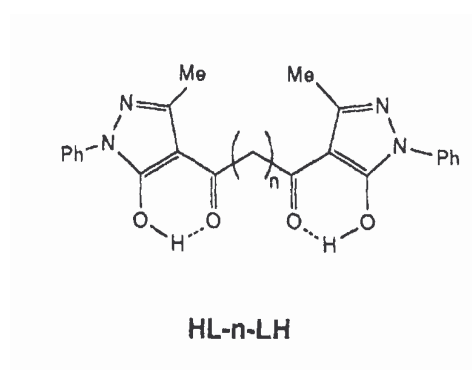
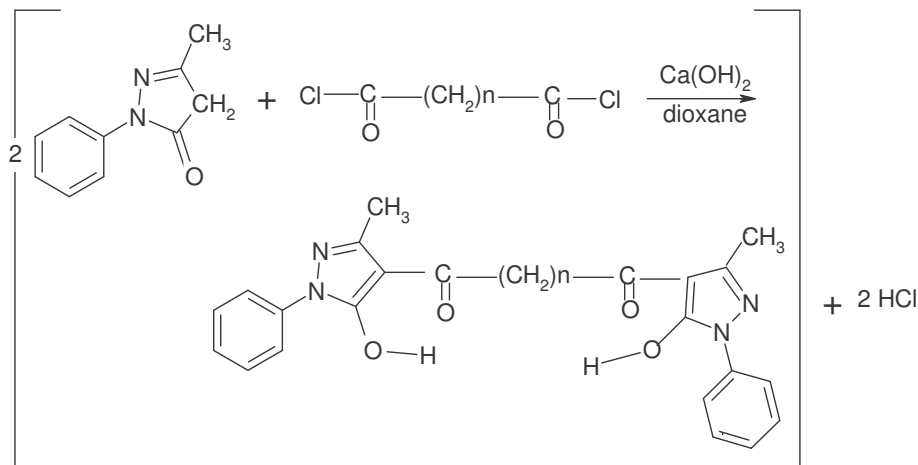


Figure II. 1b

- Figure II.1a : Structure du mono (4-acylpyrazol-5-one), HPMBP.
- Figure II.1b : Structure du bis-(4-acylpyrazol-5-one), HL-n-LH avec $n = 4$ à 12

II.2. Synthèse et caractérisation

L'extractant utilisé dans ce travail, le bis-(acyl-4-pyrazolones-5) est synthétisé selon la méthode décrite par Jensen [37, 38], méthode universellement utilisée pour la préparation des mono-(acyl-4-pyrazolones-5). On condense des noyaux phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5 avec un di (chlorure d'acide). L'équation de la réaction s'écrit :



Mode opératoire

Dans un ballon tricol muni d'un agitateur magnétique chauffant, d'un bain d'huile et d'un réfrigérant à reflux, on dissout 15g du noyau mono-(acyl-4-pyrazolones-5) dans 70 mL de dioxane par chauffage doux à 78°C environ. On ajoute 12 g d'hydroxyde de calcium, puis 9.9 mL de chlorure de benzoyle (ou le di-chlorure d'acide) goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome, tout en agitant. Le mélange peut rapidement se prendre en masse si l'addition est grande.

On porte ensuite la température à 110-120°C et on chauffe sous reflux avec une agitation constante pendant 30 à 40 minutes. La réaction est alors terminée. Le contenu du ballon tricol est mis dans 200 mL d'une solution de HCl, 2N pendant qu'il est encore chaud, puis on l'agite vigoureusement. Cette dernière opération permet la destruction des complexes du calcium qui se seraient formés et la séparation du produit final sous forme de cristaux brunâtres qui sont filtrés puis lavés par HCl, 2N. Ces cristaux sont recristallisés trois fois dans un mélange éthanol-toluène (rapport 9:1). La couleur des cristaux obtenus est crème (marron/jaune) ou blanche. Le rendement de la réaction peut atteindre 80 à 90 %.

Les produits de synthèse ou de recristallisation obtenus, pour $n = 4$ à 12 , ont été caractérisés par analyse pondérale au moyen de la micro-analyse élémentaire effectuée au Laboratoire du CNRS, S.C.A., Vernaison (France). Les résultats, en bon accord avec ceux de la littérature, sont présentés dans le tableau II.1.

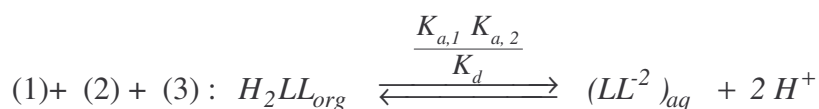
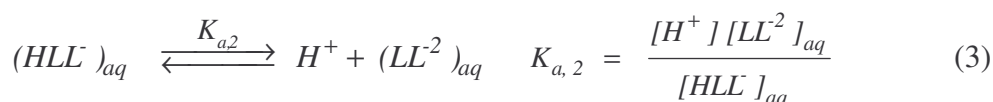
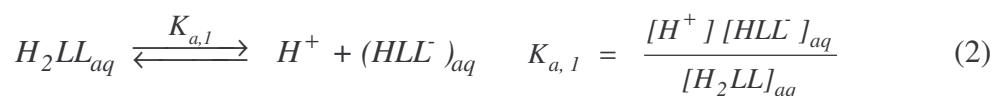
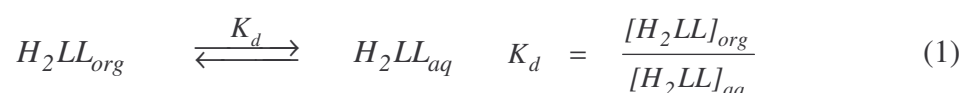
Tableau II.1.- Analyses élémentaires et caractéristiques des HL-n-LH ($n = 4$ à 12) (*): Miyazaki et al. [48]; (+): Uzoukwu et al. [12]

Produit	Elément	% Théorique	% Expérimental	T_f , °C	Couleur
HL-4-LH $C_{26}H_{26}O_4N_4$ (458.51 g.mol ⁻¹)	C	68.04	68.54	198.4 -198.6	Marron - clair
	H	5.67	5.85	199*	
	N	12.2	12.62	193 ⁺	
HL-5-LH $C_{27}H_{28}O_4N_4$ (472.54 g.mol ⁻¹)	C	68.62	66.03	159.9 - 160.2	Marron
	H	5.97	5.87		
	N	11.85	11.52		
HL-6-LH $C_{28}H_{30}O_4N_4$ (486.57 g.mol ⁻¹)	C	69.05	69.62	-	Crème
	H	6.16	6.2		
	N	11.09	11.45		
HL-7-LH $C_{29}H_{32}O_4N_4$ (500.59 g.mol ⁻¹)	C	69.6	69.18	118-125	Crème- marron
	H	6.39	6.45		
	N	11.18	11.13		
HL-8-LH $C_{30}H_{34}O_4N_4$ (514.62 g.mol ⁻¹)	C	69.95	70.01	135-139	Crème
	H	6.60	6.59		
	N	10.88	10.42		
HL-9-LH $C_{31}H_{36}O_4N_4$ (528.65 g.mol ⁻¹)	C	70.36	-	131-132	Crème
	H	6.80			
	N	10.59			
HL-10-LH $C_{32}H_{38}O_4N_4$ (542.68 g.mol ⁻¹)	C	70.75	71.60	154.5-155	Crème
	H	7.00	7.04		
	N	10.319	10.32		
HL-12-LH $C_{34}H_{42}O_4N_4$ (570.73 g.mol ⁻¹)	C	71.48	-	146	Crème
	H	7.35			
	N	9.81			

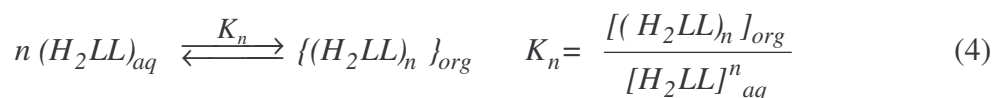
II.3. Comportement des bis-(acyl-4-pyrazolones-5) dans un système à deux phases non miscibles

La connaissance des propriétés acido-basiques d'un extractant acide présente beaucoup d'intérêt. D'abord sur le plan des mécanismes réactionnels, de nombreux processus d'extraction de cations débutent par un pré-équilibre acide-base. D'autre part, le caractère acide ou basique d'un composé renseigne sur les effets structuraux susceptibles de l'influencer. En effet, le milieu peut modifier considérablement l'acidité ou la basicité apparente d'un composé et il importe donc d'avoir des informations sur les propriétés réelles dans chaque milieu.

Dans un système à deux phases organique et aqueuse non miscibles, en négligeant les phénomènes de formation d'agrégats dans la phase aqueuse, des extractants chélatants acides, notés H_2LL , tels que les bis-(acyl-4-pyrazolones-5), se distribuent suivant les trois équilibres :



On cherche à déterminer $(\frac{K_{a,1} K_{a,2}}{K_d})$ et pour cela, on réalise un dosage acide-base dans un système à deux phases.



avec : K_d : Constante de distribution ;

K_a : Constante de dissociation acide ;

K_n : Constante d'agrégation.

La distribution de l'extractant entre les deux phases est définie par le coefficient de distribution D tel que :

$$D = \frac{\sum_1^n [H_2LL]_{org}}{\sum_1^n [H_2LL]_{aq}}$$

$$D = \frac{[H_2LL]_{org} + 2[(H_2LL)_2]_{org} + 3[(H_2LL)_3]_{org} + \dots + n[(H_2LL)_n]_{org}}{[H_2LL]_{aq} + [HLL^-]_{aq} + [LL^{2-}]_{aq}}$$

en divisant par $[H_2LL]_{aq}$, nous avons :

$$D = \frac{K_d (1 + \sum_2^n n K_n [H_2LL]_{org}^{n-1})}{1 + K_{a,1} [H^+]^{-1} + K_{a,1} \cdot K_{a,2} [H^+]^{-2}}$$

Pour les faibles concentrations en extractant $(H_2LL)_{org}$, la formation d'agrégats dans la phase organique peut être négligée. On a alors la relation :

$$D = \frac{K_d}{1 + K_{a,1} [H^+]^{-1} + K_{a,1} \cdot K_{a,2} [H^+]^{-2}}$$

Si l'on travaille dans un domaine où $K_{a,1} K_{a,2} [H^+]^{-2}$ est majoritaire, l'expression du coefficient de distribution de "HL-n-LH" sous forme logarithmique est :

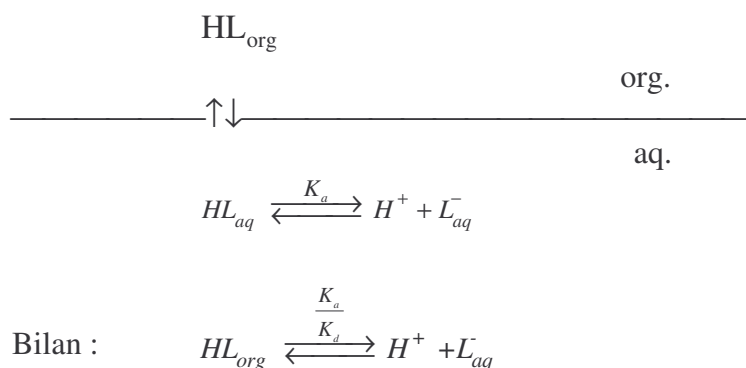
$$D = \frac{K_d}{K_{a,1} \cdot K_{a,2} [H^+]^{-2}}, \text{ soit : } \log D = \log K_d + pK_{a,1} + pK_{a,2} - 2 \text{ pH}$$

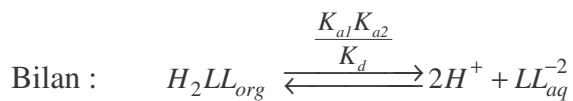
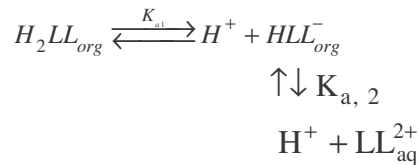
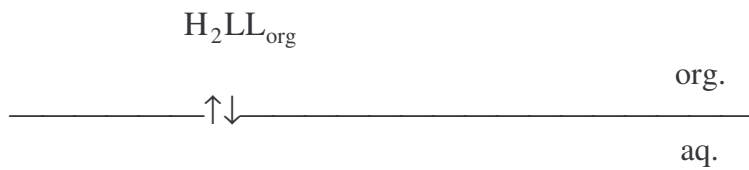
La valeur de $\log \frac{K_d}{K_{a,1} \cdot K_{a,2} [H^+]^{-2}}$ correspond à l'intersection de la droite :

$\log D = f(\text{pH})$ avec l'axe de pH.

Les schémas suivants résument les propriétés des extractants en phases liquide-liquide.

a- Cas d'un monoacide



b- Cas d'un diacide**II.4. Titrage et détermination des constantes****II.4.1. Principe de base**

Quand V mL d'une phase aqueuse sont en contact avec V_{org} mL d'une phase organique xN d'un acide lipophile H₂LL, l'ajout de V' mL d'une solution basique yN au système, produit la neutralisation de H₂LL.

Soient x = volume de NaOH correspondant à la neutralisation de l'acide fort HClO₄ et

y = volume de NaOH correspondant à la neutralisation de tout l'acide organique :



En un point quelconque, où (y + x) mL de NaOH ont été versés, on peut écrire à l'équilibre :

$$[H_2LL]_{i,org} \cdot V_{org} = [H_2LL]_{org} \cdot V_{org} + (V_i + y + x)_{aq} ([H_2LL] + [HLL^-] + [LL^{2-}])_{aq}$$

y étant le volume de soude ajouté après neutralisation de l'acide fort.

H₂LL_{aq} et [HLL⁻]_{aq} sont négligeables, d'où :

$$[H_2LL]_{i,org} V_{org} = [H_2LL]_{org} V_{org} + (V_i + y + x)_{aq} \cdot [LL^{2-}]_{aq}$$

Neutralisation de H₂LL : x [OH⁻]_i = 2 (V_i + y + x)_{aq} [LL²⁻]_{aq}.

A la demi-équivalence, on a : [H₂LL]_{org} = [LL²⁻]_{aq}

$$V_{org} \cdot [H_2LL]_{i,org} = V_{org} \cdot [LL^{2-}]_{aq} + (V_i + y + x)_{aq} [LL^{2-}]_{aq}$$

et y.[OH⁻]_i = 2 (V_i + y + x)_{aq} [LL²⁻]_{aq},

$$d'o\grave{u} : V_{org} \cdot [H_2LL]_{i,org} = [V_{org} + (V_i + y + x)_{aq}] [LL^{2-}]_{aq}$$

$$\text{avec } V_{org} \cdot [H_2LL]_{i,org} = (y \cdot [OH^-]_i / 2 (V_i + y + x)_{aq}) ([V_{org} + (V_i + y + x)_{aq}])$$

Ceci se développe en une équation du second degré en y :

$$y^2 \cdot [OH^-]_i + y \cdot \{ [OH^-]_i (V_{org} + V_i + x) - 2 V_{org} \cdot [H_2LL]_{i,org} \} - 2 \cdot V_{org} \cdot (V_i + x) \cdot [H_2LL]_{i,org} = 0$$

de type $ay^2 + by + c = 0$

$$a = [OH^-]_i ; b = [OH^-]_i (V_{org} + V_i + x) - 2 V_{org} \cdot [H_2LL]_{i,org} ; c = - 2 \cdot V_{org} \cdot (V_i + x) \cdot [H_2LL]_{i,org}$$

$[OH^-]$ est connu, car $[H_3O^+]$ est évaluée à tout moment par potentiométrie.

La résolution de l'équation nous donne x ; x = volume à ajouter à celui qui a servi à neutraliser l'acide fort (la racine positive détermine le volume de soude recherché) ; d'où (x + y) mL = volume qui a servi à neutraliser l'acide.

La différence entre les deux pKa étant inférieure à 3 et la quantité totale de H_2LL en solution aqueuse étant faible, on ne voit qu'une vague de neutralisation pour les deux acidités. La détermination du $pH_{1/2}$ correspond à $[H_2LL]_{org} = [LL^{2-}]_{aq}$

$$\log K_{a,1} K_{a,2} / K_d = \log [LL^{2-}]_{aq} - \log [H_2LL]_{org} - 2 \text{ pH}$$

$$\text{donne au } pH_{1/2} : \log K_{a,1} K_{a,2} / K_d = - 2 \text{ pH}_{1/2} \text{ soit } pH_{1/2} = - 1/2 \log K_{a,1} K_{a,2} / K_d$$

Enfin, le volume de l'équivalence ($V_{\text{éq.}}$) permet de connaître la concentration de H_2LL_{org}

II.4.2. Application aux extractants HL-4-LH et HL-5-LH

En pratique, on peut opérer comme pour un titrage acido-basique classique. Le système est équivalent à un mélange d'acides fort et faible.

Un mélange de 40 mL de phase aqueuse 0.1M en $HClO_4$ et 40 mL d'une solution organique 0.02M de HL-n-LH dans du chloroforme ($CHCl_3$) à la force ionique $I = 1M$ et à la température $25 \pm 0.1^\circ C$, est titré par une solution de soude 0.1M. Les constantes d'acidité des bis-(acyl-4-pyrazolones-5) dans le chloroforme, ont été déterminées par conversion des potentiels en pH, mesurés à 0.01 unité près, d'après la méthode de Gran [55-57].

Les figures II. 2(a, b) et 3(a, b) représentent les courbes de titrage des extractants HL-4-LH et HL-5-LH respectivement. Les deux vagues d'acidité correspondent respectivement à la neutralisation de l'acide perchlorique et à la neutralisation globale des deux acidités des bis-(acyl-4-pyrazolones-5).

Les constantes d'acidité apparentes et les pH de demi-neutralisation qui les caractérisent sont regroupés dans le tableau II.2. Les mesures ont été réalisées à une force ionique $I = 1M$ assurée par le perchlorate de sodium et à $25 \pm 0.1^\circ C$. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles issues de la littérature [10, 14, 15, 58].

Il existe une deuxième méthode de détermination de $\log K_{a,1}K_{a,2} / K_d$. En effet, on détermine graphiquement le volume de soude qui remplit cette condition, et la valeur de $\log K_{a,1}K_{a,2} / K_d$ découle d'une simple lecture du pH correspondant à ce même volume de soude sur la courbe de titrage, figures II. 2(a, b) et II. 3(a, b). Le tableau II. 2 regroupe les valeurs des pH de demi-neutralisation pour les différents ligands.

Tableau II. 2. - Propriétés des extractants HL-n-LH en milieu aqueux ou biphasique chloroforme-eau

Paramètres	HL-4-LH	HL-5-LH	HL-8-LH
$-\log K_{a,1}K_{a,2} / K_d$	14.20* 14.92* 15.08 ⁺	14.42* 14.92* 14.66 ⁺	15.26* 16.68 ⁺ -
pH _{1/2} neutralisation (± 0.05)	7.1* 7.46 ⁺ 7.54 ^d	7.21* 7.46 ⁺ 7.33 ^d	7.63* - 8.34 ^d
$\log K_a$	14.60 ^b	-	16.68 ^b
$pK_{a,1}$	4.41 ^c ; 4.43 ^a 5.22 ^e \pm 0.05	-	4.6 ^c ; 4.48 ^a 5.70 ^e \pm 0.10
$K_{a,2}$	5.00 ^b ; 5.50 ^a 9.45 ^e \pm 0.05	-	5.20 ^b ; 5.79 ^a 9.30 ^e \pm 0.10
$\log K_d$	5.19 ^c	-	6.9 ^c

$\log K_a$: que nous avons déterminé, $\log K_d$: calculé à partir $\log K_d = \log K_a - pK_{a,1} - pK_{a,2}$

(+) : Valeur calculée à partir de l'équation, $-1/2 \log \left(\frac{K_{a,1}K_{a,2}}{K_d} \right)$ dans un système à deux phases $CHCl_3 / H_2O$, $NaClO_4$ 1M à $25^\circ C$.

(*) : Valeur expérimentale obtenue par extrapolation, dans le mélange chloroforme - eau, 1M $NaClO_4$ à $25 \pm 0.1^\circ C$.

Les valeurs suivantes sont données dans la littérature :

- (a) : [10] : valeurs mesurées dans le mélange dioxane - eau (4 - 1), 0.1M NaClO₄.
- (b) : [14] : valeurs mesurées dans le mélange chloroforme – eau, 1M NaClO₄.
- (c) : [48] : valeurs mesurées en milieu aqueux 0.1M NaClO₄ dans le 1,2-dichloroéthane.
- (d) : [58] : valeurs mesurées dans le mélange « chloroforme – eau », 1M NaClO₄.
- (e) : [59] : valeurs mesurées dans le mélange eau - acétonitrile (H₂O -CH₃CN: 40% - 60%)

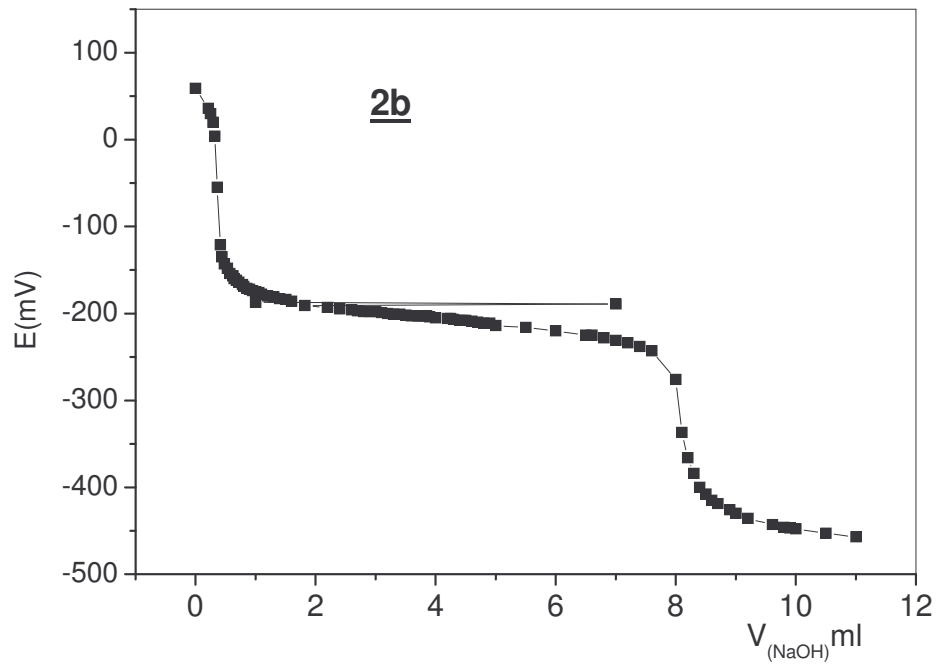
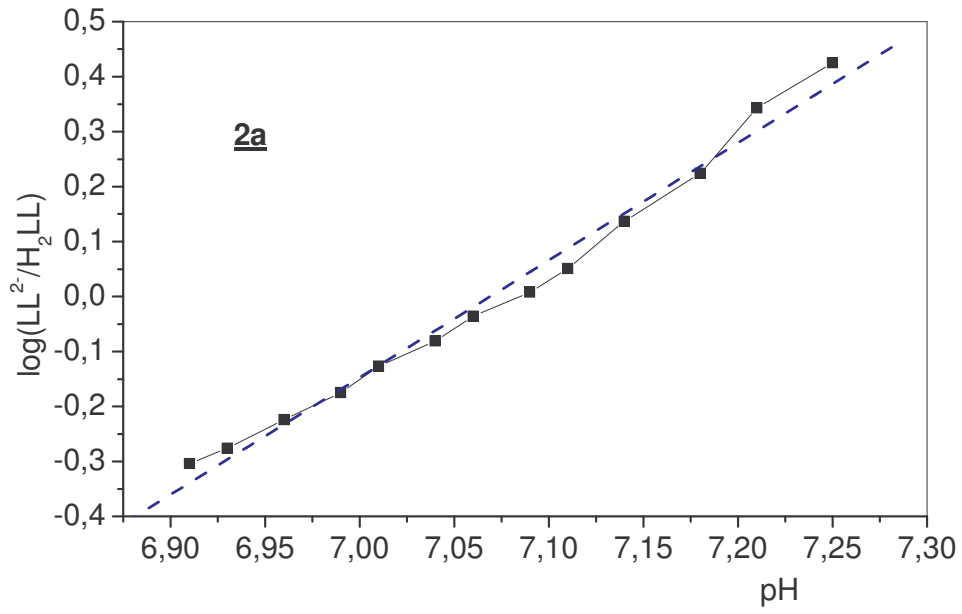
II.4.3. Résultats et interprétation

Les bis-(acyl-4-pyrazolones-5) ont deux acidités distinctes, mais l'expression $K_{a1}K_{a2} / K_d$ est impropre à définir la constante d'acidité globale dans le système à deux phases aqueuse et organique à cause de leur faible solubilité en phase aqueuse.

L'effet tampon assuré par la première acidité est indiscernable par potentiométrie . On est limité par plusieurs facteurs :

- la précipitation d'hydroxyde d'uranyle ;
- la précipitation de complexes pyrazolonates.

En effet, les pK_a de l'extractant sont assez élevés : $pK_{a,1} = 4.41$ et $pK_{a,2} = 5.0$. Ces pK_a sont calculés à partir des relations empiriques, $pK_{a,1} = 4.9 - (3.12/ n+2)$ et $pK_{a,2} = 4.47 - (2.73/n+2)$, déterminées par Miazaki et al. [48, 49]. Donc, l'extraction commence à des pH assez élevés aussi.



Figures II. 2a et 2b : Dosage de HL-4-LH dans $CHCl_3$ par NaOH 0.1M en milieu $(Na,H)ClO_4$ 1M, HL-4-LH = 10^{-2} M, $25 \pm 0.1^\circ C$

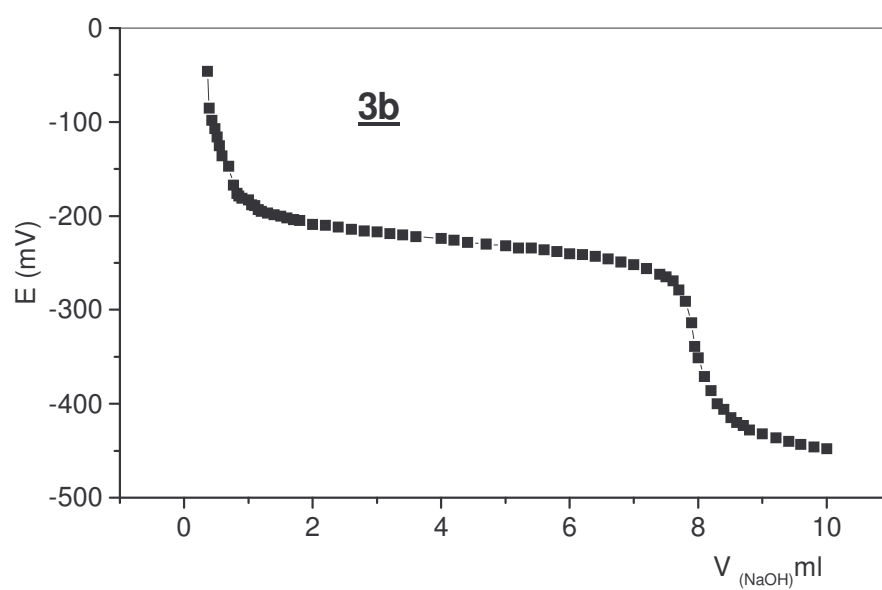
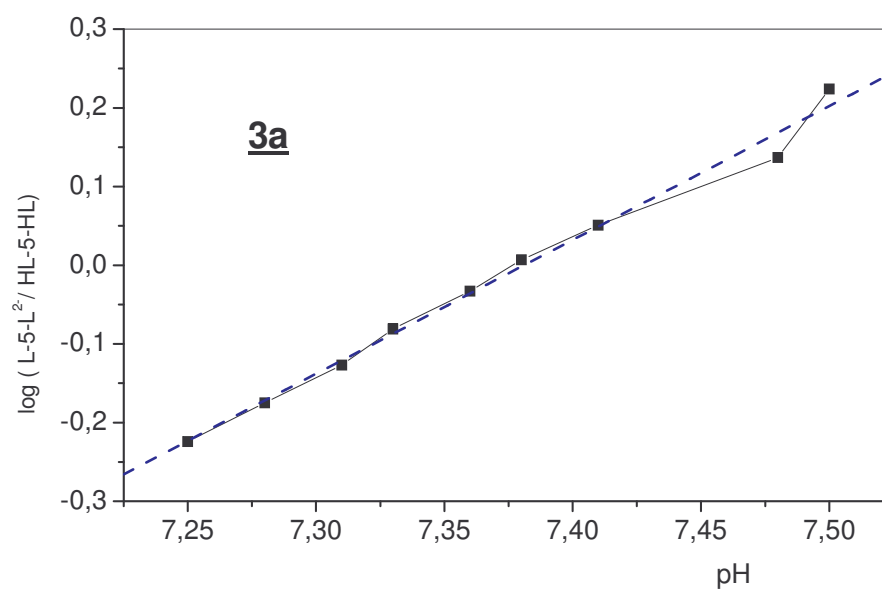


Figure II. (3a et 3b) : Dosage de HL-5-LH dans $CHCl_3$ en milieu $(Na,H)ClO_4$ 1M par NaOH 0.1M, $25 \pm 0.1^\circ C$

CHAPITRE III

**EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE
D'IONS METALLIQUES
PAR LES BIS (ACYL-4-PYRAZOLONES-5)**

EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE D'IONS METALLIQUES PAR LES BIS (ACYL -4- PYRAZOLONES-5)

Introduction

L'extraction d'un métal M^{n+} par des extractants chélatants acides tels que les bis-(acyl-4-pyrazolones-5) peut être décrite en général par l'équilibre suivant :



Les molécules d'eau de coordination de l'espèce extraite peuvent la rendre peu extractible [21].

Ce chapitre concerne l'étude du procédé d'extraction pour les systèmes liquide-liquide : UO_2^{2+} , $(Na, H)^+ClO_4^-$ aq. / HL-n-LH / chloroforme. Avec : α , ω -bis-(1'-phényl-3'-méthyl-5'-hydroxypyrazol-4'-oyl) alcane, "HL-n-LH" avec n = nombre de liens $-CH_2-$, figure III.1.

Plusieurs études de ces bis-chélatants comme extractants ont été entreprises [1-6, 8-15, 39, 46-51, 58-63]. Certaines de ces études concernent les effets stériques, avec la longueur de la chaîne du polyméthylène, sur l'extraction liquide-liquide de cations métalliques M^{n+} tels que Cu(II), Be(II), Sc(III) et Y(III) [15, 48, 49, 60]. Il a été montré qu'en général l'extraction de cations divalents incluant UO_2^{2+} par ces bis-chélatants est meilleure que dans le cas du mono-chélatant (HPMBP), qui a fait l'objet de nombreux travaux [6, 40-45, 64-66].

L'extraction est améliorée par la présence de la chaîne lipophile - $(CH_2)_n$ - qui réduit le nombre de molécules d'eau coordonnées dans les complexes extractibles. Mais ces études s'avèrent incomplètes et il est très utile de rappeler que lorsque n = 4 et 5, selon des travaux antérieurs, l'extraction des actinides et des terres rares était très souvent envahie par la formation d'une troisième phase [1, 13-15].

Le but de ce travail est de tenter de résoudre le problème de la troisième phase, notamment en complétant le développement et l'amélioration des propriétés des ligands en vue de la séparation, la purification et l'analyse de cations métalliques divalents.

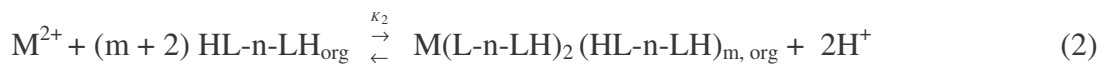
III.1- Aspect théorique

Les métaux divalents sont extraits, sous diverses formes monomériques avec des extractants de type HL-n-LH comme : $M(L-n-L)(HL-n-LH)_m$ avec $m = 0,1..$ et/ou sous formes oligomériques telles que $M_2(L-n-L)_2$, figure III.1, correspondant à divers formes et équilibres :



$$K_1 = [M(L-n-L)(HL-n-LH)_{m,org}] \cdot [H^+]^2 / [M^{2+}] \cdot [HL-n-LH]^{(m+1)}_{org} \quad D = [M^{2+}]_{org,tot} / [M^{2+}]_{aq,tot}$$

$$\log D = f(\text{pH}), \text{ pente} = 2 ; \quad \log D = f(\log[HL-n-LH]), \text{ pente} = m + 1$$



$$K_2 = [M(L-n-LH)_2(HL-n-LH)_{m,org}] \cdot [H^+]^2 / [M^{2+}] \cdot [HL-n-LH]^{(m+2)}_{org}$$

$$\log D = f(\text{pH}), \text{ pente} = 2 ; \quad \log D = f(\log[HL-n-LH]), \text{ pente} = m + 2$$

Donc, quand la pente des courbes $\log D$ en fonction de $\log [HL-n-LH]$ est supérieure à 1, il est impossible de distinguer les espèces extraites : $M(L-n-L)(HL-n-LH)_m$, Equation (1) et $M(L-n-LH)_2(HL-n-LH)_m$, Equation (2).

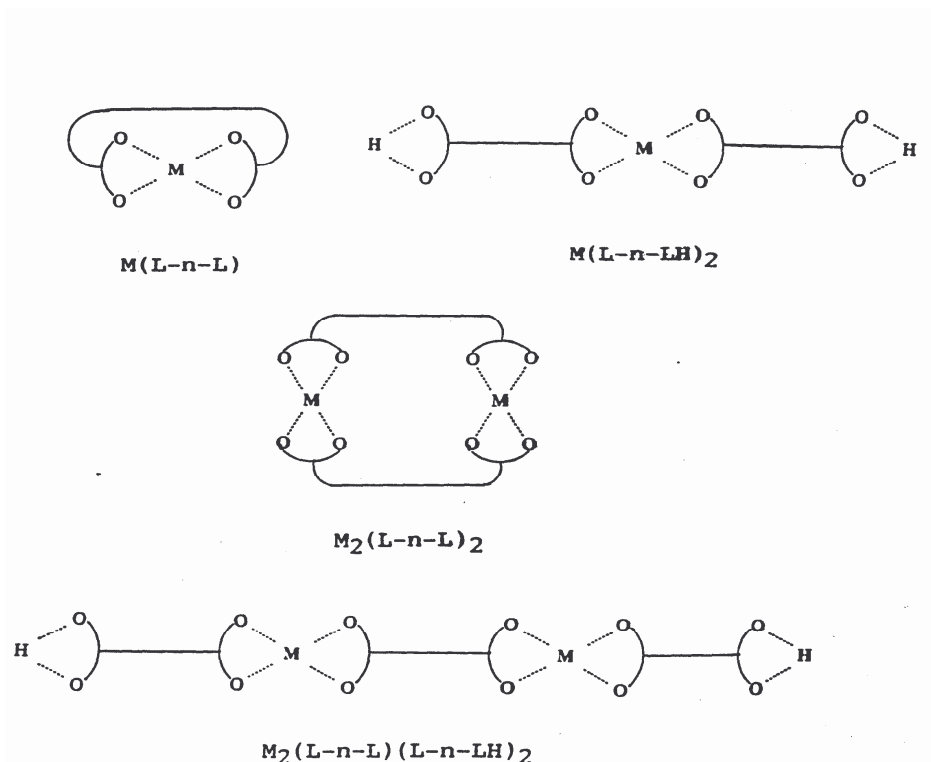


Figure III.1 : Complexes susceptibles de se former avec les métaux divalents

Pour les complexes oligomères extraits, Kholkin et al. [67] ont montré que, pour ces systèmes, les courbes $\log D$ en fonction du pH, à une concentration constante de

l'extractant (figure III.2), les pentes varient de 4 à 2, ce qui correspond à un complexe extrait de type binucléaire. Les équilibres d'extraction peuvent s'écrire comme suit :



$$K_3 = [M_2(L-n-L)_{2org}] [H^+]^4 / [M^{2+}]^2 [HL-n-LH]_{org}^2 ;$$

$$[M_2(L-n-L)_{2org}] = 1/2 [M]_{org, tot.} \quad \text{et} \quad [M^{2+}] = [M]_{aq, tot.}$$

$$K_3 = 1/2 [H^+]^4 [M]_{org, tot.} / [HL-n-LH]_{org}^2 [M]_{aq, tot.}^2, \quad 2 K_3 [HL-n-LH]_{org}^2 / [H^+]^4 = D / [M^{2+}]$$

$$\text{Si } D_3^* = D / [M^{2+}]_{aq, tot.}, \quad \log D_3^* = \log 2 + \log K_3 + 2 \log [HL-n-LH]_{org} + 4pH.$$

Les courbes $\log D_3^*$ en fonction du pH à $[HL-n-LH]_i$ constant, et $\log D_3^*$ en fonction de $\log [HL-n-LH]$ à pH constant, donnent des pentes constantes pour ces systèmes 4 et 2, respectivement. Pour un complexe extrait de type $M_2(L-n-L)_2(HL-n-LH)_p$, la courbe $\log D_3^* = f(pH)$ à $[HL-n-LH]_i$ constant est une droite de pente 4, celle de $\log D_3^* = f(\log [HL-n-LH])$ à pH fixe est $2+p$. Pour une forme m-nucléaire $M_m(L-n-L)_m$, $\log D_m^* = f(pH)$ à $[HL-n-LH]$ constant, est une droite de pente $2m$. Le coefficient de distribution corrigé D^* est défini comme :

- pour une forme di-nucléaire : $D_2^* = D / [M^{2+}]$
- pour une forme tri-nucléaire : $D_3^* = D / [M^{2+}]^2$
- pour une forme m-nucléaire : $D_m^* = D / [M^{2+}]^{(m-1)}$

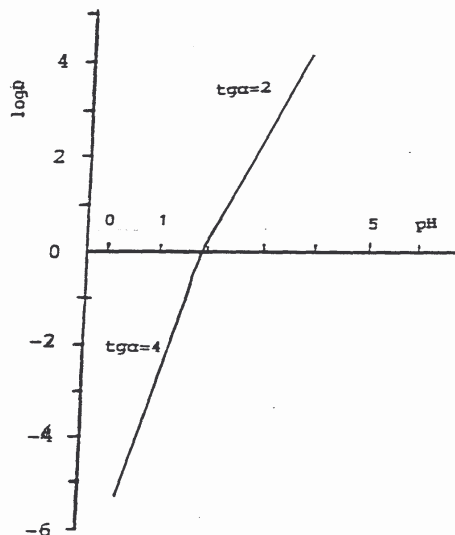


Figure III.2 : Courbe théorique correspondant à l'extraction de complexes binucléaires

$M_2L_4S_X$ ou $M_2(L-n-L)_2S_X$; S = HL, HL-n-LH ou un donneur d'électrons;

X = 0, 1..., Kholkhin et al. [67]

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Extraction de l'uranium

Dans les études d'extraction liquide-liquide, l'anion perchlorate est souvent utilisé parce qu'il ne se coordine pas à la plupart des ions métalliques, ni en milieu aqueux ni en milieu organique. Les seuls complexes aqua-, hydroxo- et, dans les systèmes d'extraction, les complexes formés avec des anions organiques hydrosolubles sont des systèmes simples et servent de modèles pour la compréhension de systèmes voisins où la phase aqueuse est plus complexe.

III.2.1.1. Mode opératoire

Les solutions organiques des extractants, HL-4-LH et HL-8-LH, sont préparées en dissolvant une certaine quantité de l'échantillon dans du chloroforme (CHCl_3 , *Réactif Prolabo pour analyses*). La phase aqueuse est préparée en utilisant le perchlorate de sodium (NaClO_4 , *Réactif Prolabo pour analyses*) pour contrôler la force ionique, maintenue à 1M.

L'acide perchlorique (HClO_4 , *Réactif Prolabo pour analyses*) ou la soude (NaOH , *Réactif Prolabo pour analyses*) servent à ajuster le pH. Les solutions organiques de ces extractants dans CHCl_3 sont pré-équilibrées avec des solutions aqueuses 1M de $(\text{Na}, \text{H})^+$, ClO_4^- , avant leur utilisation dans les mesures de distribution.

Les solutions de l'étalon interne sont préparées à partir d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Merck titrisol), PEG 20000 (0.5%) et d'une solution de nitrate d'uranium ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck pour analyses).

Dans une cellule thermorégulée à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ de 500 mL environ, munie d'une électrode de verre combinée, d'un agitateur magnétique et d'un thermomètre de contrôle, 40 mL de phase organique chargée en extractant et 40 mL de phase aqueuse contenant l'espèce métallique à extraire sont mis en contact par agitation. L'agitation dure généralement 15 à 20 min au plus, pour atteindre l'équilibre.

On mesure les pH à 0.02 unité près par conversion des potentiels en pH, qui a été défini auparavant par calibration de l'électrode de verre, à force ionique $I = 1\text{M}$, conformément à la force ionique de la phase aqueuse. La méthode de calibration est celle proposée par Gran [55-57], avec remplissage des électrodes KCl à 3 M ou NaClO_4 1M.

Lorsque l'équilibre est atteint, l'agitation est arrêtée, puis la solution est laissée au repos jusqu'à l'obtention de deux phases bien séparées. Des prélèvements de chaque phase sont ensuite réalisés (dans le cas où il y a une émulsion, seule la phase organique claire est prélevée). La concentration en métal est ensuite déterminée, ce qui permet de calculer le coefficient de distribution du métal D au pH considéré.

III.2.1.2. Détermination du coefficient de distribution

Les points expérimentaux successifs sont obtenus en augmentant le pH par l'ajout d'un volume connu d'une solution de soude. Pour garder l'égalité des volumes des deux phases, on ajoute un même volume de la phase organique.

La réversibilité des systèmes d'extraction est vérifiée par l'ajout d'une solution acide de force ionique $I = 1M$ entre les points expérimentaux.

Pour chaque point expérimental, des prélèvements de chaque phase sont effectués. Après une ré-extraction du métal de la phase organique et une dilution judicieuse, les échantillons sont analysés pour l'uranium et le coefficient de distribution D est déterminé. D est défini comme $D = [U]_{org} / [U]_{aq}$. La détermination des concentrations $[U]_{org}$ et $[U]_{aq}$ permet de contrôler le bilan de masse.

III.2.2. Dosage de l'uranium (VI) par fluorescence X

L'analyse des phases aqueuses est réalisée directement après une dilution adéquate. L'analyse des phases organiques est effectuée après une dés-extraction par une solution acide 0.1M ($HClO_4$), suivie d'une centrifugation.

Les solutions étalons sont préparées dans les mêmes conditions.

III.2.2.1. Appareil utilisé

Le spectromètre, qui a déjà fait l'objet d'une description antérieure [68], est constitué de trois parties :

- un générateur de rayons X de haute puissance (Siemens K 810) ;
- une chambre d'irradiation avec un détecteur Si(Li) et un tube de rayons X facilement interchangeable. Dans ce travail, le tube utilisé est à anticatode de molybdène ;
- une partie électronique de traitement du signal et d'acquisition de données (Tracor Northern TN 2000).

Une description est donnée en Annexe I.

III.2.2.2. Echantillonnage

Après extraction, les échantillons de chaque phase sont prélevés et préparés en vue de l'analyse. Cette analyse des différentes solutions se fait en présence d'un étalon interne possédant une raie de fluorescence proche de l'élément à doser [69, 70]. Cet étalon interne est, dans notre cas, le plomb (Pb). La procédure d'échantillonnage est la suivante :

- on mélange 500 μL de la solution de l'étalon interne contenant 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ en Pb et du PEG 20 000 (0.5%) et 500 μL de la solution contenant l'uranium à doser. La présence de PEG 20 000 en solution (0.5%) dans le mélange permet d'assurer un séchage rapide.
- un dépôt de 20 μL du mélange est effectué sur une feuille de polypropylène de 4 μm d'épaisseur. Le dépôt est séché à $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$, puis irradié pendant 1000 secondes sous 40 KV et 28 mA.

III.2.2.3. Résultats

Le rendement de fluorescence de chaque élément varie en fonction de la matrice. Pour chaque milieu, il faut procéder au préalable à un étalonnage. Toutefois, l'étalonnage une fois effectué, il n'est plus nécessaire de le refaire pour chaque nouveau dosage, comme c'est le cas dans la plupart des autres méthodes analytiques (AA, ICP, UV-Vis, etc).

Les courbes d'étalonnage, réalisées en milieu perchlorate aqueux et pour différentes concentrations en ClO_4^- , sont établies en faisant le rapport de la surface du pic de l'uranium (raie $L\alpha$) sur la surface du pic de Pb (raie $L\alpha$).

La justesse de la méthode a été testée en déterminant la concentration de l'uranium dans les différentes solutions préparées à partir d'une solution titrisol (solution-étalon de l'uranium de 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$).

Les courbes d'étalonnage du rapport sU/sPb en fonction de la concentration de l'uranium, sont représentées par la figure III.3. La concentration en étalon interne a été fixée à 20 $\mu\text{g} / \text{mL}$. Celle de l'uranium varie entre 0.2 et 20 $\mu\text{g} / \text{mL}$.

Le **tableau III.1** regroupe les incertitudes liées aux différents points expérimentaux relatifs aux courbes d'étalonnage de l'uranium.

Tableau III. 1 : Incertitude pour les différentes droites d'étalonnage de l'uranium, en fonction de la concentration en ions perchlorate. $[\text{ClO}_4^-]$: mol.L⁻¹ ; [U]: ppm (1 ppm = 4.2 10⁻⁶ M)

[ClO ₄ ⁻]	0.05 M		0.1 M		0.2 M		0.3 M	
	a%	b%	a%	b%	a%	b%	a%	b%
[U]								
0.2 *	7.6	7.8	8.0	7.8	7.9	8.8	8.2	8.0
1	4.0	7.0	4.0	7.2	4.1	8.0	4.5	7.1
2	3.5	4.7	3.6	4.4	3.5	5.0	3.0	4.8
3	3.0	4.5	3.2	4.0	3.1	4.5	2.8	5.0
5	2.0	3.1	2.1	2.0	2.0	1.0	2.1	3.5
10	1.5	3.1	1.6	3.5	1.4	1.8	1.6	2.9
15	1.0	3.0	1.1	2.8	1.2	0.8	1.3	2.4
20	0.5	1.6	0.5	2.1	0.5	1.4	0.7	2.0

a - Précision (a%) : moyenne de cinq mesures du même échantillon, sans modification des conditions expérimentales (géométrie, puissance)

b - Reproductibilité (b%) : moyenne des mesures de cinq dépôts différents du même échantillon, sans modification des conditions expérimentales (géométrie, puissance)

* **0.2 ppm :** valeur limite de détermination de U en milieu ClO₄⁻ .

La figure III.3 montre qu'il n'y a pratiquement aucune influence de la concentration des ions ClO₄⁻, lorsque celle-ci passe de 0.05 à 0.3 M.

La figure III.4 représente l'influence des perchlorates sur le coefficient de calcul, noté K, et qui représente la valeur inverse de la pente des droites d'étalonnage. Là aussi, on voit que les ions ClO₄⁻ n'ont pratiquement aucune influence. La valeur moyenne de K est ($K_{\text{moy}} = 15.52$).

Dans tous les cas, les coefficients de corrélation varient entre 0.99 et 0.9998. La reproductibilité et la précision sont remarquables.

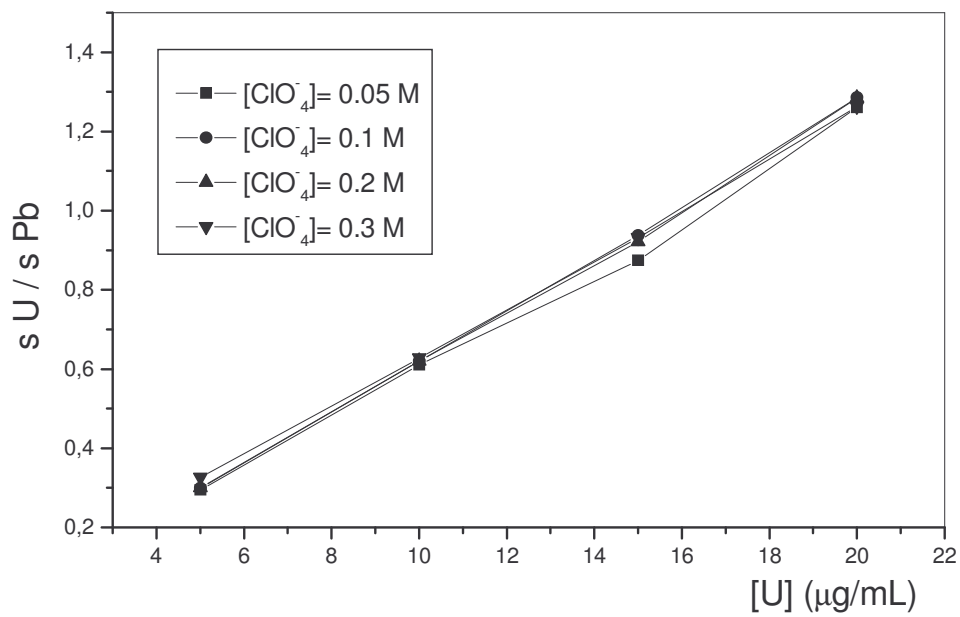


Figure III. 3 : Influence de $[\text{ClO}_4^-]$ sur la détermination de l'uranium.

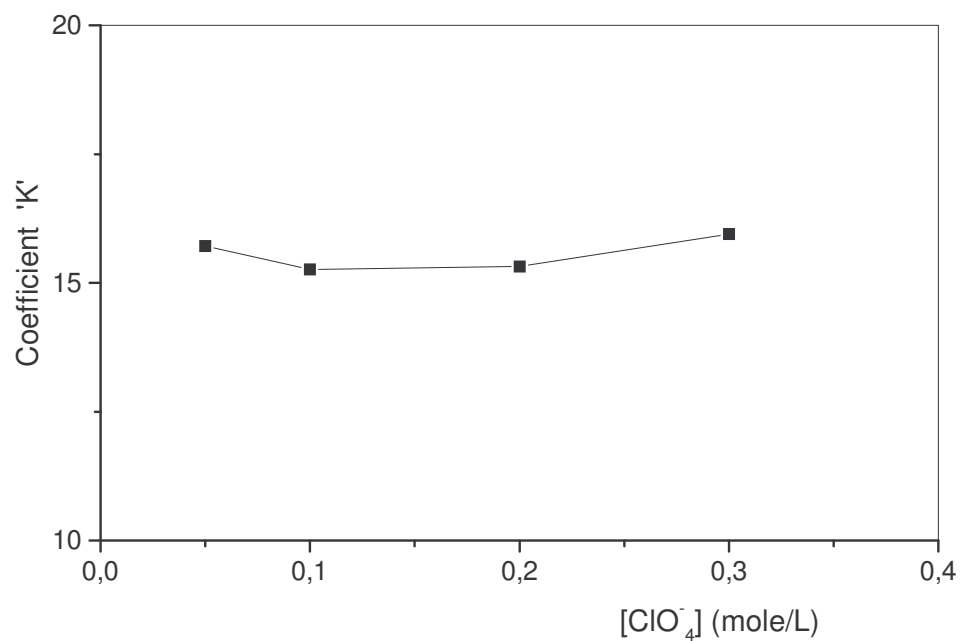


Figure III. 4: Influence de $[\text{ClO}_4^-]$ sur le coefficient K utilisé pour la détermination de l'uranium.

CHAPITRE IV

EXTRACTION DE UO_2^{2+} PAR HL-8-LH

EXTRACTION DE UO_2^{2+} PAR HL-8-LH

Dans l'extraction liquide-liquide, les bis-(acyl-4-pyrazolones-5) ont la faculté d'extraire les cations métalliques divalents, sous forme de :

- Complexes mononucléaires, où chaque molécule extractante n'échange qu'un seul de ses protons acides par cation métallique extrait. Ce mode d'extraction a lieu dans l'extraction de l'ion UO_2^{2+} par HL-n-LH et par (HL-n-LH + TOPO), les espèces extraites sont de type $\text{M}(\text{L-n-LH})_{2.\text{org}}$ et $\text{M}(\text{L-n-LH})_2(\text{TOPO})_{2.\text{org}}$

- Complexes mononucléaires où l'extractant se replie sur le cation en donnant $\text{M}(\text{L-n-L})_{\text{org}}$ et $\text{M}(\text{L-n-L})(\text{TOPO})_{2.\text{org}}$

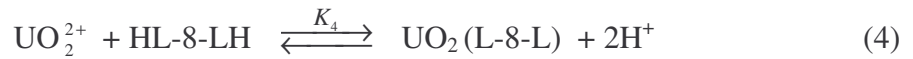
Les premières expériences ont été réalisées avec les cations Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Be^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} [48-52, 60, 61] et le composé HL-8-LH qui possède une chaîne hydrocarbonée suffisamment longue pour pouvoir se replier sur un atome métallique de petite taille. Elles ont été étendues ensuite à des bis-(acyl-4-pyrazolones-5) de longueur de chaîne variable ($4 < n < 12$) en présence ou non d'agent de synergie [2, 4, 10-15, 46-49, 61, 71].

IV.1. Extraction de UO_2^{2+} par HL-8-LH dans le chloroforme

Nous avons réalisé l'étude de l'extraction de l'uranium par l'extractant HL-8-LH seul dans le chloroforme (CHCl_3), où l'extraction dépend totalement des conditions expérimentales, telles que : la température, le pH, la nature du diluant, le sel de fond, etc. Les figures IV.(1 et 2) représentent les courbes obtenues lors de l'extraction par HL-8-LH dans le chloroforme seul en fonction du pH, de la concentration totale de l'extractant et du métal.

Les courbes log D en fonction du pH à $[\text{HL-8-LH}]_i$ constante, (i : par référence à la concentration initiale), sont des droites de pente 2, (figure IV.1). Les courbes d'extraction $\log D = f(\log [\text{HL-8-LH}])$ à pH constant, sont des droites dont des pentes varient entre 1 et 1.5, et sont représentées sur la figure IV.2.

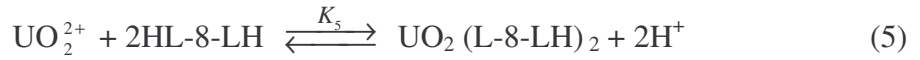
Les résultats de l'analyse des pentes montrent la mise en jeu d'une ou de deux molécules de l'extractant HL-8-LH : deux ions H^+ sont libérés pour chaque ion UO_2^{2+} extrait selon les équilibres [4, 5].



Pour chaque point expérimental, $\log K_4$ est calculé comme suit :

$$\log K_4 = \log D - \log [\text{HL-8-LH}]_{\text{org}} - 2 \text{pH}$$

avec : $[\text{HL-8-LH}]_{\text{org}} = [\text{HL-8-LH}]_{\text{i, org}} - [\text{U}]_{\text{org}}$, $\log K_4 = -0.77$

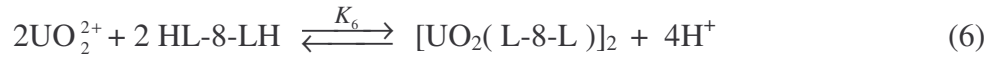


$$\log K_5 = \log D - 2 \log [\text{HL-8-LH}]_{\text{org}} - 2 \text{pH}$$

avec : $[\text{HL-8-LH}]_{\text{org}} = [\text{HL-8-LH}]_{\text{i, org}} - 2 [\text{U}]_{\text{org}}$, $\log K_5 = 1.01$

La stoechiométrie, déduite des complexes extraits avec HL-8-LH, est de 1:1 ou 1:2 (UO_2^{2+} : ligand).

D'après nos observations expérimentales, seuls $\text{UO}_2(\text{L-8-L})$ et $\text{UO}_2(\text{L-8-LH})_2$ sont, cependant, extraits comme espèces complexes, en plus des espèces hypothétiques $[\text{UO}_2(\text{L-8-L})]_2$ selon l'équilibre [6] :



En supposant que cet équilibre est le seul mis en jeu, et selon Kholkhin et al. [67], les courbes $\log D_6^*$ en fonction de pH à $[\text{HL-8-LH}]_{\text{i}}$ constante sont, conformément à l'hypothèse faite, des droites de pentes qui varient entre 2.3 et 3.5. Alors que les courbes d'extraction $\log D_6^*$ en fonction de $\log [\text{HL-8-LH}]_{\text{i}}$ à pH constant, sont des droites dont les pentes varient entre 1.45 et 2.7 respectivement aux faibles pH et aux pH élevés, figures IV (3 et 4). La constante d'extraction est calculée comme suit :

$$\log K_6 = \log (D/[U]) - \log 2 - 4 \text{pH} - 2 \log ([\text{HL-8-LH}]_{\text{i, org}} - [\text{U}]_{\text{org}})$$

$$\text{avec : } D_6 = 2 [(\text{UO}_2)_2(\text{L-8-L})_2]_{\text{org}} \cdot [\text{U}]^{-1} \quad \text{et} \quad D_6^* = D_6 / [\text{U}]$$

D'où $\log D_6^* = \log K_6 + \log 2 + 4 \text{pH} + 2 \log ([\text{HL-8-LH}]_{\text{i, org}} - [\text{U}]_{\text{org}})$, $\log K_6 = -3.45$

IV.2. Extractions synergiques

Les premiers résultats, sur l'effet synergique des différents systèmes, rendent compte de la nature et des propriétés des composés ajoutés dont dépend la stabilité de l'agent synergique utilisé ainsi que de l'influence de la gêne stérique sur la stabilité des systèmes produits-agents de synergie [20, 29, 63-65, 72-74].

A partir du milieu perchlorate de force ionique $I = 1M$, ces résultats montrent que dans tous les cas, avec ou sans l'agent synergique, TOPO, la nature des espèces extraites dépend de la longueur de la chaîne aliphatique et, pour une pyrazolone donnée, la stoechiométrie dépend du métal.

Dans notre cas, l'étude analytique de l'extraction de l'ion UO_2^{2+} par HL-8-LH seul, en l'absence d'extractant synergique, montre que les espèces extraites sont celles données par les équilibres [4, 5] : $UO_2(L-8-L)$ et $UO_2(L-8-LH)_2$.

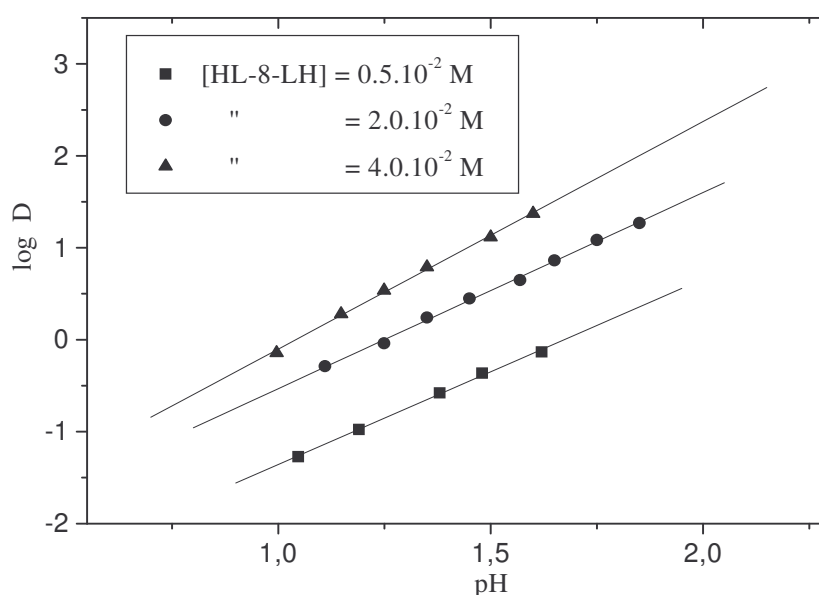


Figure IV.1 : Extraction de UO_2^{2+} par HL-8-LH dans $CHCl_3$ seul, en milieu perchlorate (Na, H) ClO_4 1M, à $25.0 \pm 0.1^\circ C$; $[UO_2^{2+}]_i = 10^{-3} M$: Influence du pH

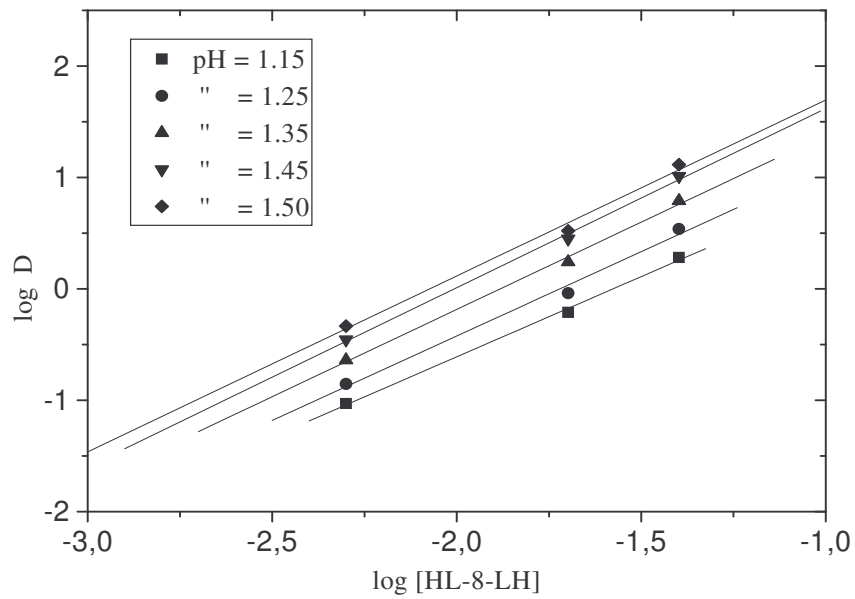


Figure IV.2: Extraction de UO_2^{2+} par HL-8-LH dans CHCl_3 seul, en milieu $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ 1M, à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ M}$: Influence de la concentration de HL-8-LH

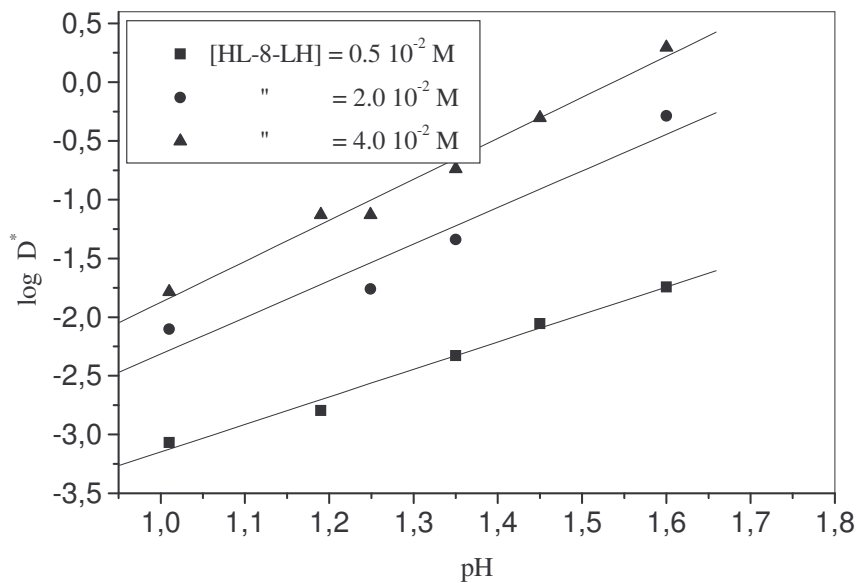


Figure IV.3 : Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-8-LH dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ M}$: Influence du pH

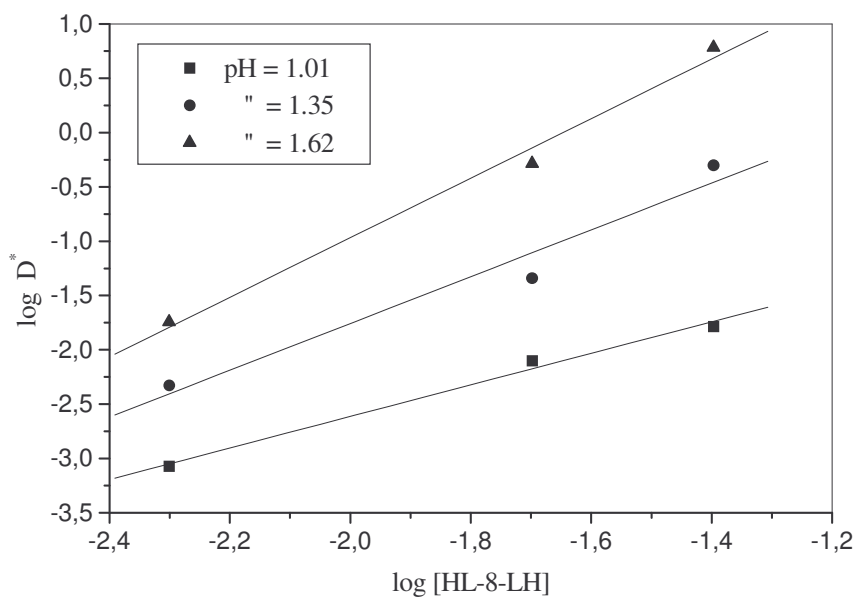


Figure IV.4: Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-8-LH dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}$ M : Influence de la concentration de HL-8-LH

IV.2.1. Extraction par le TOPO

Les composés organo-phosphoriques ainsi que leurs combinaisons synergiques ont été largement testés dans les procédés de séparation chimique, en particulier dans les applications nucléaires. Parmi ces composés, les oxydes de trialkylphosphine, et notamment, l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) et l'oxyde de tris-2-éthylhexylphosphine (TEHPO), ont montré des capacités extractives de métaux sous différentes conditions. Nous avons choisi le TOPO qui est, avec le TBP, le plus souvent utilisé comme extractant synergique du fait de son pouvoir donneur [6, 8, 40-45, 52, 63-65, 72-77].

Les essais d'extraction de l'uranium par le TOPO seul, en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ de force ionique $I = 1\text{M}$, montrent que l'extraction est possible et ce, dans les mêmes conditions expérimentales que lors de l'extraction de l'uranium par l'extractant HL-8-LH seul.

Les courbes expérimentales $\log D = f([\text{TOPO}])$ à pH fixe sont des droites de pente variant entre 0.5 et 1, (figure IV.5), et les courbes $\log D = f(\text{pH})$ à $[\text{TOPO}]_i$ cons-

tante sont aussi des droites de pente voisine de 1, (figure IV.6). Ces résultats permettent d'écrire l'équilibre selon l'hypothèse de la réaction suivante :



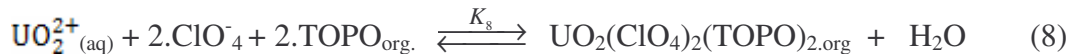
La constante d'extraction K_{ex} peut être représentée par l'expression suivante:

$$K_7 = [\text{UO}_2(\text{OH})(\text{TOPO})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^+{}_{\text{org.}} [\text{H}^+] / [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq.}} [\text{TOPO}]^y_{\text{org.}}$$

soit $K_7 = D_7 \cdot [\text{H}^+] / [\text{TOPO}]^y_{\text{org.}}$, $\log K_7 = \log D_7 - \text{pH} - y \cdot \log [\text{TOPO}]$

avec $[\text{TOPO}]_{\text{org.}} = [\text{TOPO}]_{\text{i,org.}} - y \cdot [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}$

Dans le complexe extrait, $[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{TOPO})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^+{}_{\text{org.}}$, x , y et z sont des coefficients (z peut être égal à zéro). Cependant, l'extraction de l'uranium, à partir du milieu aqueux $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$, par le TOPO dépend principalement de l'effet de solvata-tion dans lequel l'agent organique remplace l'eau du composé ionique $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq.}}$ pour former un complexe moins hydrophilique et non chargé selon l'équilibre :



Les conditions expérimentales, en particulier le pH, permettent d'écrire cet équi-libre comme suit :

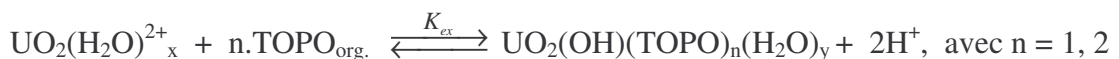


La constante d'extraction K_{ex} a pour expression :

$$K_9 = [\text{UO}_2(\text{OH})(\text{TOPO})_y(\text{H}_2\text{O})_z]_{\text{org.}} [\text{H}^+]^2 / [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq.}} [\text{TOPO}]^y_{\text{org.}}$$

soit $\log K_9 = \log D_9 - 2 \text{pH} - y \cdot \log [\text{TOPO}]$

Les relations de $\log D$ en fonction du pH, $\log [\text{TOPO}]$ et $\log [\text{UO}_2^{2+}]$ dans la gamme de concentration du TOPO : $5 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-2}$ M, indiquent que l'uranium, $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq.}}$ extrait est lié à 1 ou 2 molécules de TOPO avec une perte de protons et H_2O selon la réaction suivante :



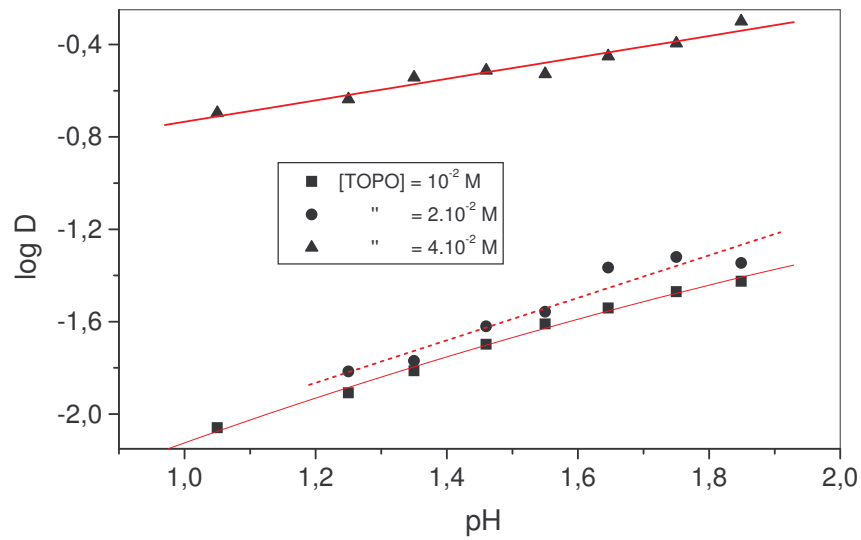


Figure IV. 5 : Extraction de l'ion UO_2^{2+} avec le TOPO seul, en milieu $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ 1M dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}\text{M}$: Influence de $[\text{TOPO}]$

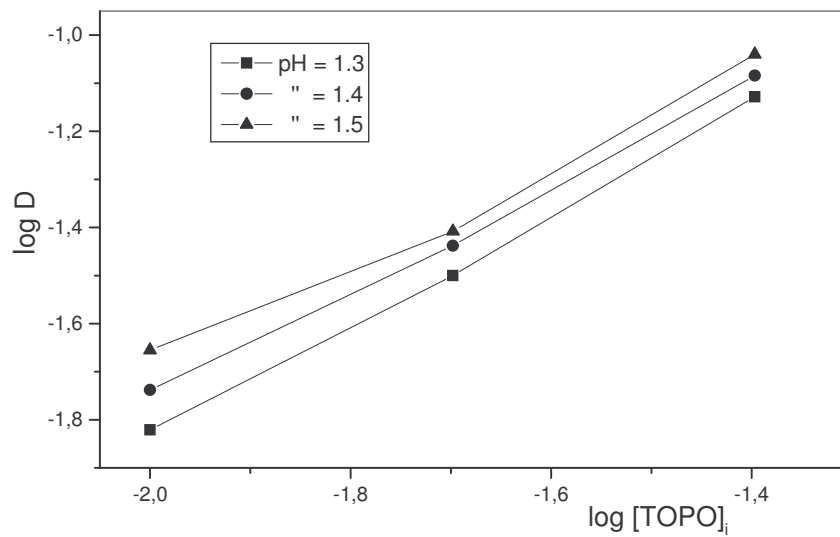


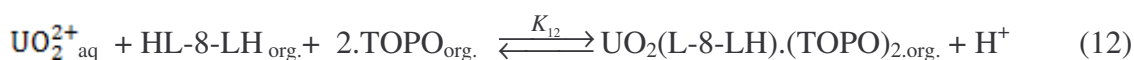
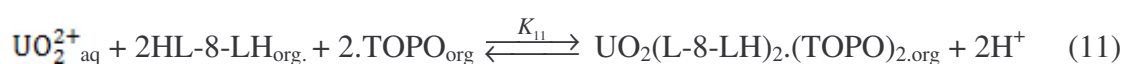
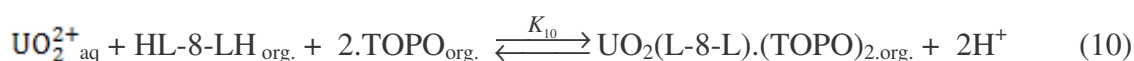
Figure IV.6 : Extraction de l'ion UO_2^{2+} avec le TOPO seul, en milieu $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ 1M dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}\text{M}$: Influence du pH

IV.2.2. Extraction des mélanges synergiques

Pour améliorer l'extraction de l'uranium par les bis-(acyl pyrazolones), on peut éliminer l'eau des complexes extraits en lui substituant un donneur d'électrons lipophile tel le TOPO.

En présence de l'agent synergique, on obtient une exaltation de l'extraction dans les domaines de concentrations examinés, à l'exception du rapport $[\text{TOPO}] / [\text{HL-8-LH}] = 1$, comme le montre la figure IV.7. Le pouvoir donneur du TOPO permet de prévoir une forte exaltation de l'extraction faisant intervenir une ou deux molécules de TOPO. En fait la synergie observée est plus importante, avec la participation de 1 à 3 molécules. Ceci signifie que le nombre de coordination de l'uranium augmente et passe à 8, ce qui est en bon accord avec les résultats issus de la littérature [71, 72].

La taille du ligand et son $\text{pK}_a \sim 4.41$ à 4.5 , le rendent possible.



On note que lorsque le rapport $[\text{TOPO}]/[\text{HL-8-LH}]$ est supérieur à 1. Nous observons une exaltation très importante avec une efficacité d'extraction tendant vers le maximum (soit 100%). Le nombre de molécules de TOPO coordonnées au métal dans le complexe est fonction de la concentration relative des espèces en présence dans le système.

Pour des raisons pratiques, les résultats expérimentaux, sont présentés sous forme de tableaux IV (1, 2, 3 et 4) et non sous forme de courbes.

Ainsi, nous pouvons dire que les complexes de l'uranium avec HL-8-LH sont extraits avec deux molécules de TOPO pour un ion UO_2^{2+} . De ce fait, une augmentation de la concentration initiale en TOPO devrait augmenter la sélectivité et permettre d'atteindre une valeur optimale pour laquelle ni l'apparition d'une troisième phase, ni une extraction moyenne ne constitueraient une gêne.

Le mélange (HL-8-LH + TOPO)_{org} constitue un extractant particulièrement puissant de l'uranium (VI) et permet d'atteindre des coefficients de distribution très élevés. L'uranium est extrait par les bis-(acylpyrazolols) sous forme de complexes hexacoordinés $\text{UO}_2(\text{L-n-L})(\text{TOPO})_{2,\text{org}}$ [71, 72].

Les espèces $\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{TOPO})_{2,\text{org}}$ et $\text{UO}_2(\text{L-8-LH})_2(\text{TOPO})_{2,\text{org}}$ sont mises en évidence lors de l'extraction de l'uranium par le mélange.

Tableau IV.1 : Extraction de l'ion UO_2^{2+} avec le mélange (HL-8-LH_{org}+ TOPO_{org}), en milieu (Na, H) ClO₄ 1M dans CHCl₃ seul à 25.0 ± 0.1°C ; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}$ M ; $[\text{HL-8-LH}]_i = 10^{-2}$ M ; $[\text{TOPO}]_i = 510^{-3}$ M : Influence du pH

pH	[U] _{aq.} (10 ⁶ M)	[U] _{org.} (10 ⁶ M)	[U] _{org.} / [U] _{aq.}	log D _{ex}
1.1	0.03	64.51	2560	3.41
1.25	0.08	86.94	1035	3.01
1.35	0.08	63.04	750.50	2.86
1.46	0.00	66.87	Infini	-
1.55	0.00	65.75	Infini	-
1.65	0.01	61.40	2924	3.47
1.75	0.00	66.87	Infini	-
1.85	0.02	59.32	3531.25	3.54

Tableau IV.2 : Extraction de l'ion UO_2^{2+} avec le mélange (HL-8-LH_{org}+ TOPO_{org}), en milieu (Na, H) ClO₄ 1M dans CHCl₃ seul à 25.0 ± 0.1°C ; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}$ M ; $[\text{HL-8-LH}]_i = 10^{-2}$ M ; $[\text{TOPO}]_i = 10^{-2}$ M : Influence du pH

pH	[U] _{aq.} (10 ⁶ M)	[U] _{org.} (10 ⁶ M)	[U] _{tot.} (10 ⁶ M)	[U] _{org.} / [U] _{aq.}	Log D _{ex}
1.08	721.56	125.54	847.10	0.17	-0.76
1.25	608.16	228.63	836.72	0.38	-0.43
1.35	449.99	296.94	746.93	0.66	-0.18
1.45	418.07	434.20	852.27	1.04	0.02
1.57	302.19	534.87	837.06	1.77	0.25
1.65	255.61	641.42	897.03	2.51	0.40
1.75	129.02	763.48	892.49	5.92	0.77
1.85	114.37	764.90	879.27	6.69	0.83

Tableau IV.3 : Extraction de l'ion UO_2^{2+} avec le mélange (HL-8-LH_{org}+ TOPO_{org}), en milieu (Na, H) ClO₄ 1M dans CHCl₃ seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HL-8-LH}]_i = 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{TOPO}]_i = 2.10^{-2} \text{ M}$: Influence du pH

pH	$[\text{U}]_{\text{aq.}} (10^6 \text{ M})$	$[\text{U}]_{\text{org.}} (10^6 \text{ M})$	$[\text{U}]_{\text{org.}} / [\text{U}]_{\text{aq.}}$
1.1	0.00	151.73	Infini
1.25	0.00	130.65	Infini
1.35	0.00	153.06	Infini
1.46	0.00	160.65	Infini
1.55	0.00	164.85	Infini
1.65	0.00	160.65	Infini
1.75	0.00	157.00	Infini
1.85	0.00	148.81	Infini

Tableau IV.4 : Extraction de l'ion UO_2^{2+} avec le mélange (HL-8-LH_{org}+ TOPO_{org}), en milieu (Na, H) ClO₄ 1M dans CHCl₃ seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HL-8-LH}]_i = 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{TOPO}]_i = 2.10^{-2} \text{ M}$: Influence du pH

pH	$[\text{U}]_{\text{aq.}} (10^6 \text{ M})$	$[\text{U}]_{\text{org.}} (10^6 \text{ M})$	$[\text{U}]_{\text{org.}} / [\text{U}]_{\text{aq.}}$
1.00	0.00	26.66	Infini
1.25	0.00	19.55	Infini
1.35	0.00	19.55	Infini
1.45	0.00	20.08	Infini
1.55	0.00	23.16	Infini
1.65	0.00	18.80	Infini
1.75	0.00	18.59	Infini
1.85	0.00	20.31	Infini

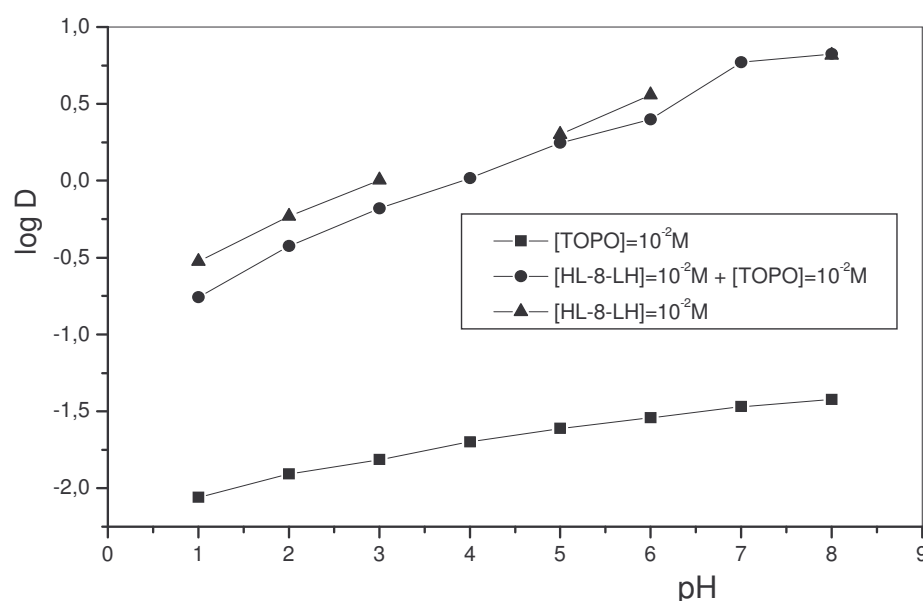
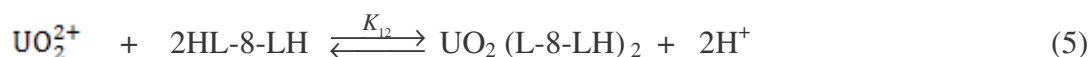
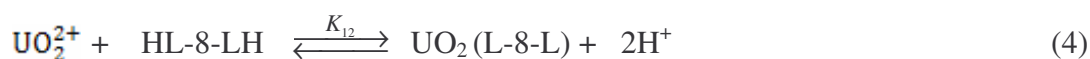


Figure IV.7 : Extraction de l'ion UO_2^{2+} avec le mélange $(\text{HL-8-LH} + \text{TOPO})_{\text{org}}$, en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}\text{M}$: Influence du pH

IV. 2.3. Résultats et interprétation

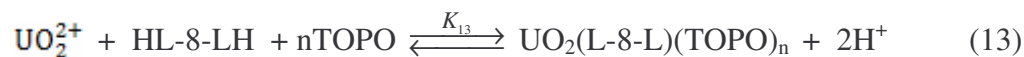
L'extraction de l'uranium par HL-8-LH seul en l'absence d'un agent de synergie, peut s'écrire selon les équilibres [4, 5].



Dont les constantes d'équilibre K_{ex} sont respectivement : $\log K_4 = -0.77$ et $\log K_5 = 1.01$ et D le coefficient de distribution de l'uranium en l'absence d'un agent de synergie.

La stoechiométrie des espèces $\text{UO}_2(\text{L-8-L})$ ou $\text{UO}_2(\text{L-8-LH})_2$ était confirmée par les pentes des droites obtenues à partir des courbes expérimentales $\log D$ en fonction du pH à $[\text{HL-8-LH}]_i$ constante et les courbes $\log D$ en fonction de $[\text{HL-8-LH}]_i$ à pH fixe respectivement, comme décrit dans une étude antérieure [53].

L'extraction de l'uranium par HL-8-LH, en présence du TOPO comme agent de synergie, peut s'écrire selon les équilibres:



de constantes d'équilibre K_{13} et K_{14} respectivement :

$$K_{13} = [\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{TOPO})_2]_{\text{org}} \cdot [\text{H}^+]^2 / [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} \cdot [\text{HL-8-LH}]_{\text{org}} \cdot [\text{TOPO}]_{\text{org}}^2$$

$$D_{13} = [\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{TOPO})_2]_{\text{org}} / [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}$$

$$\log K_{13} = \log D_{13} - \log [\text{HL-8-LH}]_{\text{org}} - 2 \text{ pH} - 2 \cdot \log [\text{TOPO}]_{\text{org}}$$

avec $[\text{HL-8-LH}]_{\text{org}} = [\text{HL-8-LH}]_{\text{i,org}} - [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}$ et $[\text{TOPO}]_{\text{org}} = [\text{TOPO}]_{\text{i,org}} - 2 \cdot [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}$

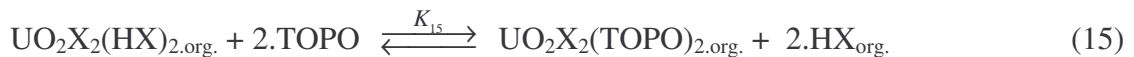
et $K_{14} = [\text{UO}_2(\text{L-8-LH})_2(\text{TOPO})_2]_{\text{org}} \cdot [\text{H}^+]^2 / [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} \cdot [\text{HL-8-LH}]_{\text{org}}^2 \cdot [\text{TOPO}]_{\text{org}}^2$

$$D_{14} = [\text{UO}_2(\text{L-8-LH})_2(\text{TOPO})_2]_{\text{org}} / [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}$$

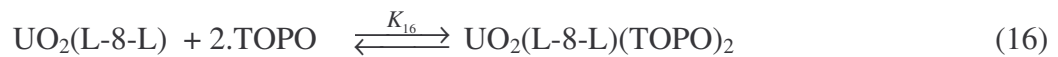
$$\log K_{14} = \log D_{14} - 2 \cdot \log [\text{HL-8-LH}]_{\text{org}} - 2 \text{ pH} - 2 \cdot \log [\text{TOPO}]_{\text{org}}$$

avec $[\text{HL-8-LH}]_{\text{org}} = [\text{HL-8-LH}]_{\text{i,org}} - 2 \cdot [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}$ et $[\text{TOPO}]_{\text{org}} = [\text{TOPO}]_{\text{i,org}} - 2 \cdot [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}$

Kennedy et al. comme Dyrssen et al. [78-80] considéraient que, dans le cas de l'uranium en présence du DBPA et du TOPO, pour une concentration élevée, en plus de la basicité des composés neutres, les réactions synergiques engendrées étaient des « réactions de substitution » :

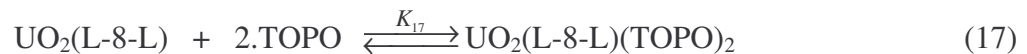


Cependant, Baes [81] trouvait par ailleurs, sous certaines conditions pour les esters moins basiques et aux faibles concentrations, que l'extraction de l'uranium pouvait être décrite par la loi d'action de masse selon un « mécanisme d'addition ».



Dans notre travail, nous avons déduit que le produit de la réaction en phase organique ne peut donner lieu qu'à un « mécanisme d'addition », d'après la coordinence de l'uranium, ce qui est en bon accord avec d'autres travaux [12, 23, 81].

Dans la phase organique, la réaction donne un produit d'addition selon les équilibres :

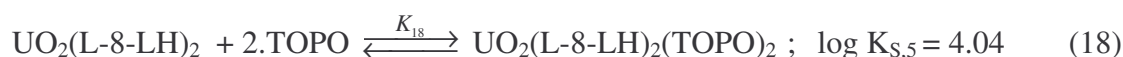
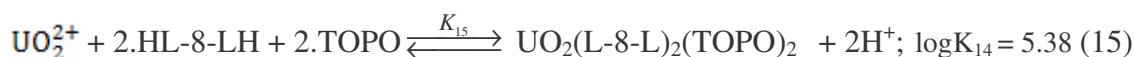
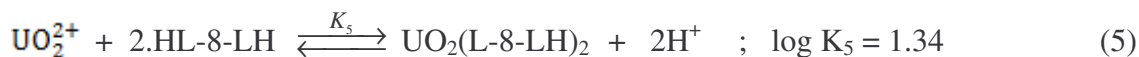
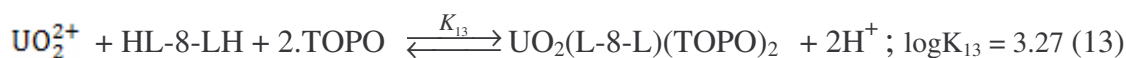
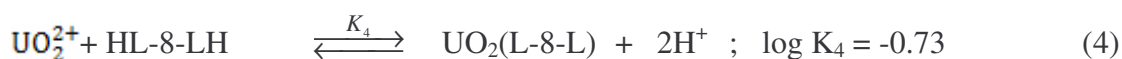


avec $\log K_{17} = \log K_{S,4} = \log K_{13} - \log K_4$



avec $\log K_{18} = \log K_{S,5} = \log K_{14} - \log K_5$

Les équilibres engendrés par ces différents mécanismes d'addition sont :



Le tableau suivant regroupe l'ensemble des valeurs :

pH	log K ₄	log K ₁₃	log K _{S,4}	log K ₅	Log K ₁₄	log K _{S,5}
1.08 - 2.025	-0.73	3.27	4.0	1.34	5.38	4.04

Les propriétés solvatantes du TOPO, pour l'uranium, ont permis d'examiner les possibilités du système HL-8-LH–TOPO dit synergique. Cet examen montre que l'exaltation observée, dans les domaines de concentrations et de pH étudiés, pouvait être expliquée par les seuls déplacements d'équilibres.

L'étude des courbes de distribution montre que trois types de complexes sont extraits :

- des complexes monomères de type $[\text{M}(\text{L-n-LH})_2(\text{TOPO})_2]_{\text{org}}$ où chaque molécule d'extractant n'échange qu'un seul proton par cation métallique extrait : c'est le cas des composés $[\text{UO}_2(\text{L-8-LH})_2(\text{TOPO})_2]_{\text{org}}$. Les deux acidités très différentes des bis-(acyl-4-pyrazolones-5) et les pK_a du HL-8-LH (4.7 et 8.9), peuvent, en partie seulement, expliquer un tel résultat qui est en bon accord avec la littérature [57].

- des complexes monomères de type $[\text{M}(\text{L-n-L})(\text{TOPO})_2]_{\text{org}}$ où chaque molécule d'extractant échange ses deux protons et se trouve tétracoordinée par un repli sur le cation métallique extrait : c'est le cas des composés $[\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{TOPO})_2]_{\text{org}}$.

- La formule des espèces monomères extraites suggère que dans $\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{TOPO})_2$, l'entité "L-8-L" est repliée autour du cation UO_2^{2+} , ce qui ne se produit pas lors de l'extraction de UO_2^{2+} par HL-8-LH seul. Cette différence, nous paraissant difficilement compréhensible, nous avons tenté de préparer les complexes extraits.

Tous les essais de synthèse en phase homogène, avec ou sans TOPO, mènent au composé $\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{H}_2\text{O})_x$ ou $\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{TOPO})_x$, $x = 1$ à 3.

La présence du TOPO favorise le repli de L-n-L^{2-} sur le cation métallique pour $n > 6$. Le remplacement de H_2O par le TOPO atténue cette tension par un relâchement des liaisons des cycles chélates.

L'excellente reproductibilité de la valeur de $\log K_S$, calculée selon deux processus différents et dans les mêmes conditions expérimentales, confirme l'obtention du produit d'addition dans les deux cas.

CHAPITRE V

EXTRACTION DE UO_2^{2+} PAR HL-4-LH

EXTRACTION DE L'ION UO_2^{2+} PAR HL-4-LH

V.1. Extraction par utilisation de HL-4-LH dans le chloroforme

Nous avons entrepris une étude expérimentale similaire à la précédente, avec un extractant contenant une chaîne polyméthylène courte ($n = 4$), en vue d'une comparaison avec celle réalisée en utilisant l'extractant contenant une chaîne polyméthylène moyenne ($n = 8$). La figure V.1 représente l'extraction de l'uranium (VI) par HL-4-LH en fonction du pH, de la concentration totale de l'extractant et du métal dans le système étudié.

La formation d'une troisième phase a été observée dans le cas de l'extraction de UO_2^{2+} par HL-4-LH, (figure V.1). L'apparition de cette troisième phase n'a pas eu lieu dans le cas de l'extraction de UO_2^{2+} par HL-8-LH et ce, dans les mêmes conditions expérimentales.

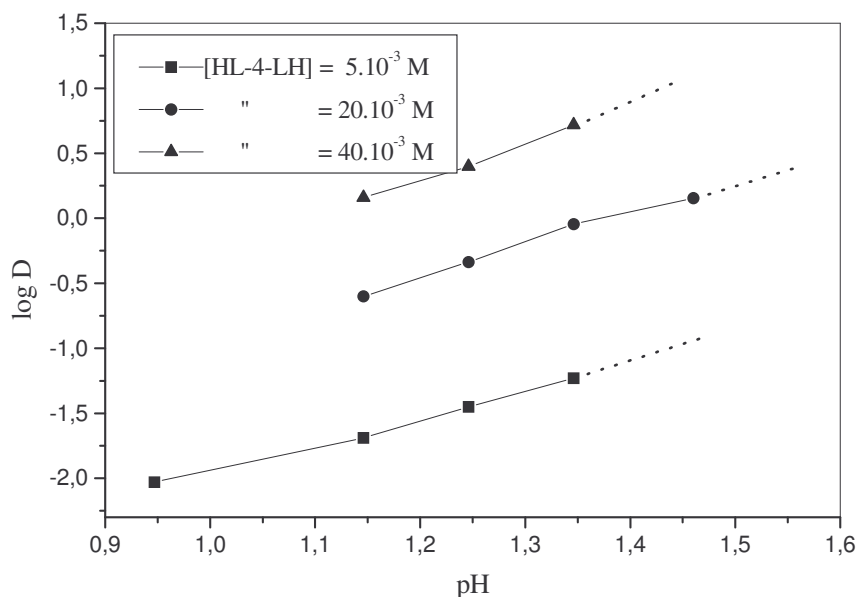


Figure V.1: Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H}) \text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ M}$; - - - - : formation de la troisième phase

Les résultats de l'extraction font apparaître une distribution non - quantitative et un bilan de masse incorrect comme attendu, en raison de cette troisième phase, entraînant un phénomène de précipitation dans l'extraction de UO_2^{2+} par HL-4-LH.

Dans cette étape, le but recherché était alors de tenter de comprendre l'ensemble du phénomène et ce, par l'étude des paramètres les plus importants comme la gamme de pH, la concentration des ions métalliques et la nature du diluant.

Le milieu perchlorate est fréquemment utilisé en raison de son caractère peu complexant, ce qui permet de simplifier les problèmes souvent posés par les milieux complexants. Du fait de l'apparition de cette troisième phase, l'étude n'a pu être réalisée en utilisant le CHCl_3 comme diluant, dans les mêmes conditions expérimentales que lors de l'extraction UO_2^{2+} à partir du milieu perchlorate de force ionique $I = 1 \text{ M}$, par HL-8-LH seul dans le CHCl_3 .

Les problèmes posés par la troisième phase, nous ont incités à casser le processus qui produit cette troisième phase sous forme de micro émulsion. Nous avons alors pensé à la substitution du chloroforme par un autre diluant ou un mélange de diluants.

V.1.1. Influence du pH

L'obtention de points expérimentaux successifs nécessite l'addition de très faibles volumes de NaOH, pour augmenter le pH, aux systèmes liquide-liquide HL-n-LH/ CHCl_3 / UO_2^{2+} / $(\text{Na}, \text{H})^+\text{ClO}_4^-$ de force ionique $I = 1\text{M}$. Ceci provoque, après agitation magnétique, la formation d'une émulsion qui reste stable lors de la décantation, puis un précipité à l'interface des deux phases au repos. Cette émulsion de type « eau-dans-huile » se trouve en équilibre avec une phase organique dont le volume varie très peu lors de l'opération. En effet, dès l'apparition de ce phénomène nouveau appelé « troisième phase », nous constatons que le pH est instable et la poursuite de la manipulation est alors impossible. En outre, le bilan de masse devient incorrect.

Donc une très faible proportion de l'uranium se retrouve dans la partie organique de l'émulsion, la majeure partie se répartissant entre la phase organique non impliquée dans l'émulsion et dans la phase aqueuse piégée par l'émulsion. Cette émulsion peut contenir sans doute des ions ClO_4^- supplémentaires pour neutraliser les charges positives résiduelles.

V.1.2. Influence du diluant

Pour mener à bien cette étude, il nous a semblé utile de choisir un diluant qui soit utilisable dans la majorité des essais. Les facteurs suivants ont été pris comme critère : prix, disponibilité, pureté, toxicité, solubilité réciproque avec l'eau et vitesse de décantation. La décantation est plus facile avec des phases acides ou chargées en sel de fond.

L'utilisation des hydrocarbures saturés est limitée par l'apparition d'une troisième phase pour des concentrations élevées en extractant et en métal.

Le chloroforme a finalement été choisi comme diluant car il limite les phénomènes d'auto-association et les pertes d'extractant en phase aqueuse. Cependant, la possibilité d'optimiser encore le choix du diluant [17, 21, 81], reste conditionnée par l'addition d'extractant au diluant qui rend dans tous les cas la décantation plus lente.

Le toluène, qui a déjà fait l'objet de certains travaux [43, 57, 82-85], nous a semblé le diluant le plus indiqué à cause de ses propriétés physiques, en particulier sa constante diélectrique ϵ , égale à 2.4 à 25°C (diluant pur). Les premiers tests révèlent que le toluène est un diluant médiocre comparé au chloroforme. En effet, la faible solubilité du ligand dans ce diluant à laquelle s'ajoute un bilan de masse incorrect constitue un inconvénient majeur.

En général, le diluant n'affecte pas la nature des espèces extraites. Les facteurs déterminants en extraction liquide-liquide sont : la constante diélectrique, les interactions extractant-diluant, la solubilité réciproque avec l'eau.

Lors de l'extraction par solvant, le facteur prédominant de la solvation des cations réside dans les interactions électrostatiques. Ces interactions entre le solvant et un cation métallique devraient augmenter avec les valeurs de la constante diélectrique et du moment dipolaire du diluant.

Dans cette partie de notre travail, nous comparons, l'extraction de UO_2^{2+} dans quatre diluants : le chloroforme (CHCl_3), le toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$), le 1,2-dichloroéthane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) et le 1-octanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$), dont les principales caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau V.1.

Certaines de ces caractéristiques, tels la constante diélectrique et le moment dipolaire, devraient permettre de prévoir le comportement du diluant dans le processus d'extraction.

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques des différents diluants utilisés

M : masse moléculaire en g ; D: densité ; % de solubilité en volume dans l'eau ;

ϵ : Constante diélectrique relative ; μ : moment dipolaire en Debye.

Caractéristiques Diluant pur	M (g)	D	% (solubilité)	ϵ (Cte relative)	μ (D)
C ₆ H ₅ -CH ₃	92	0.87	-	2.38 (à 25°C)	0.3
CHCl ₃	119.38	1.48	0.7	4.81 (à 20°C)	1.01
C ₂ H ₄ Cl ₂	98.96	1.25 à 20°C	0.05	10.65 (à 20°C)	2.06
CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	130.23	0.824 à 20°C	~ 0		

V.1.3. Influence de la concentration d'UO₂²⁺

En extraction liquide-liquide, la concentration en métal est un paramètre déterminant. Lors de l'extraction de l'uranium par HL-4-LH, l'apparition de la troisième phase est due à la concentration estimée élevée en métal. Par dilution des solutions de l'uranium jusqu'à [UO₂²⁺]=10⁻⁴ M, les courbes de distribution de l'uranium log D en fonction du pH à [HL-4-LH]_i constante sont des droites de pente variant entre 1.84 et 2.46 comme le montre la figure V.2 (i : représente la concentration initiale), celles de log D en fonction de log [HL-4-LH] à pH constant sont des droites de pentes 2, (figure V.3).

Par conséquent, les équilibres peuvent être écrits comme suit :



Pour chaque point, log K₇ est calculé come suit:

$$\log K_7 = \log D - 2 \text{pH} - 2 \log [\text{HL-4-LH}]_{\text{org}}$$

$$\text{avec : } [\text{HL-4-LH}]_{\text{org}} = [\text{HL-4-LH}]_i, \text{org} - 2 [\text{U}]_{\text{org}} \text{ ; } \log K_7 = 1.07 .$$

Donc, par dilution des phases aqueuses à [UO₂²⁺] = 10⁻⁴ M, et d'après Kholkhin et al. [67], les courbes log D₁₁^{*} en fonction de pH à [HL-4-LH] constant sont des droites de pentes variant entre 2 et 4 aux concentrations les plus faibles et les plus élevées du [HL-4-LH] à pH constant, celles-ci sont des droites de pentes variant entre 3.59 et 4 aux

faibles pH et à des pH élevés respectivement, figures V (4 et 5). Les complexes extraits sont alors de type binuclaire et l'équilibre peut s'écrire comme suit :



La constante d'extraction est calculée selon l'expression suivante :

$$\log K_8 = \log (D_8 / [\text{U}]) - \log 2 - \text{pH} - 2 \log ([\text{HL-4-LH}]_{i, \text{org}} - [\text{U}]_{\text{org}}) ; \log K_8 = -2.82$$

$$\text{avec : } D_8 = 2 [(\text{UO}_2)_2(\text{L-4-L})_2]_{\text{org}} \cdot [\text{U}]^{-1} \text{ et } D_8^* = D_8 / [\text{U}],$$

$$\text{d'où } \log D_8^* = \log K_8 + \log 2 + 4 \text{pH} + 2 \log ([\text{HL-4-LH}]_{i, \text{org}} - [\text{U}]_{\text{org}}).$$

La stoechiométrie des complexes extraits par l'espaceur de courte chaîne HL-4-LH est de 1: 1, 1: 2 ou 2 : 2 (UO_2^{2+} : ligand).

V.2- Extraction dans le toluène

Lors de l'utilisation du toluène comme diluant, en milieu perchlorate de force ionique $I = 1\text{M}$, nous avons abouti aux observations expérimentales suivantes :

- pour des pH variant entre 1 et 1.4, pour une concentration $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-4}\text{M}$ et une concentration $[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-4}\text{M}$: il n'y a pas d'extraction.
- la prolongation du temps d'agitation, en vue d'améliorer la cinétique d'extraction, a entraîné une pseudo-extraction avec l'apparition d'une troisième phase et un bilan de masse incorrect comme le montre le tableau V.2.

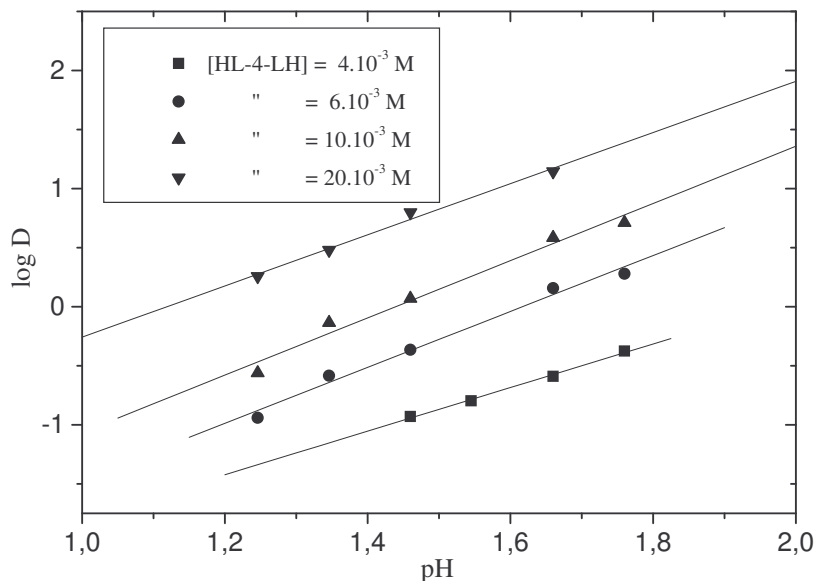


Figure V.2: Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-4}\text{M}$: Influence du pH

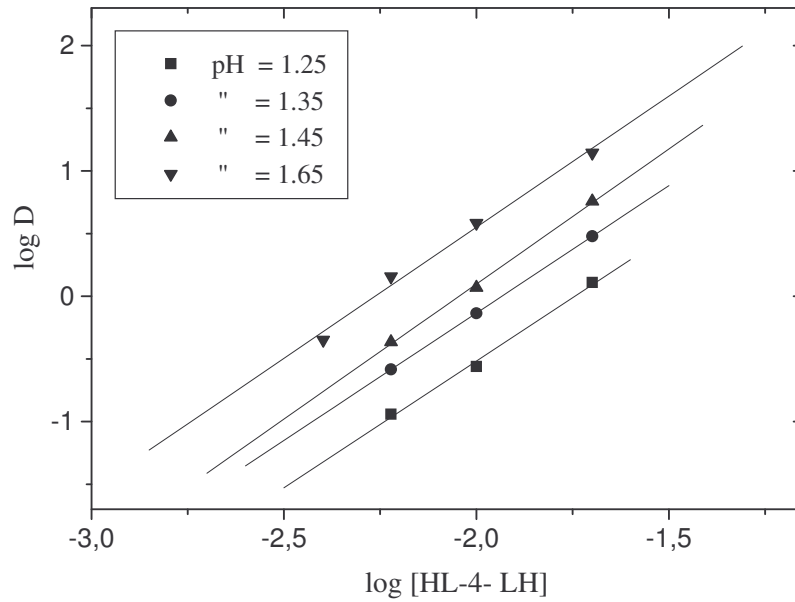


Figure V.3: Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-4}\text{M}$: Influence de la concentration

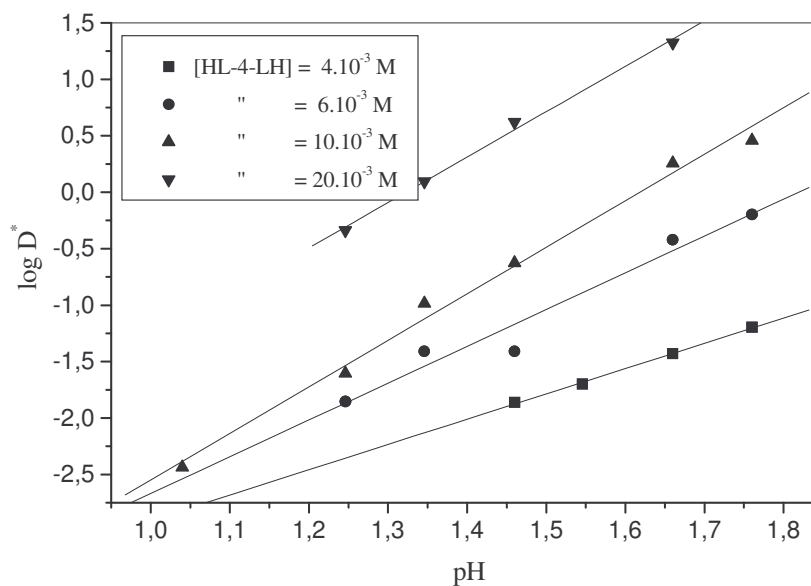


Figure V.4: Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-4}\text{M}$: Influence du pH

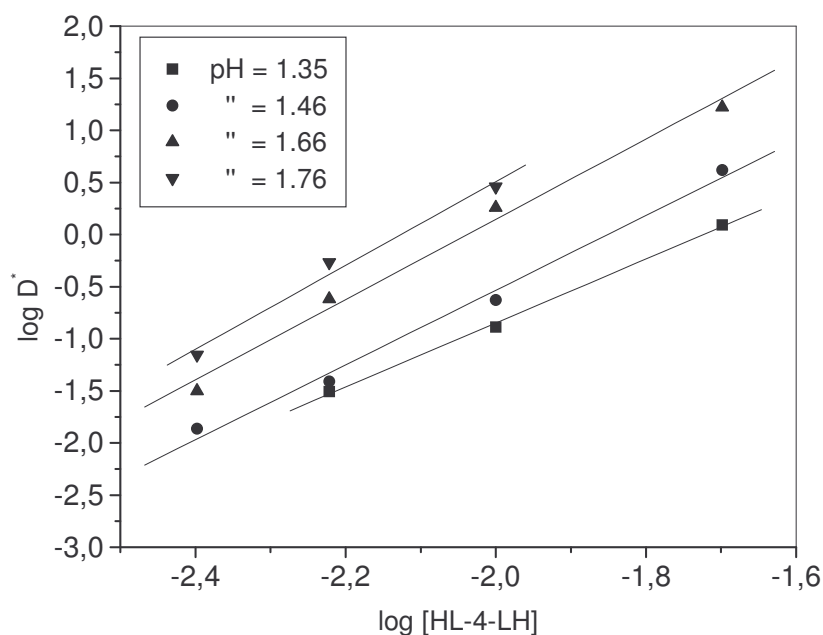


Figure V.5 : Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-4}\text{M}$: Influence de la concentration

Tableau V.2 : Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans le toluène seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-4}\text{M}$; $[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-4}\text{M}$: Influence du pH

pH	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq.}} \cdot 10^{+6}\text{M}$	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{org.}} \cdot 10^{+6}\text{M}$	$[\text{UO}_2^{2+}]_t \cdot 10^{+6}\text{M}$	Observations
1.01	79.74	0	79.74	- pas d'extraction.
1.25	17.01	0	17.01	- pas d'extraction.
1.35	23.54	0	23.54	- pas d'extraction.
1.46	9.87	18.91	28.78	- pseudo-extraction. - Apparition d'une 3ème phase

				- bilan de masse ncorrect .
> 1.46	-	-	-	- pH très instable d'où arrêt de la manipulation.

V.3. Extraction dans le 1,2- dichloroéthane

Les propriétés physico-chimiques du 1,2-dichloroéthane telles que la solubilité dans l'eau, la constante diélectrique relative ($\epsilon = 10.65$) et le moment dipolaire ($\mu = 2.06$ D), nous ont incités à l'utiliser comme diluant.

La figure V.6 montre que l'extraction de l'uranium est possible dans le domaine de pH : 0.88 - 1.30, pour $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}$ M et $[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-2}$ M. Au delà de ce pH, il y a apparition d'une troisième phase. Les tableaux V (3 et 4) regroupent l'ensemble des observations expérimentales.

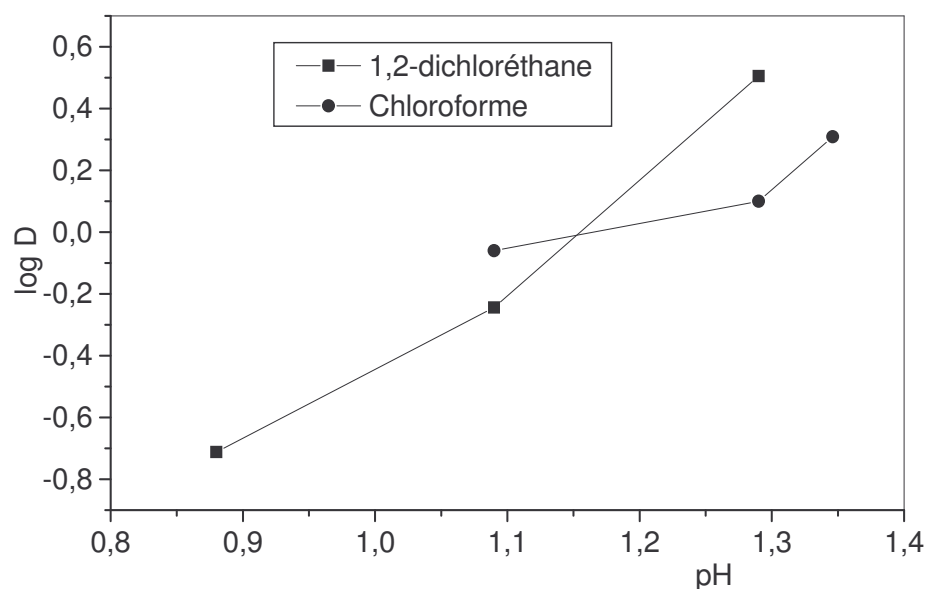


Figure V.6 : Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}$ M ; $[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-2}$ M: Influence du pH

Tableau V.3 : Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans le 1,2-dichloroéthane seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-2} \text{ M}$: Influence du pH

pH	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq.}} \cdot 10^{+6} \text{ M}$	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{org.}} \cdot 10^{+6} \text{ M}$	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{t.}} \cdot 10^{+6} \text{ M}$	$\log D_{\text{ex}}$	Observations
0.88	836.458	162.25	998.708	-0.71	- Bilan de masse correct.
1.09	544	309.5	853.5	-0.24	- Bilan de masse incorrect.
1.29	208.3	666.6	874.9	0.51	- Apparition d'une 3 ^{ème} phase; - Bilan de masse incorrect.
1.35	0	837	837	-	- Apparition d'une 3 ^{ème} phase; - Bilan de masse incorrect.
1.46	0	793	793	-	- Pseudo-extraction; - Apparition d'une 3 ^{ème} phase; - Bilan de masse incorrect.
> 1.55	0	754	754	-	- Envahissement total de la phase aq. par la 3 ^{ème} phase; - pH très instable: arrêt de la manipulation.

Tableau V.4 : Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans le 1,2-dichloroéthane seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-3} \text{ M}$: Influence du pH

pH	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq.}} \cdot 10^{+6} \text{ M}$	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{org.}} \cdot 10^{+6} \text{ M}$	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{t.}} \cdot 10^{+6} \text{ M}$	Observations
0.95	91	0	91	- Pas d'extraction.
1.01	95	0	95	- Pas d'extraction
1.25	85	0	85	- Pas d'extraction.
1.35	51.3	0	51.30	- Apparition d'une 3 ^{ème} phase contenant une suspension jaune orangée
1.46	35	35	70.40	- Envahissement total de la phase aqueuse par la 3 ^{ème} phase; - pH très instable: arrêt de la manipulation.
1.66	0	41	41	- Bilan de masse incorrect.
1.76	0	31	31	- Bilan de masse incorrect.

V.4. Extraction dans des mélanges

V.4.1. Utilisation de l'octanol seul

Le 1-octanol est un diluant idéal, polaire, il a une solubilité nulle dans l'eau. Mais, deux problèmes majeurs ont été rencontrés :

- problème de la faible solubilité du ligand dans le 1-octanol seul.
- apparition de la 3^{ème} phase dès $\text{pH} \approx 1$, pour $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}\text{M}$; $[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-2}\text{M}$

Ainsi la possibilité d'utiliser le 1-octanol comme diluant seul a été écartée.

V.4.2. Utilisation du mélange chloroforme 85%, 1-octanol 15%

L'extraction de métaux divalents M^{2+} par des chélatants acides peut conduire à la formation d'un complexe neutre métallo-organiques très hydraté et par conséquent peu extractible, [17]. Les molécules d'eau de coordination dans l'espèce extraite peuvent être remplacées par des molécules de diluant polaire et solvantant comme les esters et les alcools [29, 74].

Nous avons alors examiné l'influence de l'ajout, au système de l'extraction de UO_2^{2+} par HL-4-LH dans le chloroforme, d'un alcool polaire tel que le 1-octanol, considéré comme un bon agent tensioactif.

Pour réaliser cette étude, nous avons essayé de déterminer au départ la quantité d'alcool nécessaire pour clarifier l'émulsion, en ajoutant au système phase organique – émulsion, le 1-octanol. Cette quantité est de 15% (% en volume dans la phase organique).

La figure V.7 montre les courbes d'extraction de UO_2^{2+} par HL-4-LH dans le chloroforme seul et dans ses mélanges avec le 1-octanol et ce, dans les mêmes conditions expérimentales (pH et concentrations).

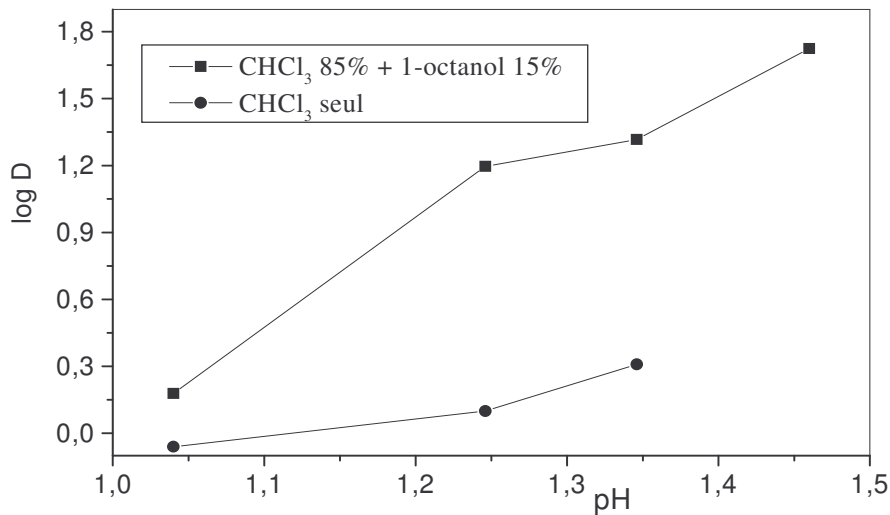
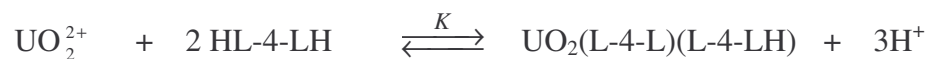


Figure V.7 : Extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H})\text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans le mélange chloroforme 85%, 1-octanol 15%, à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-2} \text{ M}$:

Influence du pH

On note que ces courbes sont des droites de pente 3 et ce, dans le cas du mélange chloroforme-1-octanol (85 – 15 %). L'extraction de UO_2^{2+} par HL-4-LH, se fait selon l'équilibre suivant:



Nous constatons également que l'ajout du 1-octanol évite l'apparition de la troisième phase pour des concentrations importantes en cation métallique $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ M}$ et en ligand $[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-2} \text{ M}$ et pour une gamme de pH assez large 1- 1.46. Au delà de ce pH, l'ajout de 15% d'octanol entraîne un phénomène d'exaltation très important et l'extraction devient totale avec un bilan de masse correct, Tableau V.4.

Ceci nous permet de conclure qu'un effet synergique dû à la solvatisation de l'espèce extraite par le 1-octanol se produit. Cependant, nous constatons que la phase organique, de couleur jaune-orangée, semble chargée bien que très limpide. Quant à la réversibilité du système, les résultats expérimentaux montrent que 20 minutes restent suffisantes pour atteindre l'équilibre.

Tableau V.4 : Extraction de UO_2^{2+} en milieu (Na, H) ClO_4 1M par HL-4-LH dans le mélange chloroforme 85%, 1-octanol 15%, à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ M}$;

$[\text{HL-4-LH}]_i = 10^{-2} \text{ M}$: Influence du pH

pH	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} \cdot 10^{+6} \text{ M}$	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{org}} \cdot 10^{+6} \text{ M}$	$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{t}} \cdot 10^{+6} \text{ M}$	$\log D_{\text{ex}}$	$\log D^*$	Observations
1.00	359.57	543.27	902.84	0.179	-1.75	Défaut de masse
1.25	61.74	971.67	1033.41	1.196	0.03	Bilan de masse incorrect
1.35	45.44	943.43	988.86	1.317	0.35	-
1.46	16.62	880.69	897.30	1.724	1.13	-
1.66	0	978.12	978.12	-		-
1.76	0	956.42	956.42	-		-
1.86	0	992.88	992.88	-		-

V.5. CONCLUSION

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude montrent que l'extraction de UO_2^{2+} en milieu $(\text{Na, H}) \text{ClO}_4$ 1M par HL-4-LH dans CHCl_3 seul à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, dépend des conditions expérimentales : concentrations du cation métallique et du ligand dans les phases aqueuse et organique respectivement et surtout de la nature du diluant. Au cours de nos essais, nous avons constaté ce qui suit :

a- Influence du diluant

1. Dans le 1-2 dichloroéthane : pas d'extraction jusqu'à $\text{pH} = 1.35$. Au delà, il y a apparition d'une suspension et formation d'un précipité.
2. Dans le 1-octanol : aucune extraction n'est possible dans l'intervalle de $\text{pH} : 0.9-1.5$. Au delà, il y a apparition d'une troisième phase et formation d'une émulsion
3. Dans le toluène : pas d'extraction jusqu'à $\text{pH} = 1.24$ et dès $\text{pH} = 1.3$, il y a apparition d'une troisième phase.
4. Dans le chloroforme : il y a une extraction quantitative avec un bilan de masse correct dans l'intervalle de $\text{pH} : 1-1.8$.
5. L'ajout au système d'extraction d'un composé polaire tel que le 1-octanol provoque la clarification de la phase aqueuse émulsionnée cependant, les courbes d'extraction ne sont pas modifiées. Ainsi le changement du diluant n'apporte aucune amélioration quant au problème posé par la troisième phase. Le chloroforme reste le diluant le plus indiqué.

b- Influence de la concentration

Dans l'extraction liquide-liquide, la concentration en métal est un paramètre déterminant. Lors de l'extraction de l'uranium par HL-4-LH, l'apparition de la troisième phase est due à la concentration estimée élevée en métal. La diminution des concentrations en métal, par dilution des solutions de l'uranium jusqu'à $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-4} \text{M}$, a conduit à l'élimination de la troisième phase et une à amélioration du rendement de l'extraction.

CHAPITRE VI

LES COMPLEXES DE L'URANIUM
AVEC
LES BIS-(ACYL-4-PYRAZOLONES-5),
HL-N-LH (N= 4 à 12)

LES COMPLEXES DE L'URANIUM AVEC LES BIS-(ACYL-4-PYRAZOLONES-5), HL-n-LH (n = 4 à 12)

L'uranium (VI), en solution acide, existe essentiellement sous forme d'ion UO_2^{2+} . En effet, les métaux de transition des premières colonnes de la classification périodique et les actinides, à des degrés d'oxydation élevés, donnent des ions de structure électronique d^0 ou d^1 qui ont une affinité très marquée pour les ions oxyde. Des entités oxo-métaux sont alors formées et peuvent être considérées comme des centres coordinateurs uniques lors de la complexation par des ligands.

Un grand nombre de molécules organiques, pouvant réagir sélectivement, ont été synthétisées ou isolées, puis étudiées. Parmi les nombreux exemples qui existent dans la littérature, nous citerons les éthers-couronnes mis au point par Pedersen [86] et les cryptands synthétisés à partir de 1969 par Lehn et al. [87-89].

Ces ligands, qui présentent une cavité, peuvent encager des cations métalliques et former respectivement des coronates ou des cryptates dont la stabilité est d'autant plus élevée que l'accord entre la taille du cation et la cavité du ligand est réalisé [90]. D'autres ligands chélatants ouverts, possédant des pseudo-cavités et des sites de coordination appropriés pour des complexations sélectives, ont aussi été développés.

Pour décrire les interactions métal-ligand, le cation métallique est assimilé à une sphère, avec un rayon ionique et une charge positive. Avec des oxo-cations comme UO_2^{2+} , il est plus difficile d'imaginer un tel modèle.

VI.I. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

VI.I.1. Structure de l'ion uranyle UO_2^{2+}

L'uranium appartient à la famille des actinides caractérisée par une sous-couche 5f incomplète et englobant l'actinium ($Z = 89$) et les quatorze éléments qui lui succèdent dans le tableau périodique. L'uranium, à l'état solide ainsi qu'en solution peut se présenter aux degrés d'oxydation +2, +3, +4, +5 ou +6. Au degré d'oxydation +6, le plus stable, l'uranium existe, en particulier, sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} [91].

L'ion uranyle a une structure linéaire dans laquelle l'uranium a une configuration électronique $5f^06d^0$. Les atomes d'oxygène sont très fortement liés au métal, et les liaisons U-O de l'ion uranyle peuvent être considérées, approximativement, comme des triples liaisons. Il résulte que l'ion uranyle peut être en fait, assimilé, d'un point de vue géométrique, à une seule entité représentée par un ellipsoïde [92] d'axes 2,9 et 4,7 Å.

VI.1.2. Hydratation et hydrolyse de l'ion uranyle UO_2^{2+}

L'uranium (VI) présente une grande affinité vis-à-vis de l'oxygène. Dans l'ion uranyle, bien que la charge du cation soit +2, l'uranium porte certainement une charge supérieure car les oxygènes conservent des charges négatives. Dans ces conditions, l'ion uranyle apparaît comme un acide dur de Lewis [91]. Dans l'eau, UO_2^{2+} se lie aux molécules d'eau, solvant fortement donneur (solvation de l'uranium) et s'hydrolyse selon les équilibres : $m UO_2^{2+} + nH_2O \rightleftharpoons [(UO_2)_m(OH)_n]^{(2m-n)+} + nH^+$

Ces équilibres conduisent à des complexes polynucléaires [93] de formule générale $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$ où la stoechiométrie est telle que (métal ; OH^-) = (n+1; 2n). On admet également les espèces $UO_2(OH)^+$ et $[(UO_2)_2(OH)]^{3+}$.

Woodhead et al. [94] ont donné un schéma d'hydrolyse comprenant la formation d'un dimère et d'un composé hexamère $[(UO_2)_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}H_2]^{2+}$. Cet ion se dismuterait lentement en donnant le précipité $UO_2(OH)_2(H_2O)$ avec abaissement du pH. Ce phénomène d'hydrolyse influence et complique les équilibres de complexation.

Aussi, avons-nous limité notre étude à un domaine de pH suffisamment acide (pH < 2) dans lequel l'hydrolyse d' UO_2^{2+} est quasi inexistante.

VI.2. Méthodes de préparation

Afin de confirmer l'interprétation des courbes d'extraction de l'uranium(VI) en milieu perchlorique par les bis-(acyl-4-pyrazolones-5), nous avons tenté d'isoler à l'état solide les espèces extraites et de les caractériser par l'analyse élémentaire.

VI.2.1. Méthode d'extraction

En se basant sur les courbes expérimentales obtenues lors de l'étude de l'extraction de l'uranium (VI) en milieu perchlorique par les bis-(acyl-4-pyrazolones-5), nous avons synthétisé les différents complexes de la façon suivante :

Dans une cellule thermostatée à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 40 mL d'une solution aqueuse de 2.10^{-2} M en uranium (VI) en milieu $(\text{Na}, \text{H})^+ \text{ClO}_4^-$ de force ionique $I = 1\text{M}$, sont agités avec 40 mL d'une solution organique 2.10^{-2}M bis-(acyl-4-pyrazolones-5), dans le chloroforme saturé avec une solution aqueuse. Le pH est ajusté par ajout de NaOH ou HClO_4 dans les conditions de 'très bonne' extraction correspondant à $\log D = 1$.

On laisse agiter les deux phases pendant 1heure, à l'aide d'un agitateur magnétique. Les deux phases sont soigneusement séparées, après décantation d'environ 1heure. La phase aqueuse est éliminée alors que la phase organique chargée est récupérée puis filtrée sur verre fritté de granulométrie 4.

On obtient alors une pâte crème que l'on lave trois fois avec CHCl_3 saturé avec une solution aqueuse. La présence d'une très faible quantité de ligand libre est éliminée par des recristallisations multiples. Les cristaux sont alors lavés par le méthanol, recristallisés dans le n-hexane, séchés sous vide et conservés pour la suite des analyses.

VI.2.2. Méthode à pH de demi-équivalence

Dans une cellule thermostatée à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, on mélange une solution aqueuse de 40 mL HClO_4 (10^{-3} M) à une solution organique de 40 mL du bis-(acyl-4-pyrazolones-5) (10^{-2} M), dans le chloroforme saturé avec une solution aqueuse. On agite vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique. On ajoute goutte à goutte une solution de NaOH (0.1M) à cette émulsion instable. Lorsque le pH atteint celui de demi-neutralisation du bis-(acyl-4-pyrazolone-5), on arrête l'opération, puis l'on sépare par décantation les deux phases.

La solution aqueuse contient ainsi du pyrazolonate de sodium (2Na^+ , L-n-L⁻² : 5.10^{-3}M).

On prélève une quantité connue de cette phase aqueuse et on y ajoute goutte à goutte une solution de UO_2^{2+} (0.05M). On constate la formation d'un précipité crème. Celui-ci est filtré, lavé trois fois à l'eau distillée puis trois fois au méthanol, ensuite séché à l'étuve sous vide à température ambiante pendant environ 24 heures et conservé pour la suite des analyses.

VI.3. Caractérisations

Les produits de synthèse ou de recristallisation sont contrôlés au moyen de la micro-analyse élémentaire et de la détermination du point de fusion.

Les différentes formulations possibles sont confirmées à la fois par les valeurs théoriques et expérimentales (micro-analyse) et ce, dans la majorité des cas, Tableaux VI (1 et 2). Les complexes de synthèse sont de type $\text{UO}_2(\text{L-n-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ ou $\text{UO}_2(\text{L-n-LH})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$, formule dont le rapport C / N est très correct.

Tableaux VI.1 : Analyse élémentaire et caractéristiques des complexes: $\text{UO}_2\text{-HL-n-LH}$
avec $n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ et 12 , (*): Uzoukwu et al. [12, 47].

Produit (1)	Elément	% Th.. a	% Exp. b	C / N	T _f °C	Couleur
$\text{UO}_2(\text{L-4-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (780.57g)	C	40.01	40.13 – 40.37	a- 5.57 b- 5.54	330 > 350 (*)	Jaune - orangé
	H	3.87	3.47 - 3.49			
	N	7.18	7.26			
	U	30.49				
$\text{UO}_2(\text{L-6-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (808.63g)	C	41.59	38.75 – 38.62	a -6.00 b- 5.99	325	Brun- orangé
	H	4.24	3.62 - 3.62			
	N	6.93	6.45 - 6.45			
	U	29.44				
$\text{UO}_2(\text{L-7-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (792.03g)	C	42.34	44.43 - 44.18	a-6.22 b- 6.37	-	Crème – jaune
	H	4.41	4.02 - 4.15			
	N	6.81	6.98 - 7.13			
	U	28.93				
$\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (806.65g)	C	43.07	38.39 - 38.41	a- 6.43 b- 6.69	305	Orangé
	H	4.58	3.67 - 3.69			
	N	6.70	5.74			
	U	28.45				
$\text{UO}_2(\text{L-9-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (852.71g)	C	43.66	43.94 - 44.05	a- 6.65 b- 6.60	298	Jaune- ocre
	H	4.96	4.16 - 4.17			
	N	6.57	6.66 - 6.71			
	U	27.91				
$\text{UO}_2(\text{L-10-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (864.74g)	C	44.47	44.51 – 44.60	a- 6.86 b- 6.80	277	Crème
	H	4.89	4.47 – 4.47			
	N	6.48	6.47 – 6.64			
	U	27.53				
$\text{UO}_2(\text{L-12-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (892.79g)	C	45.74	41.25 – 41.14	a- 7.29 b- 7.45	280	Jaune- ocre
	H	5.19	4.47 – 4.33			
	N	6.28	5.53			
	U	26.66				

Tableaux VI.2 : Analyse élémentaire et caractéristiques des complexes: $\text{UO}_2\text{-HL-n-LH}$
avec $n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ et 12

Produit (nT3)	Elément	% Th. a	% Exp. b	C / N	T _f °C	Couleur
$\text{UO}_2(\text{L-4-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (780.57 g)	C	40.01	40.60	a- 5.57 b- 5.81	330	Crème - marron
	H	3.87	3.55			
	N	7.18	7.10			
	U	30.49	29.03			
$\text{UO}_2(\text{L-6-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (808.63 g)	C	41.59	37.10	a - 6.02 b- 6.26	-	Marron- orange
	H	4.24	3.61			
	N	6.93	5.93			
	U	29.44	31.92			
$\text{UO}_2(\text{L-7-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (792.03 g)	C	42.34	39.20	a- 6.22 b- 6.24	-	Crème - orangé
	H	4.41	3.69			
	N	6.81	5.99			
	U	28.93	31.06			
$\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (806.65 g)	C	43.07	37.87	a- 6.43 b- 6.55	305	Orangé
	H	4.58	3.54			
	N	6.70	5.78			
	U	28.45	33.53			
$\text{UO}_2(\text{L-9-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (852.71 g)	C	43.66	38.00	a- 6.65 b- 6.30	298	Jaune- ocre
	H	4.96	3.45			
	N	6.57	5.99			
	U	27.91	33.73			
$\text{UO}_2(\text{L-10-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (864.74 g)	C	44.45	37.41	a- 6.86 b- 6.87	277	Crème- jaune
	H	4.90	3.80			
	N	6.48	5.44			
	U	27.53	35.18			
$\text{UO}_2(\text{L-12-L})(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_9 \text{ U}$ (892.79 g)	C	45.74	35.20	a- 7.29 b- 7.19	280	Jaune- ocre
	H	5.19	3.81			
	N	6.28	4.89			
	U	26.66	37.23			

VI.4. Résultats

Les produits de la première série, (1), sont ceux qui se rapprochent le plus des dosages attendus pour $\text{UO}_2(\text{L-n-L})(\text{H}_2\text{O})_x$ ou $\text{UO}_2(\text{L-n-LH})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x$ avec $x = 2$ ou 3 . Il y a manifestement de nombreuses possibilités pour contaminer les produits.

La discordance des résultats des dosages, effectués sur les produits obtenus par la première méthode et portant référence (1) et les produits obtenus par la seconde méthode et portant référence (nT3), semble imputable à l'échantillon soumis à l'analyse.

Quand les dosages ne coïncident pas, il existe toujours un défaut de C ou de N, mais les % en C et N ainsi que leur rapport sont très corrects dans la plupart des cas. Par contre, si les produits sont jugés mouillés, (cas du composé $\text{UO}_2(\text{L-7-L})(\text{H}_2\text{O})_5$), il y a un défaut de C et de N, le rapport C / N reste à peu près correct. La formulation la plus proche de celle attendue est $\text{UO}_2(\text{L-n-LH})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x$.

Lorsque la température de fusion est atteinte, le changement de 'forme' se manifeste par l'apparition d'une masse noire homogène qui se transforme en un liquide sous forme de gouttes noires homogènes.

Conclusion

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Le travail présenté dans cette première partie a concerné, en premier lieu, l'extraction de l'ion UO_2^{2+} à partir du milieu aqueux perchlorate de force ionique $I = 1\text{M}$, par HL-8-LH et ses mélanges synergiques avec le TOPO, dans le chloroforme à 25°C .

Dans un deuxième temps, l'extraction de l'ion UO_2^{2+} par HL-4-LH dans les mêmes conditions expérimentales que lors de l'extraction de l'ion UO_2^{2+} par HL-8-LH, a été effectuée. L'influence du diluant, a été étudiée.

Le travail en milieu perchlorate, milieu non complexant, montre que les extractions de UO_2^{2+} (un acide dur de Lewis) par HL-4-LH et HL-8-LH sont d'un niveau comparable. Les espèces extraites sont :

$\text{UO}_2(\text{L-8-L})$, $\text{UO}_2(\text{L-8-LH})_2$, $[\text{UO}_2(\text{L-8-L})]_2$, $\text{UO}_2(\text{L-4-L})$, $\text{UO}_2(\text{L-4-LH})_2$, $[\text{UO}_2(\text{L-4-L})]_2$ en plus des espèces hypothétiques $\text{UO}_2(\text{L-4-L})(\text{HL-4-LH})$, $\text{UO}_2(\text{L-4-L})(\text{L-4-LH})$ et $\text{UO}_2(\text{L-8-L})(\text{HL-8-LH})$.

Les constantes d'extraction K_{ex} des différents systèmes ont été déterminées et utilisées pour expliquer les divers mécanismes d'extraction. Les facteurs influençant la sélectivité et la détermination de la concentration des ions métalliques à exploiter à des fins analytiques, ont été examinés.

Lors de l'extraction de l'uranium par HL-4-LH, à partir du milieu aqueux perchlorate 1M , dans le chloroforme à 25°C , la formation d'une émulsion stable « eau-dans –huile » est observée. Lorsque le 1,2-dichloroéthane ou le toluène sont pris comme diluant, l'émulsion est toujours présente et les courbes d'extraction se trouvent modifiées dans le cas du 1,2-dichloroéthane.

Expérimentalement le 1,2-dichloroéthane et le toluène se sont avérés de diluants médiocres par rapport au chloroforme.

L'ajout au système d'extraction d'un composé polaire tel que le 1-octanol provoque la clarification de la phase aqueuse émulsionnée et améliore la cinétique d'extraction. L'extraction de l'uranium s'opère alors à des pH plus élevés. En effet pour l'espaceur court HL-4-LH, la gamme de pH et celle de la concentration où l'extraction de l'uranium n'est pas envahie par la formation d'une troisième phase, entraînent l'auto-synergie avec HL-n-LH, ce qui est en bon accord avec les phénomènes de synergie (TBP, TOPO et TPPO) observés dans des études antérieures [44, 62, 64, 93].

Pour ce qui est des applications, elles sont très différentes du phénomène de "pré-concentration" et de celles à des fins analytiques dans la gestion de déchets nucléaires à cause du type d'extractants prometteur [93] et de la toxicité du solvant.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

1. D. D. Ensor, D. C. Glasgow, B. F. Smith, G. D. Jarvinen and M. M. Jones, *Sep. Sci. Technol.*, 25(13-15), 1629-1639(1990)
2. X. Dong, F. Liu and Y. Zao, *Acta. Chim. Sin.*, 41(9), 848-852 (1983)
3. J. Du, *Chin. J. Nucl. Radiochem.*, 7 (3), 182-185(1985)
4. Y. Chen, X. Shi, J. J. Mao, H. Du, Y. Wang and F. Liu, *Chin. J. Nucl. Radiochem.*, 14 (4), 215-219(1992)
5. J. Du, *Chin. J. Nucl. Radiochem.*, 8(29), 182-185(1984)
6. J. J. Mao, J. Weijie, X. Shao and Y. Chen, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 147(2), 287-295 (1991)
7. H. A. Heyn and Y. D. Soman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 287-295 (1964)
8. J. Du, *Chin. J. Nucl. Radiochem.*, 13(2), 115-118(1991)
9. S. Liu, T. Zhang, Y. Huang, Y. Tian and W. Song, *Chin. J. Nucl. Radiochem.*, 9(1), 49-54(1987)
10. B. A. Uzoukwu, K. Gloe and H. Duddeck, *Solv. Extract. Exch.*, 16(3), 751-774(1998)
11. B. A. Uzoukwu and K. Gloe, *Radiochim. Acta.* 81, 33-37(1998)
12. B. A. Uzoukwu and K. Gloe, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 30(3), 433-443(2000)
13. M. Boufatit, G. J. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette, F. Rastegar and M. J. F. Leroy, 2nd Congress of Algerian Society of Chemistry (S.A.C.), April 1993, Zeralda, Alger
14. B. A. Guiguemde, D. Diuantouba, G. J. Lakkis, J. P. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette, *Analisis*, 24, 324-327 (1996)
15. S. Miyazaki, H. Mukai, S. Umetani, S. Kihara and M. Matsui, *Anal. Chim. Acta.*, 259, 25-32 (1992)
16. G. Meinrath, *Radiochimica Acta.*, 77(4), 221-234 (1997)
17. Y. Marcus et A. S. Kertes, *Ion exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley Int., N. Y. (1969)
18. C. Madic, *Aspect Chimique des Cycles des Combustibles Nucléaires*, Paris (1987)
19. R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 6 ed., Chap. 15, Mc Graw Hill Book Company, N. Y. (1984)

20. C. F. Baes, Jr., Nucl. Sci. Eng., 16(4), 405-412 (1963)
21. A. Bathellier et C. Madic, Bist CEA n°184, 3(1973)
22. J. G. Cuninghame, P. Scargill and H. H. Willis, Brit. Rept. AERE / C / M, 215 (1954)
23. C. A. Blakes, C. F. Baes, K. B. Brown, C. F. Coleman and J. C. White, Proc. Intern. Conf. Peacefull uses Atomic Energy, 28, 289 (1958)
24. T. V. Healy, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1025 (1968)
25. T. V. Healy, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 499 (1969)
26. C. H. Ke and N. C. Li, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2255 (1966)
27. E. F. Kassierer and A. S. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3209 (1972)
28. M. Taube and S. Siekierski, Nucléonika, 6(7-8), 489-501(1961)
29. H. Irving and D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 158-170 (1960)
30. C. Madic, Propriétés Thermodynamiques et Cinétiques des Actinides en solution, Paris (1987)
31. K. V. Chetty, P. M. Mapapa Swaruprajendra and S. K. Patil, J. Radioanal. Nucl. Chem., 121(1), 165 (1988)
32. Y. Xia, B. R. Bao and J. F. Yang, J. Radioanal. Nucl. Chem., 125(1), 165 (1988)
33. Q. Hensheng and B. Borong, Chem. Abstr., 107, 1221133u (1987)
34. T. V. Healy, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 328 (1961)
35. K. Akiba, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3323 (1973)
36. D. H. Liem and O. Sinegribova, Acta. Chem. Scand., 25, 301(1971)
37. B. S. Jensen, Acta. Chem. Scand., 13, 1668 (1959)
38. B. S. Jensen, Acta. Chem. Scand., 13, 1890 (1959)
39. A. Tayeb, G. J. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette and M. J. F. Leroy, Solv. Extract. Ion Exch., 8, 1(1990)
40. O. Navratil, Proc. ISEC, Lyon, 13, 2585 (1974)
41. O. Navratil, Radiokhimiya, 19 (5), 626 (1977)
42. O. Navratil, Chem. Commun., 36, 3549 (1971)
43. Sigit, G. J. Goetz-Grandmont and J. P. Brunette, Monatshefte fur Chemie, 123, 373 –381 (1992)
44. M. S. Subramanian, A. K. Sabnis and M. S. Nagar, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (8), 1067-1076 (1983)

45. S. A. Pai and M. S. Subramanian, *J. Radioanal. Nucl. chem.*, 89(2), 423-433 (1985)
46. D. D. Ensor and M. Nicks, *Solv. Ext. Ion Exch.*, 6(4), 621-629 (1988)
47. B. A. Uzoukwu, K. Gloe and H. Duddeck, *Radiochim. Acta.* 83, 69-74 (1998)
48. S. Miyazaki, H. Mukai, S. Umetani, S. Kihara and M. Matsui, *Inorg. Chim.*, 28(15), 3014-3017 (1989)
49. S. Miyazaki, H. Mukai, S. Umetani, S. Kihara and M. Matsui, *Anal. Chim. Acta.*, 249, 525-532 (1991)
50. W. Lu, X. Dong, X. Reng and Zh. Ma, *Chin. J. Nucl. Radiochem.*, 8 (6), 92-94 (1991)
51. J. Liu, R. Yang and X. Wang, *Chin. J. Nucl. Radiochem.*, 8 (4), 21-24 (1991)
52. O. Navratil and A. Malach, *Col. Czechoslov. Chem. Commun.* 43, 2890 (1978)
53. M. Boufatit, H. Ait-Amar and W. R. McWhinnie, *Chemical Engineering and Processing*, 42, 743-749 (2003)
54. S. Umetani, M. Matsui, J. Toei and T. Shigematsu, *Anal. Chim. Acta.*, 113, 315 (1980)
55. G. Gran, *Acta. Chem. Scand.* 4, 559-577 (1950)
56. G. Gran et B. Althin, *Acta. Chem. Scand.* 4, 967 (1950)
57. G. Gran, *Analyst*, 77, 661-671(1952)
58. B. A. Diantouba, Thèse de Doctorat, Strasbourg (1988)
59. J. P. Metabanzoulou, Thèse de Doctorat, Strasbourg (1988)
60. D. Dyrssen, *Svensk. Kem. Tridskr.* 64, 213 (1952)
61. E. C. Okafor and B. A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21(5), 825- 844 (1991)
62. A. Tayeb, B. Diantouba, H. H. Tsien, G. J. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette and M. J. F. Leroy, *Proceedings of ISEC'86, Munich, RFA*, 2, 481-485 (1986)
63. S. Liu, T. Zhang, Y. Huang, Y. Tian and W. Song, *Chin. J. Nucl. Radiochem.*, 9 (1), 49-54 (1987)
64. K. Sasayama, S. Umetani and M. Matsui, *Anal. Chim. Acta.*, 149, 235-258 (1983)
65. S. K. Mundra, S. A. Pai and M. S. Subramanian, *Lanthanide and Actinide Research*. 2, 323-335 (1988)
66. M. S. Nagar, P. B. Ruikar and M. S. Subramanian, *Polyhedron*, 6 (10), 1913-1917 (1987)

67. P. Kholkin, K. S. Mühl, K. Luboshnikova, L. M. Gloe, Gindi and N. V. Feduk, *Izv. Sib. Otdel. AN SSSR, Ser. Khim. Nauk.*, 1(2), 23-36 (1981)
68. C. Ruch, F. Rastegar, R. Heinburger, E. A. Maier and M. J. F. Leroy, *Anal. Chem.*, 57, 1691-1694 (1985)
69. F. Rastegar, E. A. Maier, R. Heimburger, C. Christophe, C. Ruch and M. J. F. Leroy, *Clin. Chem.*, 30, 1300-1303 (1984)
70. F. Rastegar, C. Ruch, E. A. Maier, R. Heimburger, B. Salami and M. J. F. Leroy, *Analisis*, 16(1), 44-51 (1988)
71. Y. Yamashoji, T. Matsushita and T. Shono, *Anal. Sci.* 4(1), 43 (1988)
72. J. Du, *Chin. J. Nucl. Radiochem.*, 13(2), 115-118 (1984)
73. M. Konstantinova and S. Mareva, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk.*, 30(9), 1289-1291 (1977)
74. V. V. Rublev, *Zh. Anal. Khim.*, 38(5), 922-930 (1983)
75. T. Cecconie and H. Freiser, *Anal. Chem.*, 62, 622-625 (1990)
76. W. A. Rickelton, *Solv. Ext. Ion Exch.*, 6(6), 1137-1142 (1988)
77. B. Kanellakopulos and V. Neck, *Radiochim. Acta.* 48, 159-163 (1989)
78. J. Kennedy, F. A. Bufford and P. G. Sommes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, 114 (1960)
79. D. Dyrssen and D. H. Liem, *Acta. Chem. Scand.*, 18, 224 (1964)
80. D. Dyrssen and D. H. Liem, *Acta. Chem. Scand.*, 14, 1091(1960)
81. C. F. Baes Jr., *J. Phys. Chem.*, 66, 1629 (1961)
82. T. V. Healy, *Nucl. Sci. Eng.*, 16, 413 (1963)
83. T. V. Healy, *Solvent Research*, Wiley- Interscience, London (1969), p.257
84. Sigit, Thèse de Doctorat, Strasbourg (1990)
85. B. A. Diantouba, I. Guiguemde, A. Tayeb, G. J. Goetz-Grandmont and J. P. Brunette, *Solv. Ext. Ion Exch.*, 12, 325 (1994)
86. C. J. Pedersen, *J. Am.Chem. Soc.*, 89, 7017 (1967)
87. J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 440 (1971)
88. J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *J. Am.Chem. Soc.*, 97, 6700 (1975)
89. B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, 34, 2885 (1969)
90. S. Ahrland, J. O. Liljenzin and J. Rydberg, *Comprehensive Inorganic Chemistry, Actinides, Vol.5*, Pergamon Press, New York, 1973, p.465
91. L. Cattalini, U. Croatto, S. Degetto and E. Tondello, *Inorg. Chim. Acta.*, 5, 19 (1971)

92. A. Peterson, Acta. Chem. Scand., 15, 101 (1961)
93. D. D. Pant et H. D. Bist, Indian J. Pure Appl. Phys., 2, 223 (1964)
94. J. L. Woodhead, A.M. Deane, A. C. Faose and J. M. Fletcher, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2175 (1966)

Deuxième partie

Extraction liquide - solide : Application à l'adsorption spécifique de polluants organiques sur une argile modifiée

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De nombreux travaux [1-9] mettent en évidence l'intérêt d'utiliser les argiles naturelles ou traitées, par des processus chimiques ou physiques, comme adsorbants pour éliminer les polluants contenus dans les eaux de rejets industriels.

Les matériaux argileux, comme la kaolinite et la montmorillonite, sont les plus étudiés en raison de leurs propriétés résultant de la taille colloïdale des couches et la tendance à être électriquement chargés.

Certaines études [10-19] ont montré que les ions alkylammonium volumineux, substitués aux cations inorganiques de la montmorillonite, convertissaient cette argile naturelle hydrophilique en une forme organophile. De nombreuses molécules organiques contenant des groupes fonctionnels polaires (les alkylamines à chaînes longues) peuvent être intercalées dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite, entraînant ainsi un gonflement.

Weiss et al. [20, 21] ont classé les réactions d'intercalation des composés organiques dans des argiles minérales de type kaolinite comme suit:

- composés formant de fortes liaisons hydrogènes avec les couches de silicates argileux. C'est le cas des molécules ayant des sites accepteur et donneur comme le formamide (OCHNH_2), par exemple.
- composés donnant de fortes interactions de type "dipôle" avec les couches silicatées, comme le diméthyl sulfoxyde (DMSO), par exemple.

La structure de la montmorillonite intercalée avec l'Octadécylammonium (ODA), le Cetyltriméthylammonium (CTA) et le Cetylpyridinium (CT) a été examinée en utilisant la diffraction de rayon X de poudre (DRX) par Pospisil et al. [22, 23], et ont montré que l'interaction adsorbant-adsorbat est de type électrostatique.

Les forces spécifiques intervenant au cours de l'adsorption sont attribuées essentiellement aux fonctions acides de surface [24-27].

Plusieurs autres facteurs comme la densité de charge des couches, le degré d'échange, la longueur de la chaîne, l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat et adsorbant-adsorbant, l'adsorption de l'eau, ont une influence sur les mécanismes d'adsorption, [12, 28-40].

A partir d'investigations basées notamment sur les données de spectroscopie IR et UV-visible, le phénol donne une physisorption, accompagnée de liaisons hydrogènes formées avec les atomes d'oxygène, de la silice de surface et des cations de l'espace interfoliaire.

De nombreux travaux [41-48], portant sur les interactions argiles-acides aminés, et argiles-protéines, font apparaître l'équilibre dynamique existant, dans les sols, entre les formes azotées minérales et organiques. Ces dernières expliquent la fixation des polyacrylamides, qui s'effectuerait par l'intermédiaire de la fonction amide [49]. Ainsi, l'acétamide conduit à deux types de fixation :

- une adsorption intense et irréversible correspondant à la formation d'une monocouche chimisorbée, par protonation des molécules d'amide sur les surfaces latérales des cristallites argileux. Les protons superficiels sont engendrés par la dissociation des molécules d'eau au contact des cations échangeables du minéral.
- une adsorption plus importante de molécules faiblement retenues, facilement éliminables par chauffage modéré (60°C). Il s'agit d'une physisorption s'effectuant par formation de liaisons hydrogènes.

Les phénols et les chlorophénols, représentatifs d'une classe très importante de polluants, et leurs composés dérivés qui sont déversés sous différentes formes dans l'environnement, constituent des molécules intéressantes au plan des études [50-57].

Les résultats de ces études ont montré une bonne adsorption de tous les chlorophénols quand la montmorillonite était échangée avec le HDTMA (Hexadécyltriméthyl-ammonium) et le TMPA (Triméthylphénylammonium). Cependant, l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol n'était pas significative quand l'échange était effectué avec le HDTMA (HDTMA-mont) et le TMPA (TMPA –mont).

Le mécanisme d'adsorption du 2,4-dichlorophénol sur Ca-montmorillonite en fonction du pH, étudié par Backhaus et al. [54], a montré que l'augmentation du pH réduisait l'adsorption du 2,4-dichlorophénol, par suite des répulsions de Coulomb et des effets de solubilité.

L'aniline et ses dérivés ont fait l'objet de nombreuses études [58-61]. Ces produits intermédiaires, formés au cours de la dégradation des pesticides tels que les phénylcarbammates, sont potentiellement toxiques.

L'adsorption de l'aniline sur les couches de silicates argileux et sur un sol organique, augmente lorsque le pH diminue, notamment lorsque les argiles sont saturées de calcium. La température, a également, un effet sur l'adsorption de ce type de polluants [59].

L'étude de l'adsorption des composés BTEX (benzène, toluène, ethylbenzène, xylène) sur des argiles échangées avec l'hexadécyltriméthylammonium ou des cations aromatiques organiques [13, 62], a montré qu'une combinaison appropriée d'argile et du cation organique peut optimiser l'adsorption du contaminant par l'organo-argile. Les réarrangements dans les groupes alkyl peuvent faciliter l'adsorption selon un mécanisme analogue à la solvation.

Dans ce cadre, de nombreux travaux ont concerné l'argile Algérienne :

- Abdelouahab et al. [63] se sont intéressés aux caractéristiques structurales de la bentonite de Maghnia (Nord Ouest Algérien).
- Hamdi et al. [64] ont étudié l'effet de la morphologie de surface sur l'énergie de surface des fibres minérales naturelles algériennes (diatomite et bentonite).

- Bentouami et al. [65] ont examiné l'élimination du cadmium à partir de solution aqueuse par une bentonite échangée avec l'hydroxy-8-quinoléine.
- Boufatit et al. [66-68] ont mené des travaux sur la modification de la bentonite par échange cationique et leur utilisation dans l'adsorption de polluants comme les phénols, les chlorophénols, l'aniline et ses dérivés.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption des composés organiques échangés sur une montmorillonite à partir de solutions aqueuses. Nous étudions, particulièrement, les modifications de l'argile, qui sont induites par un traitement acide, suivi d'un phénomène d'échange par déplacement des ions Na^+ , en vue de déterminer l'effet de ces modifications sur l'adsorption des composés organiques, qu'ils soient ionisés ou non.

Ensuite, les chlorophénols et les amines aromatiques constituent l'axe central de cette étude à cause de leur très haute toxicité car ils proviennent de "la dégradation" d'un certain nombre de pesticides comme le nitrofen et l'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique.

Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de Na^+ -montmorillonite intercalée avec des cations alkylammonium à chaînes courte, moyenne et longue grâce aux réactions de déplacement, et aux complexes de métaux de transition avec des ligands contenant des atomes mixtes donneurs comme l'oxygène (O) et l'azote (N).

L'intercalation de la montmorillonite saturée au sodium avec des complexes du Fe(II) et leur interaction dans l'adsorption du phénol, des chlorophénols et des amines aromatiques choisies, a donné lieu à des résultats très concluants.

Leur utilisation comme adsorbants de polluants organiques pourrait constituer une méthode de choix dans l'élimination de contaminants contenus dans les eaux usées.

CHAPITRE I

PRESENTATION DES ARGILES

PRESENTATION DES ARGILES

I.1. Caractéristiques principales

I.1.1. Définitions

Dans les sciences du sol, le terme “argile” ou “fraction argileuse” désigne une classe texturale de minéraux représentant des particules sphériques d’un diamètre équivalent (diamètre de Stokes) $< 2 \mu\text{m}$. Cependant, la “fraction argileuse” du sol comprend d’autres minéraux tels que le quartz dont la taille des particules est également $< 2 \mu\text{m}$ [69, 70].

Les argiles sont issues de l’altération des roches par hydrolyse de minéraux silicatés. Les minéraux argileux les plus importants sont les aluminosilicates (des phyllosilicates hydratés) dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) et de couches octaédriques ($[\text{MX}_6]^{n-}$, $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ et/ou Mg^{2+} ; $\text{X} = \text{O}^{2-}$ et/ou OH^-). Les tétraèdres sont liés par leurs sommets et les octaèdres le long de leurs arêtes à des atomes d’oxygène communs, comme le montre la figure I.1.

Ainsi, les minéraux argileux sont constitués de silicium, d’aluminium, d’oxygène et d’ions hydroxyles OH^- , organisés en couches de deux types selon que les oxygènes ou les hydroxyles sont associés en tétraèdre ou en octaèdres. Les couches de tétraèdres sont dominées par Si^{4+} et O^{2-} . Celles d’octaèdres sont dominées soit par Al^{3+} (2 atomes occupent les 6 sites des sommets de l’octaèdre) et OH^- , soit par Mg^{2+} (3 atomes de magnésium sont nécessaires à l’équilibre des charges des octaèdres).

Les couches d’octaèdres et de tétraèdres s’associent selon des plans par mise en commun d’oxygène et d’ OH^- , d’où la structure en feuillets séparés par des espaces interfoliaires.

I.1.2. Structure et classification

Les argiles minérales sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure en feuillets, d'où leur nom de phyllites [69-72]. Chaque cristal ou phyllite est composé de quelques centaines de feuillets empilés qui se mesurent en nanomètres. C'est la structure du feuillet élémentaire qui caractérise l'espèce minérale.

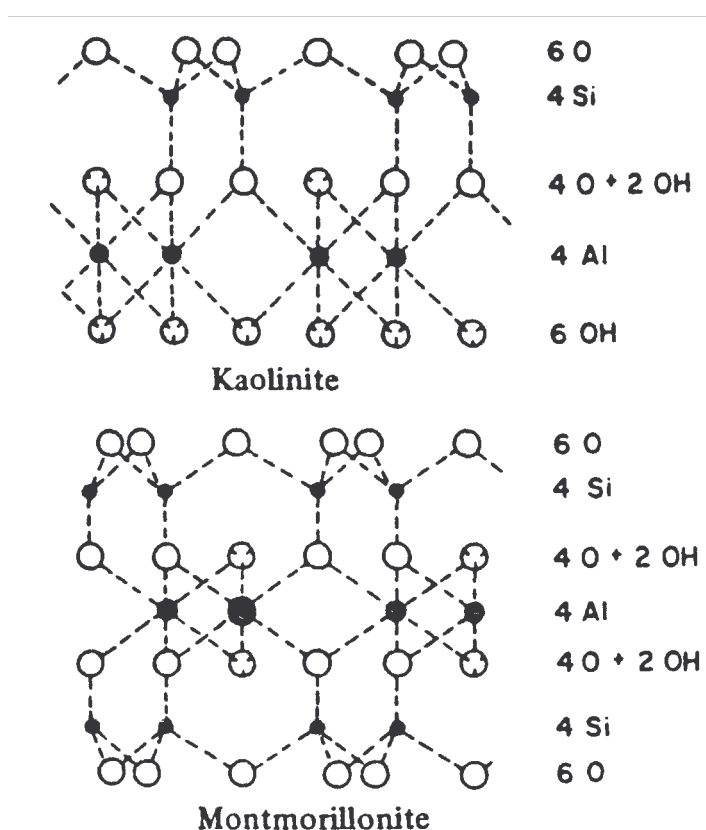


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure des aluminosilicates, [71].

Les feuillets argileux sont constitués par l'empilement de couches de cavités tétraédriques (superposition d'une couche hexagonale avec une couche hexagonale compacte) et octaédriques (superposition de deux couches hexagonales compactes).

On distingue trois types de feuillets :

- **Feuillet T.O** ou type 1/1 (à 7 Å): c'est le feuillet le plus simple. Il est formé par l'association de deux couches, une couche d'octaèdres (d'alumine) attachée à une couche de tétraèdres (de silice) par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Ce sont des argiles à équidistance interfeuillets de 7 Å. C'est le feuillet de la kaolinite.

La kaolinite idéale, bien cristallisée, a pour formule générale (pour la demi-maille) $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ [69]. Elle se présente sous forme de lamelles hexagonales constituées par l'empilement de feuillets élémentaires. La cohésion entre deux feuillets adjacents est assurée par des liaisons hydrogènes établies entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique appartenant au feuillet adjacent. Cette liaison relativement énergique expliquerait la forte cohésion des empilements.

- **Feuillet T.O.T** ou type 2/1 (à 10 Å): constitué d'un feuillet à trois couches. Deux couches de tétraèdres entourent une couche d'octaèdres. De ce type relèvent les argiles micacées comme les illites (épaisseur constante de 10 Å), les vermiculites (épaisseur variable de 10 à 15 Å) et les argiles gonflantes que sont les smectites-montmorillonites dont l'épaisseur peut atteindre 20 Å par hydratation.

Les smectites-montmorillonites apparaissent en général comme des groupes de lamelles très fines, de petites dimensions, à contours irréguliers. La formule générale (pour la demi-maille) est : $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{Al}_{2-x} \text{R}_x^{2+}) (\text{OH})_2 \text{CE}_x \text{nH}_2\text{O}]$, [69]. R^{2+} est constitué par le magnésium dans les montmorillonites type, minéral dont la localité originelle est Montmorillon, dans la Vienne, France.

Le terme qui en dérive constitue un des minéraux qui comportent le plus de synonymes, étant donné les divers aspects qu'elle présente à la suite de remplacements mineurs de cations structuraux. Par exemple :

- bentonite est un terme commercial.
- smectite est un terme général qui englobe toutes les phyllites à 14 Å, susceptibles de présenter un gonflement intrastructural.

Les bentonites sont des argiles essentiellement composées de minéraux du groupe des smectites (montmorillonite, beidellite, saponite, etc) à teneur variable en sodium, aluminium, fer et magnésium. Elles sont souvent mélangées, dans les gisements, à d'autres types d'argiles et, en particulier, aux argiles à halloysite. Leurs propriétés particulières : viscosité, plasticité, retrait-gonflement, pouvoir liant, découlent de leur structure cristalline en feuillets: feuillets à trois couches, d'une épaisseur de 14Å, valeur qui dépend de la teneur en eau.

On transforme souvent les bentonites sodiques artificielles par ajout de carbonate de sodium, qui ont de meilleures caractéristiques. Les bentonites calciques sont utilisées pour le dégraissage de la laine (terre à foulon) et comme absorbants dans les sols et les litières.

Les bentonites sodiques sont utilisées pour leur pouvoir liant et leurs propriétés rhéologiques, dans la fabrication des moules de fonderie et comme charge smectites dans les boues de forage et dans les ciments.

- **Feuillet T.O.T.O** ou type 2/1/1 (à 14Å): feuillets à quatre couches. Un quatrième feuillet de type octaédrique (à base de Al ou de Mg suivant le cas), s'ajoute aux trois feuillets (trioctaédriques) du type précédent. Ce sont des argiles à faible capacité d'échange et ne sont pas gonflantes. L'épaisseur des feuillets reste fixe. C'est le feuillet de la chlorite.

La structure minéralogique des argiles est représentée à la figure I.2, et les trois principales familles de minéraux argileux comportant des feuillets à deux ou trois couches sont représentées par leur structure cristallographique schématisée à la figure I.3.

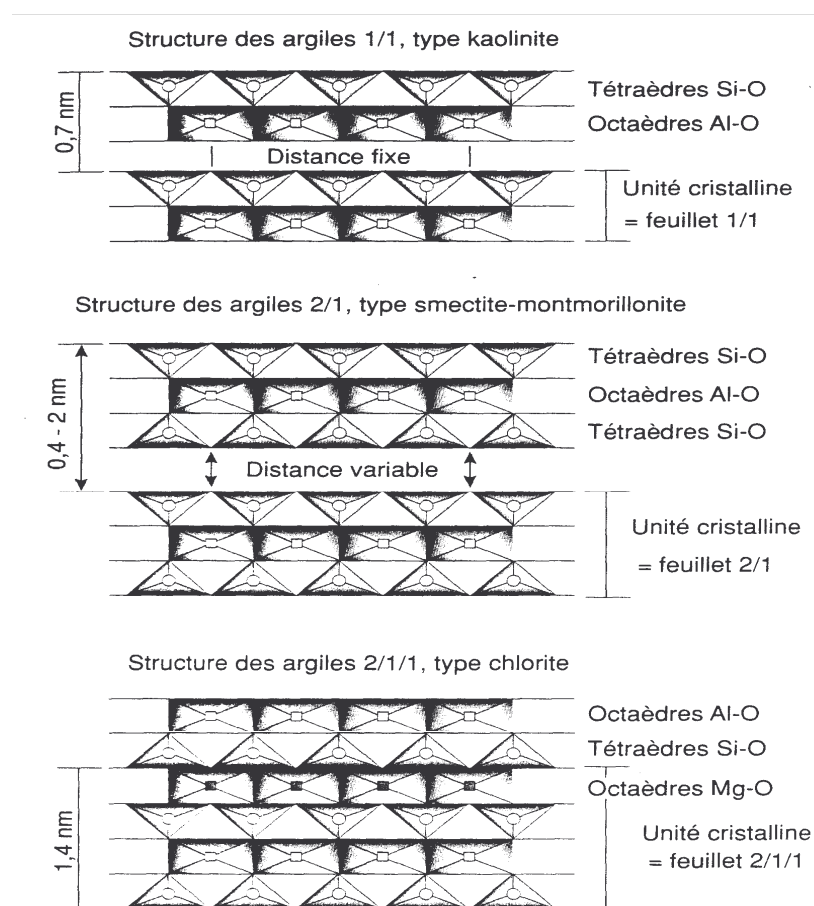


Figure I. 2 : Structure minéralogique des argiles [70]

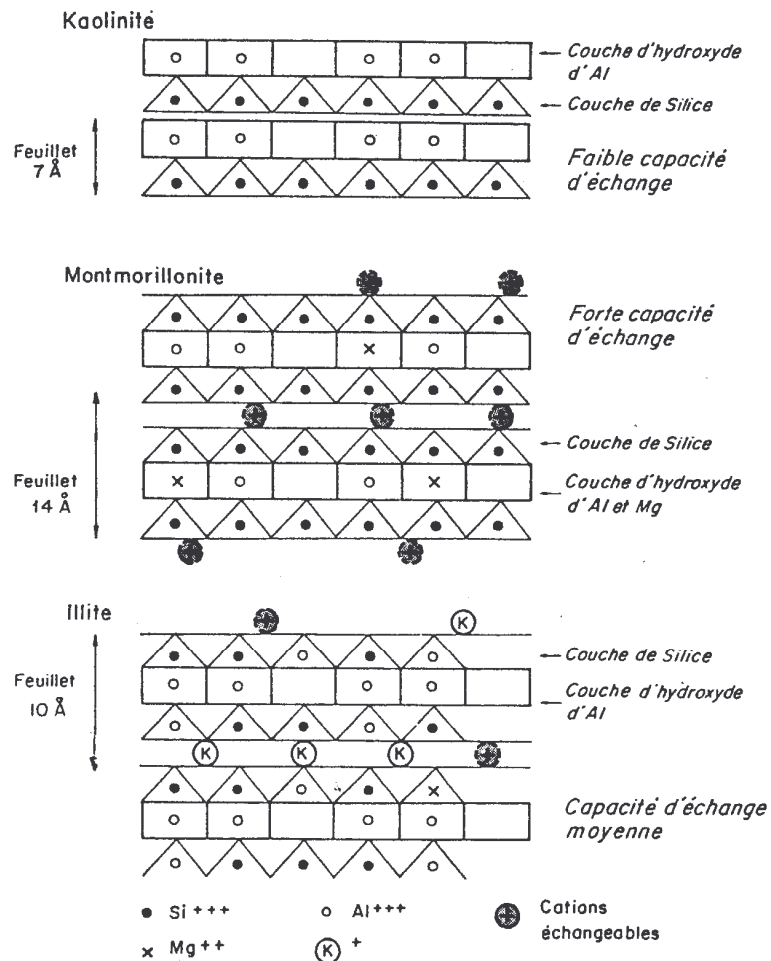


Figure I.3 : Structure cristallographique schématique des trois principaux types d'argile [72]

I.2. Propriétés

I.2.1. Modes de substitution

Le mode de substitutions isomorphiques et surtout le type de cavité dans lequel il intervient, déterminent les propriétés des argiles. La substitution isomorphique de Si^{4+} par Al^{3+} a lieu dans les couches tétraédriques et les substitutions de Al^{3+} par Mg^{2+} dans les couches octaédriques. Il en résulte des charges négatives internes non équilibrées.

Une autre source de charges non équilibrées est la neutralisation incomplète de charges des atomes terminaux aux extrémités des couches. Ces charges sont équilibrées extérieurement par les ions échangeables (des cations pour la plupart): c'est le phénomène d'échange cationique.

Dans la montmorillonite, ces remplacements isomorphiques désordonnés induisent un déséquilibre de charges, qui est compensé par un apport de charges positives sous forme de cations échangeables sur les faces.

Les argiles sont hydrophiles. L'eau pénètre dans les espaces créés dans le réseau et augmente leur volume. Elles sont aussi constituées de phyllosilicates qui « gonflent » sous l'action des polyalcools, c'est ainsi qu'on a mis en évidence aussi le caractère gonflant des chlorites sous l'action du glycol [71, 72].

La montmorillonite, qui est une argile gonflante, est substituée en cavités octaédriques et les distances entre charges sont plus grandes. Les feuillets de montmorillonite sont moins liés: les cations de compensation sont facilement échangeables et, le gonflement du minéral traduit leurs propriétés de solvation par les solvants polaires.

Aussi, la rupture des bords des feuillets fait apparaître des liaisons libres sur le silicium. Ces liaisons libérées fixent des H^+ et OH^- provenant de l'eau d'hydratation et forment des groupes silanols Si-OH ou hydroxyles Al-OH facilement ionisables, comme le montre la figure I.4.

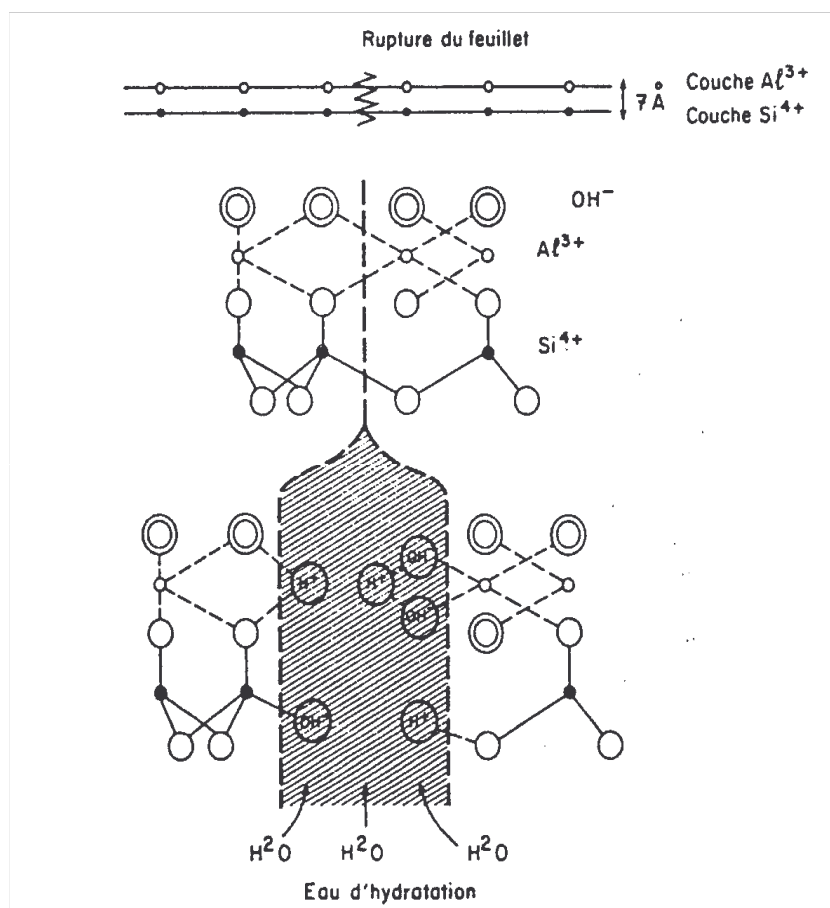


Figure I.4 : Hydratation à la rupture d'un feuillet de Kaolinite [72]

I.2.2. Mécanisme d'apparition des charges

La neutralité et le maintien de la structure sont assurés par des cations de faible dimension qui peuvent se loger dans les cavités situées entre les éléments oxygénés [73, 74].

Très souvent, la neutralité électrique du feuillet n'est pas assurée, en raison des substitutions isomorphiques d'ions de charges différentes (Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+}).

Dans ces conditions, le feuillet est chargé et sa neutralité électrique est due à des ions adsorbés à sa surface, lesquels assurent une liaison plus ou moins forte entre les feuillets successifs. Ces ions peuvent fixer des molécules d'eau qui s'insèrent entre les espaces interfoliaires, comme dans le cas de la montmorillonite.

On distingue trois cas :

- absence totale de substitution : aucune charge ne se développe à la surface des feuillets. C'est le cas de la kaolinite.
- substitutions dans les couches tétraédriques (Si^{4+} par Al^{3+}). Ces substitutions engendrent des charges élevées qui provoquent la fixation des ions non échangeables. C'est le cas des illites.
- substitutions dans les couches octaédriques (Al^{3+} par Mg^{2+}). Elles engendrent des charges moins élevées qui provoquent la fixation des ions échangeables. C'est le cas des smectites et des montmorillonites.

La dispersion d'une argile dans l'eau conduit à une suspension colloïdale. La charge des particules résulte généralement de deux processus :

- imperfections dans la structure cristalline.
- adsorption préférentielle de certains ions à la surface des particules.

Ces deux mécanismes interviennent dans le cas des argiles puisque celles-ci présentent à la fois :

- une substitution isomorphe entraînant au niveau de la structure cristalline une charge négative, indépendante du pH (charge intrinsèque).
- des effets de bords, à l'interruption du réseau cristallin, où certains cations se trouvent incomplètement coordonnés: les bords des particules adsorbent, dans l'eau, des ions H^+ et OH^- pour former des surfaces hydroxylées qui développent une charge électrique dépendant du pH.

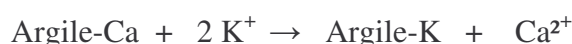
La charge globale dans les conditions naturelles de pH (6-8) est toujours négative, mais cela n'exclue pas l'existence, dans certaines régions des bords, d'une densité superficielle de charge positive. Cette charge est compensée par des ions qui, en présence d'eau, établissent une double couche-électrique à la surface de la particule argileuse. Ces ions sont échangeables.

L'échange est réversible et stoechiométrique. Sa cinétique est contrôlée par les phénomènes de diffusion et les ions n'ont pas tous la même affinité pour la surface. Ainsi, le phénomène d'attraction électrostatique des cations permet de les classer par affinité croissante dans l'ordre des rayons ioniques hydratés décroissants.

I.2.3. Rôle des cations

L'attraction d'un cation par une micelle argileuse chargée négativement croît généralement avec la valence du cation. L'ordre de substitution des cations dans les réactions d'échange est en général le suivant: $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+$ [71].

Les charges négatives du réseau cristallin des argiles n'étant pas totalement compensées par des cations appartenant à ce réseau ; des cations « compensateurs », interchangeables, sont attirés et retenus à la surface des minéraux. L'échange se fait selon le processus suivant, [70, 72] :



L'argile possède des propriétés d'échange que l'on désigne par C.E.C (capacité d'échange de cations). En raison de l'ionisation variable des fonctions organiques. Cette capacité est définie par rapport à un pH (pH = 7, généralement) pouvant varier selon la nature et la proportion des argiles et le taux de matières organiques.

Parmi les cations échangeables, le calcium, le magnésium, le potassium et le sodium sont les moins fortement liés. Ils sont donc plus facilement échangeables, ce qui permet l'extension permanente du feuillet (périodicité de l'empilement proche de 14 Å) et l'adsorption des liquides organiques comme tous les polyalcools, [73].

On définit pour chaque argile :

- la C. E. C., regroupant les cations échangeables interfoliaires et externes ;
- la C.E.A., uniquement causée par des phénomènes de surface et essentiellement par le remplacement d'ions hydroxyle superficiels.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET PRODUITS
UTILISES

MATERIAUX ET PRODUITS UTILISES

II.1. Choix de l'argile, traitement et caractérisation

II. 1.1. Choix de l'argile

Nous disposons d'une bentonite, commercialisée par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux et des Substances utiles (E.N.O.F.). Celle-ci provient de deux importants gisements : Maghnia et Mostaganem. Elle présente l'avantage d'être :

- disponible et constituer un produit de substitution au charbon actif, moins coûteux.
- une argile gonflante.

II. 1.2. Purification de l'argile

La purification de l'argile a pour but de la débarrasser de tous les autres minéraux qui l'accompagnent et de remplacer les cations échangeables, de nature diverse, par des cations tous identiques [75].

Si l'échantillon est suspecté contenir des matières organiques, celui-ci est mis en contact avec l'eau oxygénée concentrée pendant 24 heures. Ce traitement est destiné à éliminer les matières organiques. Il est suivi d'un lavage à l'eau distillée.

Le traitement acide a pour but d'éliminer les sels minéraux pouvant intervenir au cours de l'adsorption. Il doit permettre la solubilisation des carbonates des hydroxydes libres. L'argile lavée à l'acide chlorhydrique (HCl, 0.05M), pendant 24 heures, est filtrée puis séchée à l'air libre et à température ambiante.

Le contact acide est immédiatement suivi d'un lavage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis d'une lixiviation avec une solution de chlorure du cation désiré.

II.1.2.1. Mode opératoire

5 g d'argile sont mélangés, dans un erlenmeyer, à 500 mL d'une solution de HCl 0.05 M. Ce mélange est ensuite agité, pendant 24 heures à une vitesse de 300 tr/min, à l'aide d'un agitateur mécanique de type Edmund Bukler KL2 7000 Tubingen.

Après 2 heures de décantation, le dépôt est séparé, séché puis pesé pour le calcul de l'argile restée dans la suspension, schéma II.1.

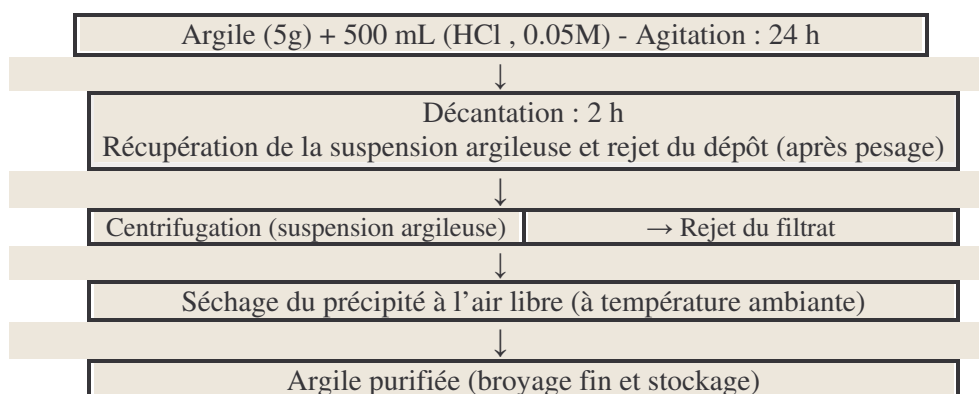


Schéma II.1 : Purification de l'argile

II. 1.3. Traitement de l'argile

Dans notre cas, le traitement a été réalisé de manière à obtenir des argiles saturées en Na^+ et K^+ . Afin de ne pas modifier la structure de l'argile, nous avons utilisé un traitement en milieu neutre qui consiste à transformer l'argile brute en argile sodique et/ou potassique par lixiviations successives avec une solution normale de chlorure de sodium ou de potassium (NaCl / KCl , 1M). L'argile sodique et/ou potassique est ensuite lavée jusqu'à élimination totale du sel en excès, selon le schéma II.2.

II. 1.3.1. Mode opératoire

5 g d'argile purifiée sont mis en contact, dans un erlenmeyer, avec 500 mL d'une solution NaCl / KCl , 1M. Ce mélange est ensuite agité, pendant 24 heures à une vitesse de 300 tr/min, à l'aide d'un agitateur mécanique de type Edmund Bukler KL2 7000 Tubingen. La suspension argileuse obtenue était ensuite transférée dans un 'tube-dialyse', puis soumise à des lavages successifs à l'eau distillée ou di-ionisée jusqu'à élimination totale des chlorures (test au nitrate d'argent négatif : solution de AgNO_3 , 0.1M). Enfin cette argile récupérée est séchée à l'air libre et à température ambiante, puis finement broyée et stockée pour la suite des analyses, schéma II.2 ci-dessous.

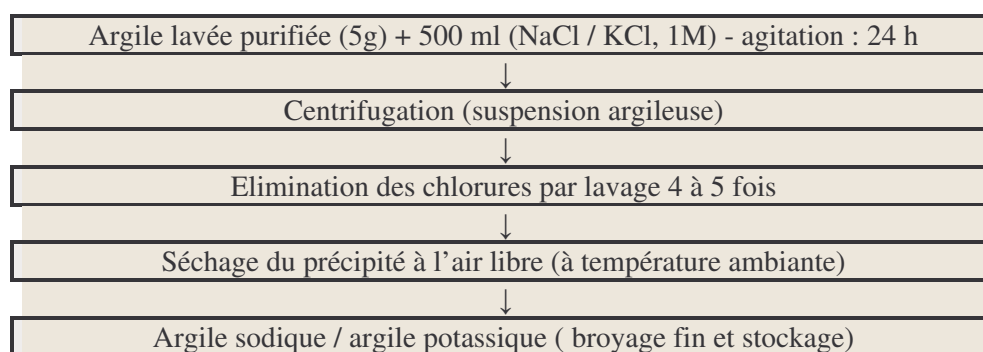


Schéma II.2 : Procédure de traitement de l'argile

II. 1.4. Identification et caractérisation

Les argiles minérales algériennes de type montmorillonite ont été identifiées par des méthodes physico-chimiques traditionnelles: analyse élémentaire, analyse IR, diffraction des rayons X.

II.1.4.1. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire des échantillons bruts de montmorillonite (Roussel, Maghnia) sont résumés dans le tableau II.1. Nous constatons que la composition montre un pourcentage d'alumine (Al_2O_3) de 18.04 -19.02 % et la présence d'une quantité importante de silice (SiO_2) de 54.1– 54.98 %. Ces résultats sont en bon accord avec ceux issus de la littérature [76]. La principale impureté est la calcite contenant 1.05-2.95% de CaO.

II.1.4.2. Diffraction des rayons X (XRD)

Les raies de diffraction, figures II. (1 et 2), ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Philips de type PW 1730 équipé d'une radiation Cu-K α (40 KV, 30 mA). Les diffractogrammes obtenus montrent que les échantillons utilisés confirment les caractéristiques d'une argile de type montmorillonite. Cette argile contient des traces de calcite et des impuretés de quartz et de feldspaths.

Tableau II.1 : Analyse élémentaire des argiles brutes de Roussel, Maghnia, en % pondéral.

Echantillon	Argile, Roussel, Maghnia	Maghnia (*)	Argile, type mont. (**)
- SiO ₂	54.10 - 54.98	55.00	50.04 - 57.49
- Al ₂ O ₃	18.04 - 19.02	24.30	17.15 - 20.27
- TiO ₂	0.14 - 0.16	0.10	0.12 - 0.48
- P ₂ O ₅	< 0.05	0.02	-
- Fe ₂ O ₃	1.98 - 2.94	2.00	0.50 - 5.65
- CaO	1.05 - 2.95	0.98	0.23 - 4.9
- MgO	0.11 - 2.65	3.58	0.23 - 7.2
- MnO	2.49	-	-
- Na ₂ O	0.86 - 2.40	0.70	Tr - 1.32
- SO ₃	0.10	0.10	-
- K ₂ O	1.14 - 1.21	1.06	0.28 - 1.27
- H ₂ O	19.94 - 13.54	12.16	31.45 - 1.42

(*) Résultats de l'analyse chimique de l'argile de même type, Roussel, Maghnia, N.O. Algérien.

(**) Résultats d'analyses chimiques d'une série d'argiles de type montmorillonite d'après [76].

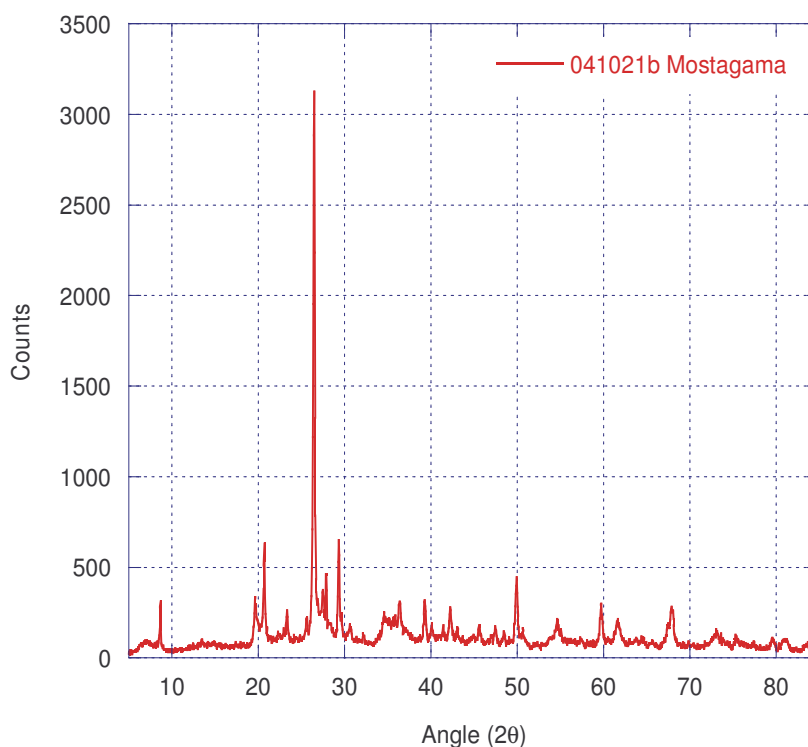


Figure II.1 : Diffractogramme (diffraction de rayons X) de l'argile naturelle montmorillonite (Mostaganem, N. O. Algérien) sans traitement spécifique

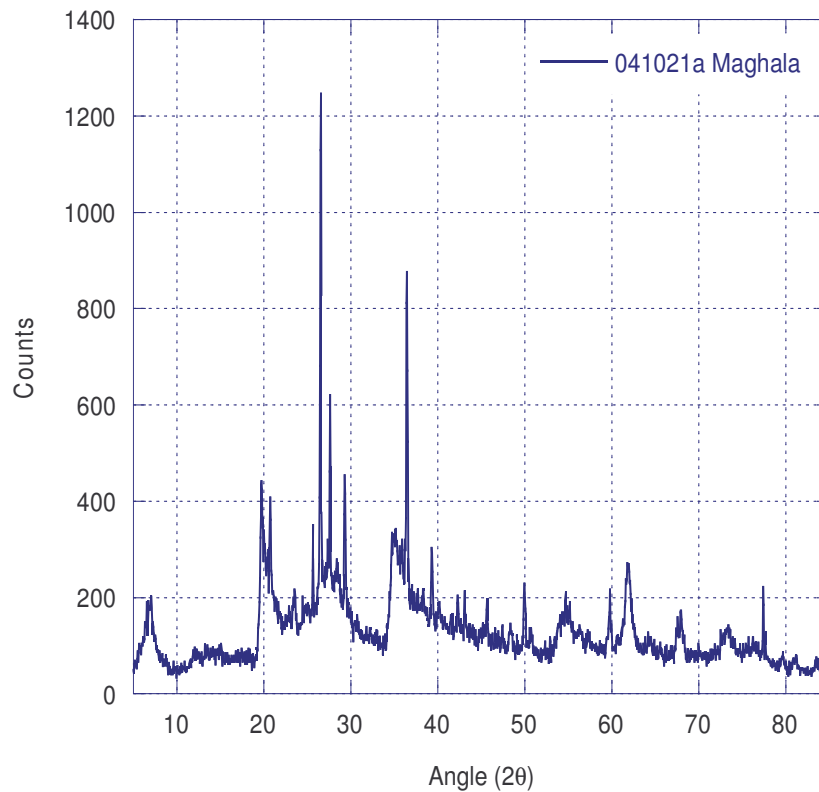


Figure II.2 : Diffractogramme (diffraction de rayons X) de l'argile naturelle montmorillonite (R. Maghnia, N. O. Algérien) sans traitement spécifique

II.1.4.3. Caractéristiques physico-chimiques

Le tableau II.2 (a, b) présente quelques caractéristiques physico-chimiques (surface spécifique, volume et taille des pores, etc) des deux argiles étudiées, dont les figures II. (1-11) sont présentées en annexe II. Ces caractéristiques étaient mesurées à l'aide d'un appareil de type Micromeritics ASAP 2020 equipment, utilisant N_2 comme adsorbent.

Tableau II.2 (a, b) : Caractéristiques physico-chimiques des argiles de R. Maghnia et de Mostaganem

Paramètres (*)	Surface spécifique (m ² / g)	Humidité (%)	Gonflement (%)	Perte au feu (%)	Viscosité (Cp. Min)	pH
Echantillon R, Maghnia	106.7	15	8	7.5	15	7.13

Tableau II. 2a : argile traitée à l'acide

Paramètres (+)	Surface spécifique (m ² /g)	Surface de micropore (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Volume de micropore (cm ³ /g)
Echantillon R, Maghnia	52.0	10.5	42.0	0.08	0.005
Echantillon Mostaghanem	24.0	6.4	18.4	0.05	0.003

Tableau II. 2b : argile non traitée

(*) : Résultats d'analyses effectuées au laboratoire de l'EREM, Boumerdes (Alger).

(+) : Résultats d'analyses obtenues au Laboratory of Heterogenous Catalysis, Grupo de Ingenieria Quimica, Facultad de Ciencias Quimicas, Universidad del Pais Vasco, San Sebastian, Spain.

II.1.4. 4. Transformation de déshydratation

Les figures III (1 et 2) présentent l'évolution des spectres IR des deux échantillons, étudiés, chauffés à différentes températures.

L'observation des spectres IR à différentes températures (25 à 300°C) montre une stabilité de la structure argileuse.

L'objet de cette partie est d'évaluer la perte en eau initialement présente et d'examiner son influence sur le processus d'adsorption. A basse température, jusqu'à (100 – 110°C), la perte de la masse d'eau concerne la fraction d'eau présente dans la structure interne de l'argile. La mauvaise qualité des spectres ne permet pas leur exploitation à des fins analytiques.

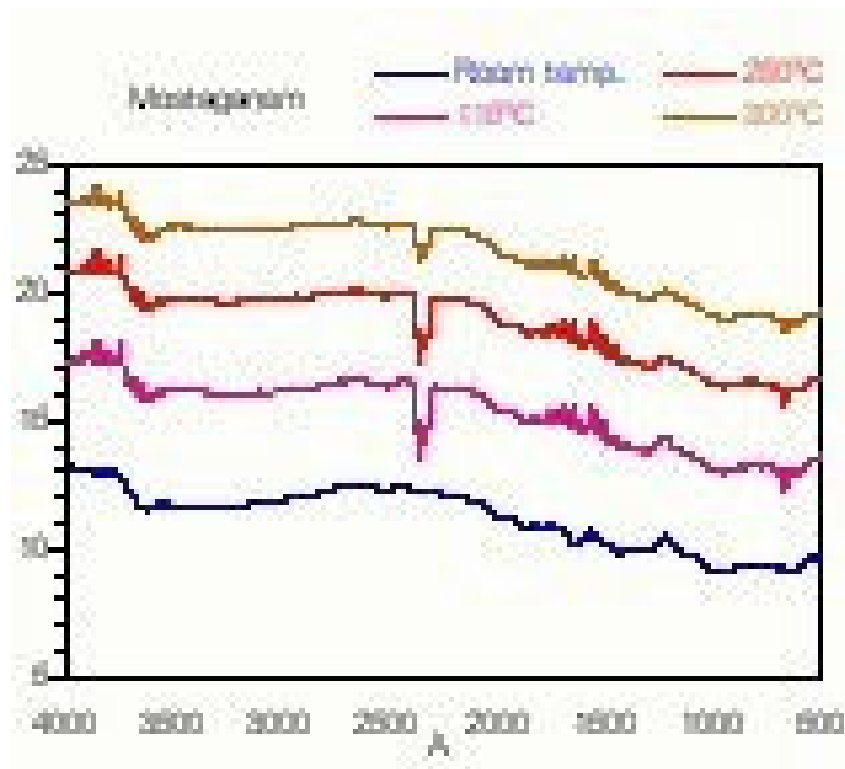


Figure II.3 : Spectres IR de l'argile naturelle montmorillonite de Mostaganem à 25°C puis chauffée à différentes températures.

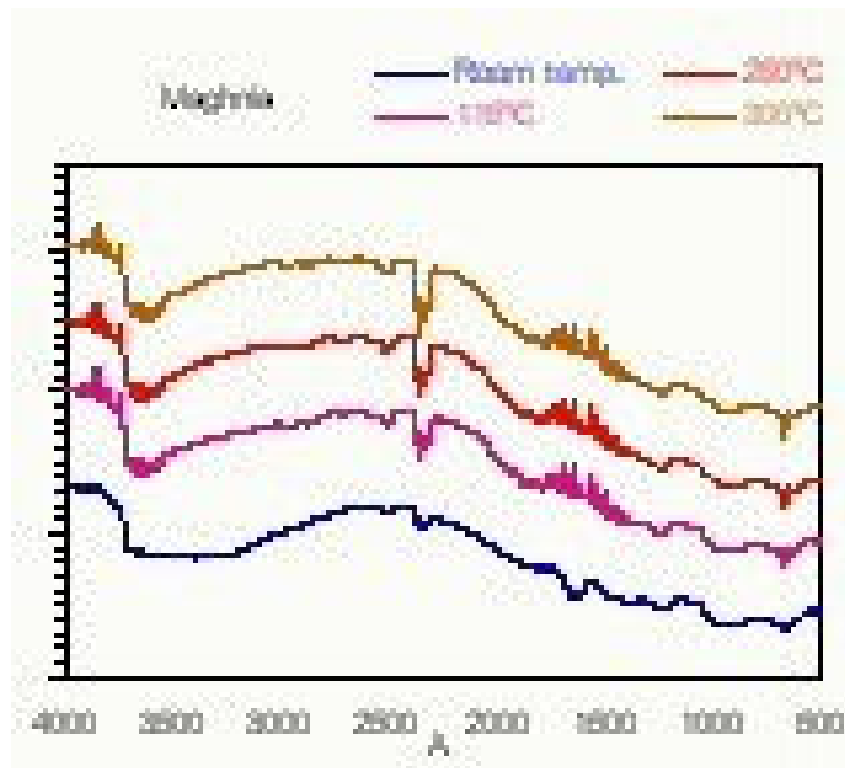


Figure II.4 : Spectres IR de l'argile naturelle montmorillonite de Maghnia à 25 °C puis chauffée à différentes températures.

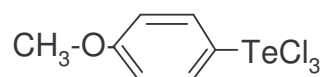
II.2. Produits utilisés : synthèse et caractérisation

II.2.1. Méthode de préparation des complexes métalliques

II.2.1.1. Cas des complexes du tellure

Les complexes di-p-anisyltelluritrichloride ($C_7H_7OTeCl_3$) et bis-p-anisyltelluride ($C_{12}H_{10}Te$) étaient préparés selon les méthodes données dans la littérature [77-82].

II.2.1.1.a. Synthèse du composé di-p-anisyltelluritrichloride noté $RTeCl_3$

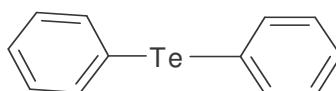


• Mode opératoire

La synthèse du composé $RTeCl_3$ est faite selon le mode opératoire suivant :
2 g du tétrachlorure de tellure (7.4 mmoles) sont ajoutés à une solution de 23.3 mmoles d'anisole (2.4 g dans du chloroforme). Le mélange est mis sous reflux pendant 2 heures et 30 minutes, puis filtré. Le filtrat est concentré par évaporation en donnant un solide jaune-crème qui cristallise dans le benzène.

- Rendement : 14.1 %, P_f : 169- 170°C.
- Trouvé : C : 18.30% , H :1.57% , Cl : 23.56 % , Te : 43.44% .
- Requis : C : 24.64% , H : 2.07% , Cl : 31.21% , Te : 37.39% .

II.2.1.1.b. Synthèse du composé Bis-p-anisyltelluride noté Ph_2Te



• Mode opératoire

La synthèse du composé Ph_2Te est faite selon le mode opératoire suivant :

22.5 mmoles du tétrachlorure de tellure (6.07 g) dans le benzène (120 cm³) sont ajoutés doucement à 90 mmoles d'une solution de bromobenzène (14.16 g) avec un réactif aromatique de Grignard dans 28 cm³ d'éther séché (2.16 g de magnésium couverts avec 28 cm³ d'éther séché). Le mélange est mis sous reflux pendant 3 heures puis filtré. Le filtrat est concentré par évaporation en produisant un liquide jaune-orange jusqu'à solidification. Le résidu, recristallisé dans le benzène, donne un solide jaune.

Rendement : 5.3%, P_f : 169 - 170°C

- Trouvé : C : 50.69 %, H : 3.53 %, Te : 45.78 %.
- Requis : C : 51.14 %, H : 3.58 %, Te : 45.28 %.

II.2.1.1.c. Synthèse du 3, 4, 5-méthoxy benzyldène aniline, noté C₁₆H₁₆O₃NBr

Le composé 3,4,5-méthoxy benzyldène aniline (C₁₆H₁₆O₃NBr) est synthétisé à partir d'un mélange équimolaire d'aniline et du m-bromobenzaldéhyde approprié dans l'éthanol, sous reflux pendant une heure.

• Mode opératoire

La synthèse du composé C₁₆H₁₆O₃NBr est faite selon le mode opératoire suivant : A une solution du 3,4,5-méthoxy benzyldène aniline (1.5 g) dans l'éthanol (20 cm³), on ajoute en versant lentement du 3-bromobenzaldéhyde (1.5 g). Le mélange de la réaction est chauffé sous reflux pendant 1 heure, puis filtré. Le filtrat est concentré par évaporation en produisant un liquide jaune-orangé jusqu'à solidification. Le résidu, recristallisé dans du méthanol, donne un solide crème.

Rendement : 61.73%, P_f : 94 - 95°C.

Trouvé -1: C : 53.07 %, H : 4.34 %, N : 3.97 %.

Trouvé -2: C : 53.61 %, H : 4.79 %, N : 4.05 %.

Requis : C : 54.87 %, H : 4.60 %, N : 4.00 %.

L'analyse élémentaire du C, H, Cl et du Te a été réalisée au niveau des British Laboratories (MEDAC Ltd. Brunel Science Centre, Surrey, UK).

II.2.1.2. Cas des complexes du Fe(II)

Les complexes tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) perchlorate, bis tri(2-pyridyl) amine Fe(II) perchlorate et bis-[hydrido tris-(1- pyrazolyl) borato] Fe (II), étaient préparés selon les méthodes signalées dans la littérature [83-85].

II. 2.2.1. Tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) perchlorate

Mode opératoire

2,2'-bipyridyl (0.2 g) est dissous dans de l'eau chaude (300 cm³) et traité avec un excès d'une solution Fe(II) de perchlorate de sulfate et de sodium. La solution rouge est traitée sur plaque chauffante / bain de sable pendant 1 heure, puis laissée refroidir. Le solide rouge du perchlorate est séparé puis filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché sous vide.

II. 2.2.2. Bis-tri-(2-pyridyl)amine Fe(II) perchlorate

Mode opératoire

Le perchlorate de Fe(II) hexahydrate (0.19 g) dans l'éthanol (10 cm³) est mélangé avec une solution (10 cm³ d'acétone + 0.24 g du tri-(2-pyridyl) amine). Après décantation pendant 2 heures, le produit obtenu est cristallisé dans une solution (éthanol + acétone), puis séché à l'air libre.

II. 2.2.3. Bis-[hydrido tris-(1- pyrazolyl) borato] Fe(II)

Mode opératoire

Du Fe(II) (0.45 g) est ajouté sous agitation à une solution de l'hydro tris (1-pyrazolyl) borate (0.9 g). Le précipité obtenu est filtré, puis purifié par recristallisation dans du xylène.

Le tableau II.3 regroupe ces différents complexes du Te (IV) et du Fe (II).

Tableau II.3 : Complexes du Te (IV) et du Fe (II) échangés sur l'argile montmorillonite, (*) : selon la littérature (83-85).

Complexe	Couleur	Point de fusion
• p-anisyltelluritrichloride	Jaune-crème	191 - 192°C
• Bi-phényl telluride	Jaune	169 - 170°C
• 3, 4,5-méthoxy benzylidène aniline	Jaune-crème	94 – 95 °C.
• Tris 2,2-bipyridyl Fe(II) perchlorate	Rouge-maron (*)	
• Bis tri-(2-pyridyl)amine Fe(II) perchlorate	Orange- brun (*)	
• Bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl) borato] Fe(II)	Rouge -vin (*)	

CHAPITRE III

MODIFICATION DE L'ARGILE PAR ECHANGE IONIQUE

MODIFICATION DE L'ARGILE PAR ECHANGE IONIQUE

III.1. Aspect théorique

Les substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques et de Al^{3+} par Mg^{2+} dans les couches octaédriques entraînent des charges négatives internes non équilibrées sur les minéraux argileux.

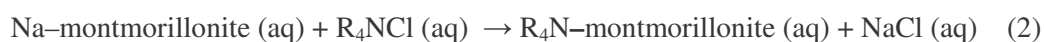
Ces charges sont équilibrées extérieurement par un apport de charges positives sous forme de cations échangeables: c'est le phénomène d'échange cationique. Celui-ci est réversible et stoechiométrique.

La méthode standard de laboratoire pour la préparation de complexes argiles comprend deux étapes :

- *la première étape* concerne la conversion de la montmorillonite en une argile monosodique par lixiviation avec une solution de chlorures de sodium (NaCl , 1M).

Les ions calcium et potassium, dans le cas de la montmorillonite, sont éliminés par lavage du complexe Na-montmorillonite, jusqu'à élimination totale des chlorures.

- *la deuxième étape* consiste en l'ajout d'une quantité du complexe, en général égale à la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile à échanger, à la suspension argileuse Na-montmorillonite. Le mélange donne lieu à la formation d'un composé de type complexe-montmorillonite [86], selon l'équation suivante :



R_4NCl : représente l'exemple d'un chlorure d'ammonium quaternaire échangé.

La procédure de préparation de tels complexes R_4NCl -montmorillonite (aq) est exécutée selon une procédure simplifiée décrite précédemment (Chapitre II). La réaction d'échange se déroule en supposant que la concentration en ions Ca^{2+} libres en solution, à l'équilibre, est négligeable et que la C.E.C de l'argile est, par conséquent, due seulement aux cations Na^+ .

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Méthode dite “ par agitation mécanique”

Le traitement de l’argile et la procédure de son échange par des complexes ont été réalisés selon la méthode donnée dans la littérature [77] et adaptée au schéma de traitement de l’argile algérienne [87]. La capacité d’échange cationique (C.E.C) est supposée égale à 90 meq / 100g.

L’argile montmorillonite purifiée, de forme sodique, a été traitée avec la quantité nécessaire pour satisfaire la capacité d’échange cationique, et échanger selon l’équation :

$$(x) \text{ g du complexe nécessaire} = \frac{\text{meq d'argile/100 g} \cdot \text{poids (kg) d'argile utilisée} \cdot \text{MM du complexe}}{\text{Activité du complexe} \cdot \text{valence du complexe}}$$

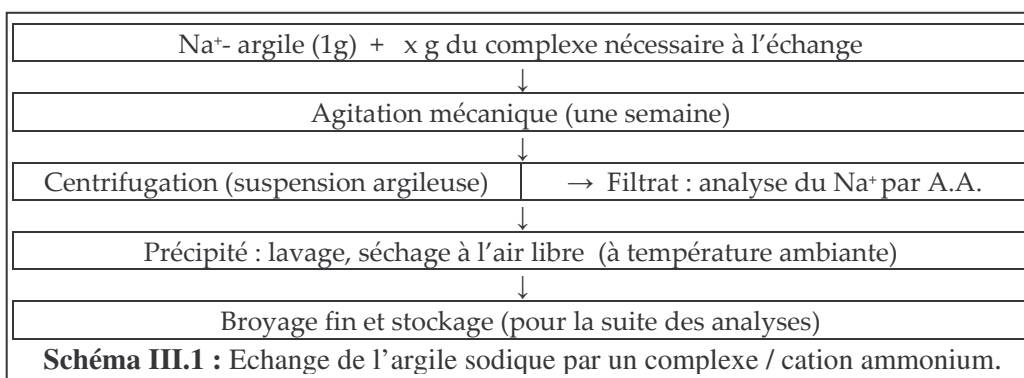
où :

- l’activité du complexe = % (pureté du complexe) ;
- valence du complexe = charge portée par le sel.
- meq de la montmorillonite = 90.

III.2.1.2. Mode opératoire

La préparation du complexe argile a été faite selon le mode opératoire suivant : le mélange, comprenant 1 g d’argile sodique + x g du complexe + 500 mL d’eau distillée, est placé dans un erlenmeyer, puis agité pendant une semaine à l’aide d’un agitateur mécanique de type Edmund Bukler KL2 7000 Tubingen, à 300tr/min.

La suspension obtenue était ensuite centrifugée. Cette argile échangée, lavée à l’eau distillée, est séchée à l’air libre et à température ambiante, puis finement broyée. L’échantillon ainsi obtenu est conservé pour la suite des analyses. Le filtrat était retenu et analysé par absorption atomique de flamme (Na^+ - A.A), à l’aide d’un appareil Perkin Elmer 360. Les solutions standard de nitrate de sodium ont été utilisées pour la détermination des quantités de sodium restantes en solution. Ces quantités permettront de déterminer le taux d’échange lors de la procédure d’adsorption.



III.3. Résultats et discussion

Certains composés organiques, comme les amines aliphatiques et aromatiques, contiennent des groupes capables d'exhiber des propriétés basiques.

Sous forme de sels, les bases organiques peuvent être considérées comme un sel d'ammonium substitué et peuvent donc participer dans les réactions d'échange ionique.

Dans cette partie, nous avons examiné la modification d'une argile algérienne (la montmorillonite), par des réactions d'échange cationique et/ou de déplacement et, étudié l'adsorption du phénol et des chlorophénols à partir des solutions aqueuses par des complexes métalliques échangés sur l'argile.

Les différents cations et complexes échangés sont :

- le cation ammonium d'une amine aliphatique à chaîne courte, la diéthylamine;
- le cation ammonium d'une amine aliphatique à chaîne longue: CP, ODTMA et TBA;
- les complexes métalliques du Fe(II) et du Te(IV).

Les analyses par absorption atomique de flamme (A. A.) et spectroscopie infrarouge (IR), permettent de confirmer que l'échange a bien eu lieu.

En effet, la quantité de Na⁺ libérée en solution aqueuse et les principaux changements trouvés dans les spectres IR des complexes (absence de pics d'absorption et déplacement d'autres pics) suggèrent que l'échange a en fait eu lieu et peuvent être considérés comme une évidence du phénomène d'échange.

III.3.1. Dosage du sodium par spectrophotométrie de flamme

Les différents pourcentages de sodium déplacé (% Na⁺), résultats de l'analyse par absorption atomique, au cours de l'échange sur l'argile en solution aqueuse des molécules organiques et complexes métalliques choisis, sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Pourcentages de Na⁺ déplacé au cours de l'échange de cations ammonium et, de complexes du Fe(II) et du Te(IV) sur l'argile montmorillonite

Echantillon complexe	% Na ⁺
- Diéthylammonium – montmorillonite (DEA - mont.) (1- *)	88.45
- Diéthylammonium – montmorillonite (DEA - mont.) (2- *)	88.9
- Diéthylammonium – montmorillonite (DEA - mont.) (3- *)	95.51
- Cetylpyridinium – montmorillonite (CP – mont.)	34
- Octadecyltriméthylammonium – montmorillonite (ODTMA - mont.)	45.3
- Tetrabutylammonium – montmorillonite (TBA - mont.)	44
- Tris 2, 2'-bipyridyl Fe(II) -montmorillonite (Bihydro – mont.)	43
- Bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl) borato] Fe(II)-montmorillonite (Bipy - mont.)	38
- p-anisyltelluritrichloride – montmorillonite (RTeCl ₃ - mont.)	30
- Bi-phenyl telluride – montmorillonite (Ph ₂ Te - mont.)	22

(*) La modification de l'argile par une amine aliphatique, la diéthylamine, de chaîne très courte, a nécessité l'ajout de HCl (1- 0.25 M, 2- 0.5 M et 3- 0.8 M) et ce, dans le but de mieux assurer la formation du cation ammonium in situ par l'apport d'un excès de HCl.

III.3.2. Spectroscopie Infra-Rouge

Nous avons préparé des échantillons par échange :

- de cations ammonium des amines aliphatiques à chaîne courte, moyenne et longue.
- de complexes métalliques du fer et du tellure.

Les échantillons de montmorillonite seule et de l'argile échangée ont été préparés sous forme de pastilles de KBr. Les spectres ont été enregistrés dans la région 4000 - 500 cm⁻¹, en utilisant un spectrophotomètre Infra Rouge, type BIO - RAD FTS - 40 A.

Les fréquences et leurs attributions sont données sur la base des études faites sur des échantillons d'argile de même type [88 - 95].

Les produits présentent des bandes d'absorption entre 3635.4 et 3420.4 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées aux fréquences de vibration et de déformation du groupe fonctionnel OH de la molécule d'eau de cristallisation [96]. Les groupements fonctionnels OH de H_2O coordonnée, sont caractérisés par des bandes d'absorption entre 1509.5 et 1645.9 cm^{-1} . Quant aux bandes de déformation de OH lié à Fe^{3+} , Al^{3+} et Mg^{2+} , elles apparaissent entre 9111.1 et 993 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption situées à environ 1050 cm^{-1} et entre 886.3 et 850.4 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de Si-O et aux vibrations d'élongation de Si-O-Al. Pour ce qui est des impuretés (silice et quartz), elles sont caractérisées par des vibrations de valence et ou de déformation entre 782 et 741 cm^{-1} .

Pour des raisons pratiques, nous présentons sous forme de tableaux, les résultats relatifs aux spectres Infra-rouge comparatifs de la montmorillonite avant et après échange.

Les tableaux III (5a, 6a et 7a) regroupent les valeurs des principales bandes observées dans la région comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} et leurs attributions.

Aussi, nous constatons trois types de modifications, tableaux (5b, 6b et 7b), affectant les bandes de vibration de ces complexes organiques échangés sur la montmorillonite: apparitions, disparitions et déplacements de certaines bandes.

La bande due à la vibration de Si-O-Si asymétrique est normalement située dans la région 1100-1000 cm^{-1} . La présence des atomes ou de groupes électro-négatifs adjacents peut altérer la position de la bande de façon significative, dont la gamme est présente à 1050-900 cm^{-1} . La présence du groupe (Fe, Al, OH) est signalée par les vibrations situées à environ 916 cm^{-1} . Les bandes dues aux impuretés de la silice et du quartz apparaissent à 782 cm^{-1} et entre 592 et 522 cm^{-1} .

L'attribution des autres pics, correspondant aux vibrations des liaisons métal-ligand, peut être faite par une analyse normale de coordination. Les spectres "lointain IR" sont généralement dus aux vibrations des liens métal-ligand [97].

III.3.2.1. Principaux changements trouvés après l'échange

Les principaux changements trouvés : apparition, disparition de pic d'absorption et déplacement de bandes Infra-Rouge après l'échange, sont regroupés dans les tableaux III (5b, 6b et 7b).

III.3.2.1.a Apparition de pics d'absorption

Le spectre du complexe "Bipy-mont." est identique à celui de la montmorillonite, excepté pour la présence de pics à 1418.6 cm^{-1} et à $1161.6\text{--}1118.6\text{ cm}^{-1}$.

Dans le cas du complexe "Bi-hydro-Mont.", nous constatons la présence de bandes d'absorption à 3117 , 2484.1 , 1427 et à $1164.3\text{--}1109.1\text{ cm}^{-1}$. Leur présence est due aux vibrations de C-H, du noyau phényl, C-C, C-CH₃ et à des liaisons N=O (pyridine), respectivement. L'absorption des pics entre 3136.9 et 1843.6 cm^{-1} (cas du complexe CP-mont), entre 2965.3 et 1844.5 cm^{-1} (cas du complexe TBA-mont), entre 3024.4 et 2361.9 cm^{-1} (cas du complexe ODMA-mont), entre 3052.9 et 1953.5 cm^{-1} (cas du complexe Ph₂Te-mont), est due principalement à C-H, C-N, C=C et C-CH₃ et du noyau phényl.

La présence de pics d'absorption entre 1502.7 et 1115.7 cm^{-1} est due aux vibrations des liaisons C-C et $\nu\text{C-H}$ dans le cas des complexes CP-mont. et ODTMA-mont.

Dans le cas du complexe Ph₂Te-Mont., l'apparition de bandes de moyenne intensité entre 3052.9 et 1953.2 cm^{-1} est attribuable à des vibrations d'élongation de C-H, C=N, C=C et C-CH₃.

III.3.2.1.b Disparition du pic d'absorption

En plus de l'apparition, nous observons la disparition du pic d'absorption OH...O centré à $3634.2\text{--}3443.3\text{ cm}^{-1}$ dans le cas des complexes ODTMA-mont., Bipy-Mont. et Ph₂Te - Mont.

III.3.2.1.c Déplacement des bandes Infra-Rouge

Parallèlement à l'apparition des bandes décrites précédemment, nous avons observé le déplacement des pics, correspondant aux vibrations de OH d'hydratation, situés à 3443.3 cm^{-1} dans la montmorillonite, plus ou moins faible et ce, en rapport avec chaque complexe.

Pour ce qui est de la position typique, située dans la gamme $1640 - 1632 \text{ cm}^{-1}$, des molécules d'eau en interaction avec les cations Na^+ , nous enregistrons un léger déplacement de la bande de déformation $\delta(\text{H}_2\text{O})$ dans le cas du complexes $\text{Ph}_2\text{Te} - \text{Mont}$. en particulier. Quant aux bandes dues aux impuretés liées à la silice et au quartz à $886.3 - 850.4 \text{ cm}^{-1}$, elles sont observées à différentes positions.

Pour des raisons de commodité et de clarté, nous présentons l'ensemble de ces différents résultats sous forme de tableaux (tableaux III (5b, 6b et 7b)).

Tableau III. 5 (a, b) : Spectres Infra-Rouges comparatifs de la montmorillonite et de la montmorillonite échangée avec les cations alkylammonium

(*) Cetylpyridinium échangé sur la montmorillonite,

(**) Tetrabutylammonium échangé sur la montmorillonite,

(***) Octadecyl trimethylammonium échangé sur la montmorillonite.

Tableau III. 5a

Montmorillonite	CP - Mont. (*)	TBA-Mont. (**)	ODTMA – Mont. (***)	Attribution
3634.2	3629.2	3635.4	-	OH (H ₂ O co-ordinée)
3443.3	3434.5-3395.4	3420.4	-	OH d'hydratation
	3136.9		-	CH ₃ assymétrique
	3095.6-3068.6		3024.4	Aryl et ν C-H
	2926.6	2965.3	2921.7	C-H ₂
	2851.1	2877.2	2850.5	C-H ₃ symétrique, ν (C-N)
	2361.7 - 2337	-	2361.9	Noyau phényl
	1843.6	1844.5	-	ν C = C, ν C-CH ₃ , C-H
1640.0	1637.4	1637.4	1638.8	Déformation δ (H ₂ O)
	1502.7		1488.6-1472.3	C-C ₆ H ₅
	1124.1	1158.1	1115.7	ν (C-H)
1044	1053.9	1084.4-1021.2	1054.6 -1019.6	Si-O , Si-O-Si et Al-O
916.6	917.6	918.9	915.3	déformation OH lié à Fe ³⁺ , à Al ³⁺ et à Mg ²⁺
886.3 - 850.4	847	849.9	885.2 – 846.9	Si-O , Si-O-Si et Al-O
	797.8 - 728.0	797.5-736.0	797.7–721.2	ν (C-H)
592 –522.6		552.6	523.4	Impuretés de Silice et de Quartz Si-O

Tableau III. 5b

Montmorillonite	CP -Mont.	$\Delta\nu$	TBA-Mont.	$\Delta\nu$	ODTMA -Mont.	$\Delta\nu$
3634.2	3629.2	- 5.0	3635.4	1.2		
3443.3	3434.5-3395.4	- 8.8 à - 47.9	3420.4	- 12.9		
	1637.4	- 2.6	1637.4	- 2.6	1638.8	- 1.2
1044	1053.9	9.9	1084.4-1021.2	40.4 à -22.8	1054.6 - 1019.6	10 à - 24.4
916.6	917.6	1	918.9	2.3	915.3	- 1.3
886.3- 850.4	847	- 39.3 à - 3.4	849.9	- 36.4 à - 0.5	885.2 – 846.9	- 1.1 à - 3.5

Tableau III. 6 (a, b) : Spectres Infra-rouges comparatifs de la montmorillonite et de la montmorillonite échangée avec des complexes du Te(IV)

(*) Complexe di-p-anisyltelluritrichloride ($\text{CH}_3\text{OPhTeCl}_3$: RTeCl_3) échangé sur la mont.,

(**) Complexe Bi-phenyltelluride (Ph_2Te) échangé sur la montmorillonite.

Tableau III. 6a

Mont.	RTeCl_3	RTeCl_3 - mont. (*)	Ph_2Te	Ph_2Te - mont.(**)	Attribution
3634.2		3628			OH (H_2O co-ordinée)
3443.3	3441.3	3347.8			OH d'hydratation
			3052.9	3052.9	Aryl et v C-H
			2648.4	2648.4	Noyau Py et v(C-N)
			2215.0	2215.0	Noyau phényl
			1953.2	1953.3	vC=C, vC- CH_3 , C-H
1640.0	1618.1	1640.0	1645.9	1645.9	déformation $\delta(\text{H}_2\text{O})$
	1489.1	1495.9-1464.0	1471.7	1471.7-1430.7	C-C
1044.0	1051.0 -1021.4	1018.4	1089.9- 1015.2	1089.9 -1015.1	Si-O et Si-O-Si
916.6		917.2	911.1	911.1	déformation OH lié à Fe^{3+} , à Al^{3+} et à Mg^{2+}
886.3-850.4	833.7-818.9	885.4-847.8	853.2	836.2	Si-O et Si-O-Si
592-522.6					Si-O

Tableau III. 6b

Montmorillonite	RTeCl_3 -mont.(*)	$\Delta\nu$	Ph_2Te -mont. (**)	$\Delta\nu$
3634.2	3628	- 6.2		
3443.3	3347.8	- 95.5		
1640.0	1640.0	0	1645.9	5.9
1044.0	1018.4	- 25.6	1089.9 - 1015.1	45.9 to - 28.9
916.6	917.2	0.6	911.1	- 5.5
886.3 - 850.4	885.4 - 847.8	- 0.9 to - 2.6	836.2	- 50.1 to - 14.2

Tableau III. 7 (a, b) : Spectres Infra-rouges comparatifs de la montmorillonite et de la montmorillonite échangée avec des complexes du Fe(II)

(*) Complexe bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl) borato] Fe (II) échangé sur la montmorillonite.

(**) Complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe (II) perchlorate échangé sur la montmorillonite

Tableau III. 7a

Montmorillonite	Bihydro-mont.(*)	Bipy- mont. (**)	Attribution
3629.2 – 3634.2	3630.8	3692.5 3608.7 – 3586.3	OH (H ₂ O co-ordinée)
3425.8 – 3443.3	3436.9 - 3422.1		OH d'hydratation
	3117.0		Aryl et v C-H
	2484.1		noyau phényl
1640	1632.7	1592.0 – 1509.5	déformation δ (H ₂ O)
	1427.0	1418.6	C-C, vC-CH ₃ et δ (CH ₂)
	1164.3 - 1109.1	1161.6 – 1118.6	C-C , vC-CH ₃ , v N=O, vC=O et β C-C
1046.0 – 1044.0	1071.0 - 1043.7	1051.6 – 1049.0	Si-O et Si-O-Si.
916.1	917.7- 917.5	918.7 – 916.9	déformation OH lié à Fe ³⁺ , à Al ³⁺ et à Mg ²⁺
886.3 - 850.4		847.2	Si-O et Si-O-Si
782.0		759.1 - 741	Impuretés de silice et de quartz
522.9		510.1	Si-O

Tableau III. 7b

Montmorillonite	Bihydro-mont.(*)	Δv	Bipy- mont. (**)	Δv
3629.2 – 3634.2	3630.8	-1.6 à 3.4	3692.5 3608.7 – 3586.3	20.5 à 47.9
3425.8 – 3443.3	3436.9 - 3422.1	-11.1 à 21.2		
1640.0	1632.7	7	1592.0 – 1509.5	48 à 130.5
1046.0 – 1044.0	1071.0 - 1043.7	-25 à 0.3	1051.6 – 1049.0	-5.6 à -5
916.1	917.7- 917.5	-1.6 à 1.4	918.7 – 916.9	-2.6 à -0.8
886.3 - 850.4			847.2	39.1 à 3.2
782.0			759.1 - 741	22.9 à 41
522.9			510.1	12.8

CHAPITRE IV

PHENOMENES D'ADSORPTION

PHENOMENES D'ADSORPTION

IV. 1. Définition

L'adsorption se définit comme étant la fixation d'une substance chimique liquide ou gazeuse, (adsorbat), à la surface d'un matériau solide (adsorbant).

L'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant met en jeu des forces de natures différentes de type physique et/ou chimique.

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend de l'importance et du nombre de paramètres mis en jeu [98-101], principalement des :

- caractéristiques de l'adsorbant : nature, surface spécifique, fonction de surface, volume poreux et porosité;
- caractéristiques de l'adsorbat : nature, polarité, concentration de la solution, solubilité, poids et structure moléculaire;
- paramètres expérimentaux : pH, température, force ionique de la solution, temps de contact et vitesse d'agitation.

Le mécanisme d'adsorption se produit en trois grandes étapes :

- diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant;
- transfert de l'adsorbat du volume de la solution vers la surface des grains (diffusion intergranulaire);
- transfert de matière intragranulaire : diffusion dans les pores du solide, de l'extérieur des grains vers les sites actifs à l'intérieur des grains.

Les argiles, à l'état brut ou modifiées, permettent l'adsorption de différentes molécules organiques malgré leur faible surface spécifique, comparée à celle du charbon actif.

Les principaux mécanismes réactionnels possibles, pouvant intervenir lors de la fixation de molécules organiques sur les argiles, sont :

- l'échange ionique;
- la coordination sur les cations échangeables;
- l'établissement de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau (mécanisme de surface).

Cependant, les solutions de rejet contenant des polluants à l'état de traces posent véritablement un problème d'ordre analytique.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'échange par intercalation et adsorption sur une argile modifiée ou non du phénol, des chlorophénols et des amines aromatiques en solution aqueuse.

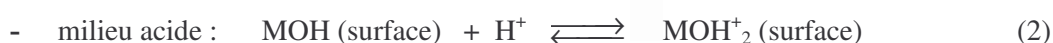
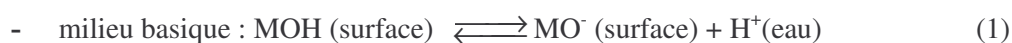
IV. 2. Origine des charges électriques

Les propriétés de surface des particules argileuses ont une grande importance pour la compréhension du comportement rhéologique des suspensions aqueuses dans l'épuration des eaux. Ces propriétés dépendent de deux types de surfaces :

- les faces portant des charges négatives et indépendantes du pH;
- les bords hétérogènes dont la charge réelle, déterminée par des ions H^+ et OH^- du milieu, peut-être positive ou négative selon la valeur du pH.

La structure des argiles permet d'expliquer l'origine de leur charge électrique, en général négative dans l'eau, et leur capacité d'échange cationique.

Les hydroxydes, SiOH et AlOH, par exemple, évoluent en fonction du pH, en donnant des charges positives ou négatives selon les équilibres suivants :



IV. 3. Nature des interactions

L'hétérogénéité de la surface des argiles implique l'existence de trois types d'interactions électrostatiques entre particules en suspension : face-face, bord-face et bord-bord.

L'origine des forces d'interaction, entre le soluté et l'argile, de type physique est diverse, mais le mécanisme essentiel se décompose en deux phénomènes :

- les forces de type London Van der Waals et une composante spécifique regroupant des forces associées à des liaisons de type polaire, métallique ou hydrogène;
- Dans le cas des molécules polaires ou ioniques, les interactions de type électrostatique sont prédominantes ; alors que les molécules non polaires rejetées de la phase aqueuse peuvent s'associer aux régions non polaires du support, [99];

- les forces d'adsorption non spécifiques, de type London Van der Waals, sont dues à la structure homogène développée à la surface du réseau microporeux [71, 99].

IV. 3.1. Physisorption

Les cations non hydrolysables et structurants, comme Li^+ et Na^+ , s'adsorbent sur des oxydes lorsque la surface est chargée négativement. Les ions sont attirés vers la surface par des forces non spécifiques : contraintes électrostatiques, solvation préférentielle dans la couche d'hydratation fortement structurée de la surface. Ces ions sont dits « physisorbés ».

Le mécanisme d'adsorption de complexes préalablement hydrolysés, dont la sphère de coordination n'est pas affectée par l'adsorption, en solution et leur physisorption sur la surface des oxydes est le suivant, [98] :



IV.3.2. Chimisorption

A la différence de la physisorption, la chimisorption se définit comme la pénétration de la sphère de coordination des cations par les ligands oxo ou hydroxo de la surface. Cette pénétration entraîne leur chimisorption sous forme de complexes à sphère interne. L'échange de protons et l'hydrolyse de complexes par la surface se fait selon le mécanisme suivant, [98] :



IV.4. Modélisation du phénomène d'adsorption

Plusieurs modèles classiques utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption de gaz par des solides ont été proposés, et leur validité a été vérifiée pour le système solide-liquide et dans des conditions de fonctionnement en « réacteur discontinu » ou en dynamique.

La modélisation des équilibres pour des solutions aqueuses simples ou de plusieurs composés (adsorption compétitive) se fait à l'aide de modèles classiques : modèle de Langmuir ou modèle de Freundlich.

IV. 4.1. Modèle de Langmuir, 1915

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- la particule adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule particule adsorbée et, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre particules adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire d'un soluté (S) à la surface d'un adsorbant (A). Sa formule est :

$$Q_{ad} = \frac{Q^{\circ}bC_e}{1+bC_e} \quad (1)$$

La linéarisation de cette équation est :

$$\frac{C_e}{Q_{ad}} = \frac{1}{bQ_{ad}} + \frac{C_e}{Q^{\circ}} \quad (2)$$

Les isothermes de Langmuir sont présentées en traçant $\frac{C_e}{Q_{ad}}$ en fonction de C_e .

C_0 et C_e : sont les concentrations initiale et résiduelle ($mol.L^{-1}$).

Q° : est la capacité d'adsorption limite : c'est-à-dire, la quantité limite du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en formant une monocouche complète sur la surface ($mol.g^{-1}$).

b : est une constante relative à l'énergie d'adsorption ou *constante thermodynamique dépendant de la température, telle que $b = b_0 \exp(Q/RT)$, ($L.mol^{-1}$).*

IV. 4. 2. Modèle de Freundlich, 1926

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_{ad} = K.C_e^n \quad (3)$$

K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et température.

L'équation de Freundlich est plus utile sous sa forme logarithmique :

$$\log Q_{ad} = \log K + n \log C_e \quad (4)$$

IV. 4. 3. Type d'isotherme d'adsorption

Expérimentalement, l'adsorption d'un soluté (S) à la surface d'un adsorbat (A) peut être analysée à l'aide du modèle linéaire d'équation :

$$Q_{ad} = K.C_e \quad (5)$$

Les différentes définitions relatives aux principaux types d'isothermes rencontrés expérimentalement sont :

- *les isothermes de type I* sont caractérisées par un plateau qui est tout à fait horizontal ou presque. Ce plateau correspond donc à la formation d'une monocouche et l'allure de l'isotherme est expliquée par le modèle de Langmuir.
- *les isothermes de type III*, qui trouvent leur origine dans l'adsorption soit des molécules polaires soit des molécules non polaires, donnent toujours des forces adsorbant-adsorbat relativement faibles.
- *les isothermes de type V relatif au type III* impliquent plutôt de faibles interactions adsorbat-surface et de fortes interactions adsorbat-adsorbant lors de l'adsorption dans les multicouches.
- *les isothermes d'adsorption de Langmuir ou de Type I* indiquent que l'adsorption a lieu d'une façon prédominante dans les micropores des feuillets des organo-argiles, sur les surfaces du minéral et non au phénomène de partition dans la phase organique.

Par contre, *les isothermes de type non-Langmuir* suggèrent que les pores des feuillets ne sont pas suffisamment larges pour contenir complètement les adsorbats qui sont modifiés par expansion due à l'eau et deviennent plus volumineux. Aussi, un espace interfoliaire plus grand que les dimensions des molécules d'adsorbat peuvent engendrer un processus de désorption compétitif avec la sorption [97]. La figure IV. 1 regroupe l'ensemble des courbes théoriques des différents types d'adsorption (gaz-solide).

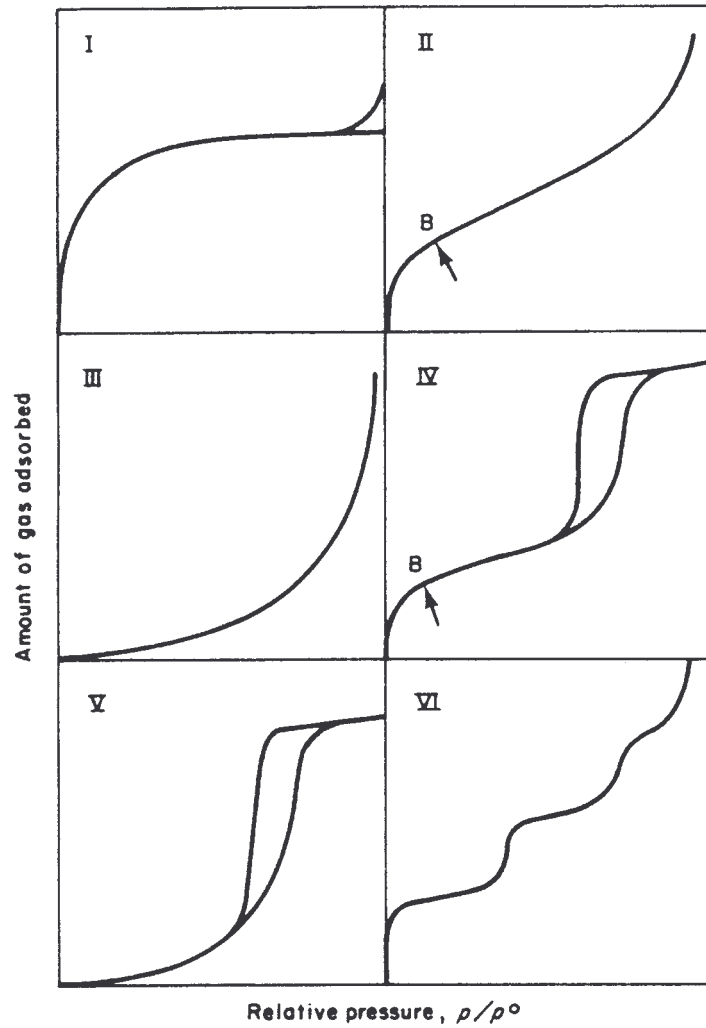


Figure IV.1 : Courbes théoriques des différents types d'adsorption dans la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) [99].

IV. 5. Partie expérimentale

IV.5.1. Détermination des isothermes d'adsorption d'un soluté sur un matériau en réacteur discontinu

L'adsorption de différents composés organiques sur les argiles a été réalisée en réacteur discontinu à $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$, dans des erlenmeyers ou des flacons hermétiquement fermés. Les suspensions argileuses ont été réalisées à partir d'eau distillée (pH ~ 5.6 - 6), à une concentration initiale variable de l'adsorbat (composés organiques) et pour des quantités fixes de l'adsorbant (complexe-argile).

Les ajustements de pH sont effectués avec une solution 0.1M (de HCl ou de NaOH).

L'agitation est assurée à l'aide d'un agitateur mécanique. Après 48 heures et/ou une semaine d'agitation, la concentration du soluté (C_e) dans la phase aqueuse est analysée après séparation des phases liquide et solide par filtration.

IV. 5.1.2. Cas du phénol et des chlorophénols

- Mode opératoire

0.1 g du complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) perchlorate, du complexe bis tri (2-pyridyl) amine Fe(II) perchlorate et du complexe bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl) borato] Fe(II) échangés sur l'argile, sont ajoutés à une solution aqueuse contenant 0.8, 1, 2, 4, 5, 6, 8 et 10 mmol.L⁻¹ du phénol, du 2-chlorophénol et du 2,4,6-trichlorophénol.

Le volume total des solutions était égal à 100 mL (échantillon + eau distillée) dans des fioles jaugées de 250 mL. Ces fioles, contenant les solutions des différents mélanges, étaient hermétiquement fermées et agitées pendant 48 heures, à l'aide d'un agitateur mécanique, et à $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

IV. 5.1.3. Cas de l'aniline et de la N,N-dimétylaniline

- Mode opératoire

On procède à la préparation des argiles modifiées (0.1 g), avec le cation diéthylammonium obtenu par protonation de la diéthylamine in situ avec HCl ou non, par leur mise en contact direct avec l'aniline ou la N-N dimétylaniline à différentes concentrations et à pH fixe (2.5 ou 7.5). Le pH est ajusté par ajout d'une solution aqueuse de NaOH ou de HCl, 0.1M. Le mélange eau/méthanol est utilisé comme milieu réactionnel.

Les différents mélanges sont agités pendant 2 h, à l'aide d'un agitateur mécanique de type Janke, Hunkel Ika. Werk (KS 500), et à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

IV. 5.2. Dosage par spectrophotométrie UV – visible

La concentration des phénols et des amines aromatiques dans les différents sur-nageants a été déterminée à l'aide d'un Spectromètre, Perkin Elmer, UV-Vis de type Lambder 12, muni d'un détecteur UV-Visible, cas du phénol et des chlorophénols, ou à l'aide d'un Spectromètre UV-visible de type Varian. Cary 50 Conc., muni d'un détecteur UV-Visible, cas de l'aniline et de la N,N diméthylaniline.

Le dosage est effectué au maximum d'absorption de la longueur d'onde pour chaque composé en utilisant une cuve en Quartz de 1 cm de largeur.

Les absorbances des solutions à l'équilibre sont mesurées à 269 nm (cas du phénol), 273 nm (cas du 2-chlorophénol), à 293.6 nm (cas du 2,4,6-trichlorophénol), à 280 nm (cas de l'aniline) et à 252 nm (cas de la N,N-diméthylaniline), puis converties en mmoles/litre.

La quantité adsorbée, exprimée en mmoles/1g d'argile, est déduite par différence entre la concentration initiale (C_o) et la concentration résiduelle (C_e) dans la phase aqueuse.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, tous les points expérimentaux ont été obtenus à partir de trois expériences similaires.

IV. 5.2.1. Cas du phénol et des chlorophénols

Le phénol, le 2-chlorophénol et le 2,4,6-trichlorophénol, produits Fluka, dont le tableau IV. 1 regroupe les caractéristiques, ont été utilisés sans purification.

Tableau IV. 1 : Caractéristiques du phénol et des chlorophénols utilisés

Désignation	Phénol	2-Chlorophénol	2,4,6-Trichlorophénol
- Formule	C_6H_6O	C_6H_5OCl	$C_6H_3OCl_3$
- Masse moléculaire (g/ mole)	94.11	128.56	197.45
- Solubilité dans l'eau(g / L), à 25°C	87	22	80
- pK_a	~ 10	8.53	~ 7.6
- λ_{max} (nm)	269	273	293,6

IV. 5.2.2. Cas de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline

L'aniline et la N, N-diméthylaniline, produits Fluka, dont les caractéristiques sont données dans le tableau IV. 2, ont été utilisées sans purification.

Tableau IV. 2 : Caractéristiques de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline utilisées

Désignation	Aniline	N,N-diméthylaniline
- Formule	C ₆ H ₇ N	C ₈ H ₁₁ N
- Masse moléculaire (g/mole)	93.13	121.18
- pK _a	4.63	5.15
- λ _{max} (nm)	280	252

IV.6. Résultats et discussion

IV.6.1. Cas du phénol et des chlorophénols

Dans cette partie de l'étude, nous avons examiné le mécanisme d'adsorption du phénol, du 2-chlorophénol et du 2,4,6-trichlorophénol par la montmorillonite modifiée avec des complexes métalliques judicieusement choisis.

Pour le phénol et les chlorophénols, acides aromatiques faibles dont les pK_a sont : pK_a = 9.98 ~ 10 (phénol), pK_a = 8.53 (2-chlorophénol) et pK_a ~ 7.6 (2,4,6-trichlorophénol), l'adsorption est mesurée à pH ~ 6.6 pour assurer à la fois la forme moléculaire des produits et le pH neutre de la suspension argileuse.

Les équations standard des modèles linéaires, de Freundlich et de Langmuir utilisées pour décrire l'adsorption à l'interface solide-liquide, permettent à partir des valeurs expérimentales obtenues de rendre compte de la conformité ou non du phénomène d'adsorption de tels modèles.

IV.6.1.a- Cas du complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite

La courbe correspondant à la quantité adsorbée ($Q_{ad.}$) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) d'après le modèle linéaire, figures IV. (2 et 3), montre que les isothermes d'adsorption du phénol et du 2-chlorophénol par l'argile Namontmorillonite, échangée avec le complexe tris-2,2'-bipyridyl Fe(II) perchlorate, sont de type V relatif au type III. Cependant, l'adsorption reste indéfinie pour le 2,4,6-trichlorophénol dans la gamme de concentrations étudiée, figure IV. 4.

Les isothermes de type V relatif au type III impliquent plutôt de faibles interactions adsorbat-surface et de fortes interactions adsorbat-adsorbat lors de l'adsorption dans les multicouches.

Les isothermes de Freundlich représentées par la courbe $\log Q_{ad.}$ en fonction de $\log C_e$, figures IV. (5 et 6), donnent des isothermes, dans le cas du phénol et du 2-chlorophénol, dont les coefficients de corrélation (R^2) indiquent que le processus d'adsorption est conforme à ce modèle. Les valeurs de n_1 et n_2 , inférieures à un ($n_1 < 1$ et $n_2 < 1$), tableau IV.3, indiquent que l'adsorption du phénol et du 2-chlorophénol par le complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite est favorable.

Mais, l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol s'écarte de ce modèle et le type d'adsorption reste indéfini dans ce cas, figure IV.7.

En portant graphiquement $C_e/Q_{ad.}$ en fonction de C_e , les figures IV. (8 et 9) montrent que l'adsorption du phénol et du 2-chlorophénol n'est pas conforme au modèle de Langmuir. Cependant, celui-ci est adapté à l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol pour des concentrations inférieures à 8 mmole/L, figures IV. 10.

Le tableau IV.3 donne les valeurs des constantes de Freundlich n et K .

Tableau IV.3 : Constantes de Freundlich, n et K

Molécule	n_1	K_1	n_2	K_2	n_3	K_3
Phénol	0.90608	5.3258	Non linéaire		Pas d'adsorption	
2-chlorophénol	0.96576	2.0717	0.77364	5.2094	Non linéaire	
2,4,6-trichlorophénol	Non linéaire		Non linéaire		1.2365	1.013

Les indices 1, 2 et 3 correspondent :

- 1 - complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite ;
- 2 - complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite ;
- 3 - complexe bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl)borato] Fe (II) échangé sur la montmorillonite

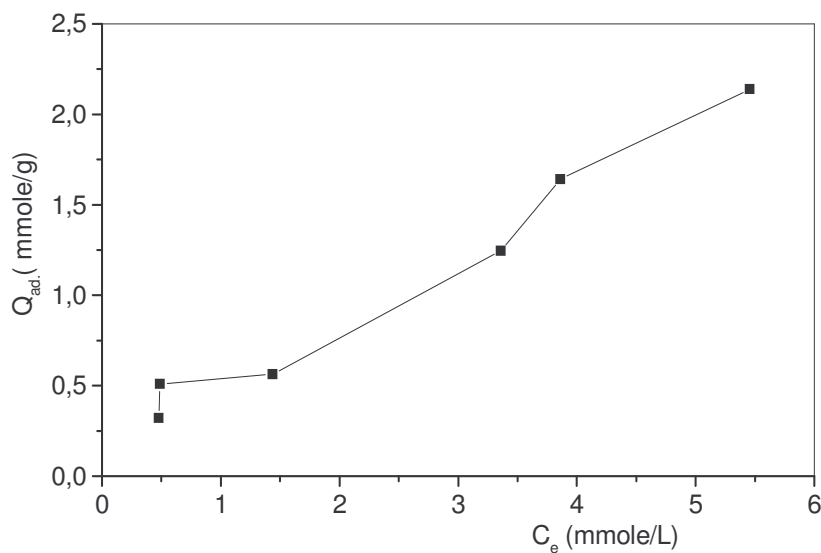


Figure IV.2 : Adsorption du phénol par le complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite

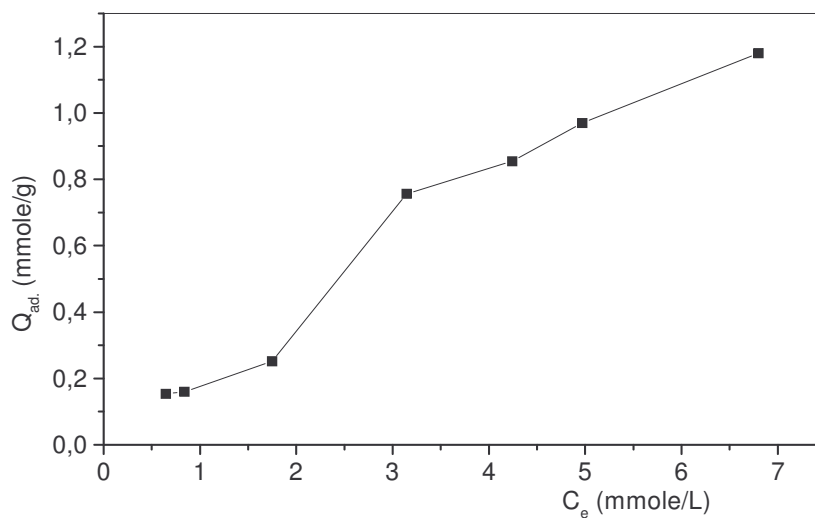


Figure IV.3 : Adsorption du 2-chlorophénol par le complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite

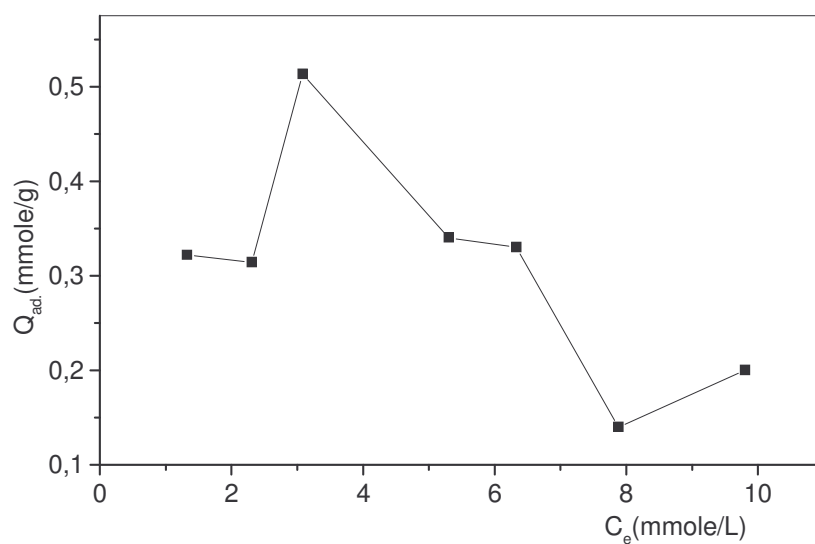


Figure IV.4 : Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite

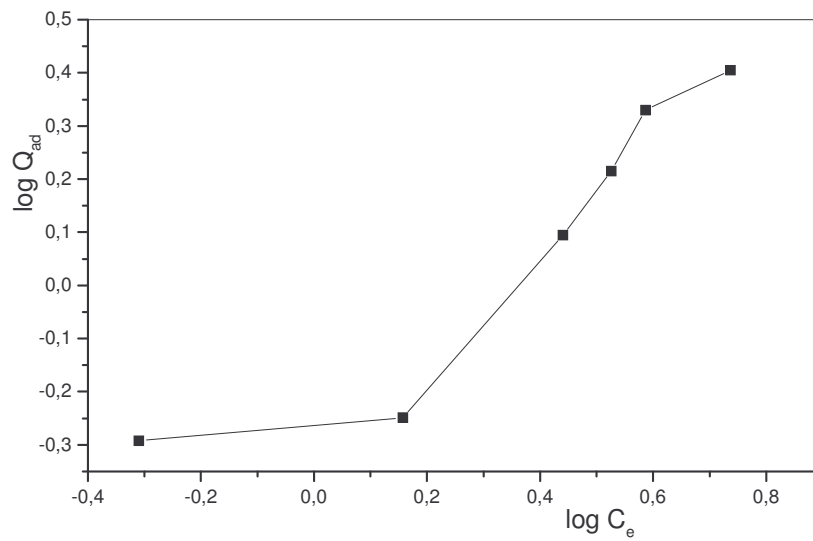


Figure IV.5 : Adsorption du phénol par le complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe (II) échangé sur la montmorillonite

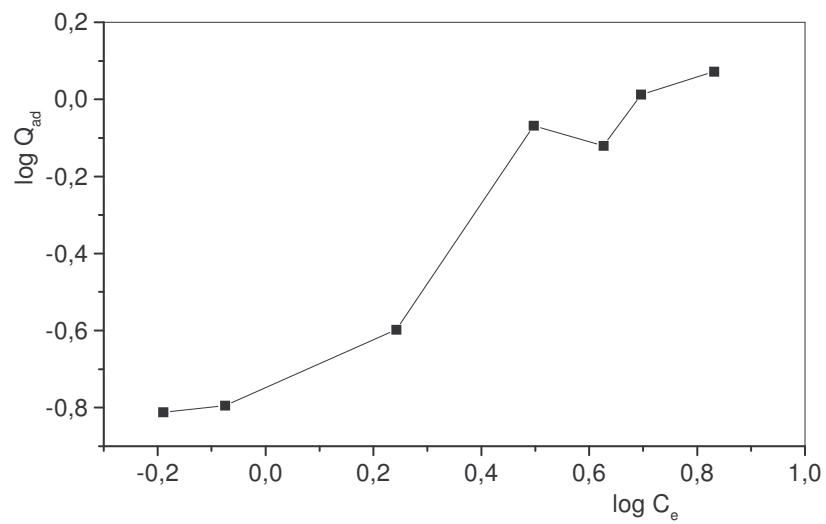


Figure IV.6 : Adsorption du 2-chlorophénol par le complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe (II) échangé sur la montmorillonite

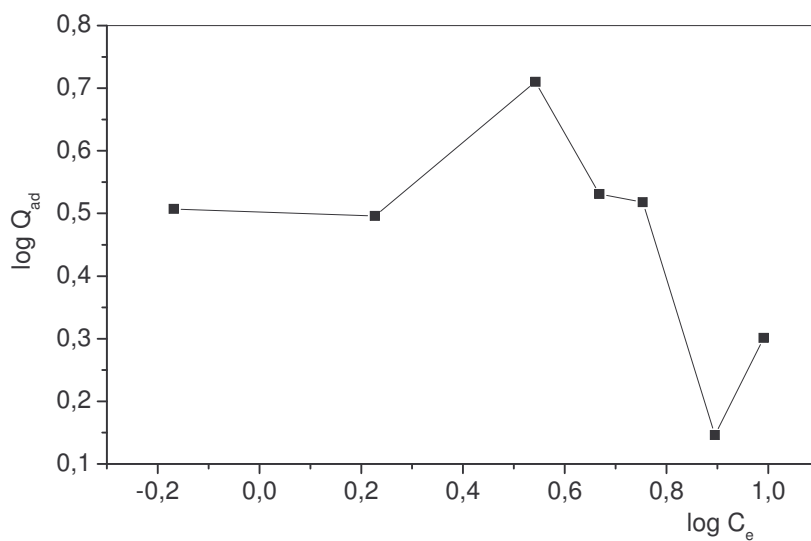


Figure IV.7 : Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite

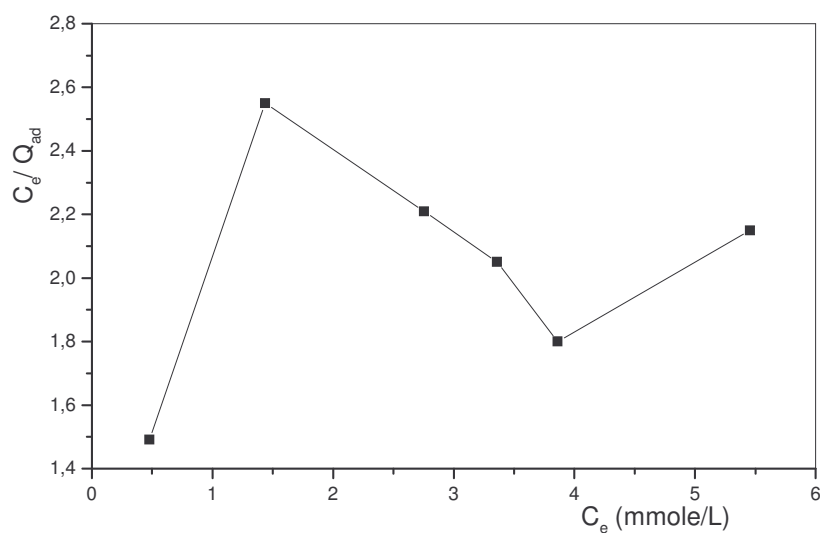


Figure IV.8 : Adsorption du phénol par le complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite

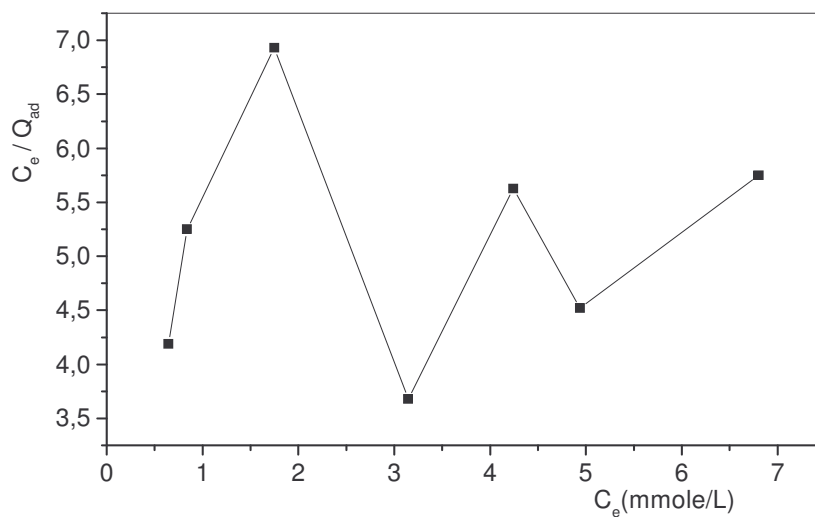


Figure IV.9 : Adsorption du 2-chlorophénol par le complexe tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite

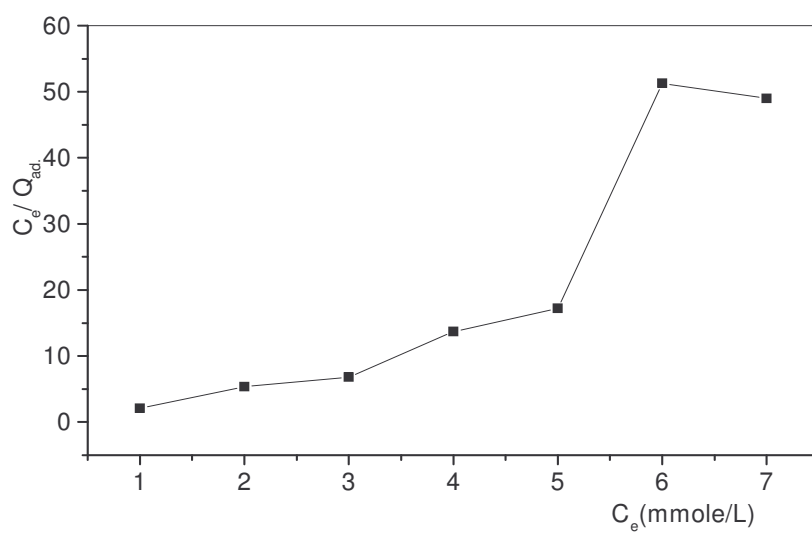


Figure IV.10 : Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe Tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) échangé sur la montmorillonite

IV.6.1.b- Cas du complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

Le tracé de la quantité adsorbée (Q_{ad}) en fonction de C_e , figures IV. (11, 12 et 13), montre que les isothermes d'adsorption du phénol, du 2-chlorophénol et du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite, sont linéaire pour le 2-chlorophénol et de type V relatif au type III pour le phénol et le 2,4,6-trichlorophénol.

Les isothermes linéaires décrivent le phénomène de partition entre les phases liquide-solide. Les isothermes de type V, figures IV. (11 et 13), indiquent que la sorption est saturée lorsque la concentration du 2,4,6-trichlorophénol en solution aqueuse dépasse 6 mmole/L. Dans le cas du phénol, la sorption passe par un maximum puis décroît pour une concentration supérieure à 5 mmole/L.

La différence dans la capacité de sorption, basée sur la différence de solubilité dans la phase aqueuse, s'explique principalement par l'interaction de Van der Waals entre le soluté et le groupe de la chaîne carbonée du complexe échangé.

Le tracé de $\log Q_{ad}$ en fonction de $\log C_e$ d'après le modèle de Freundlich, figures IV. (14, 15 et 16), indique que le coefficient de corrélation (R^2) relatif à l'adsorption du 2-chlorophénol est conforme au modèle de Freundlich, alors que l'adsorption du phénol et du 2,4,6-trichlorophénol ne l'est pas. La valeur de n , ($n_2 < 1$) inférieure à un, tableau IV.3, suggère que l'adsorption du 2-chlorophénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite est favorable.

Les courbes $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$, indiquent que l'adsorption du phénol, du 2-chlorophénol et du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite, ne suit pas le modèle de Langmuir, figures IV. (17, 18 et 19).

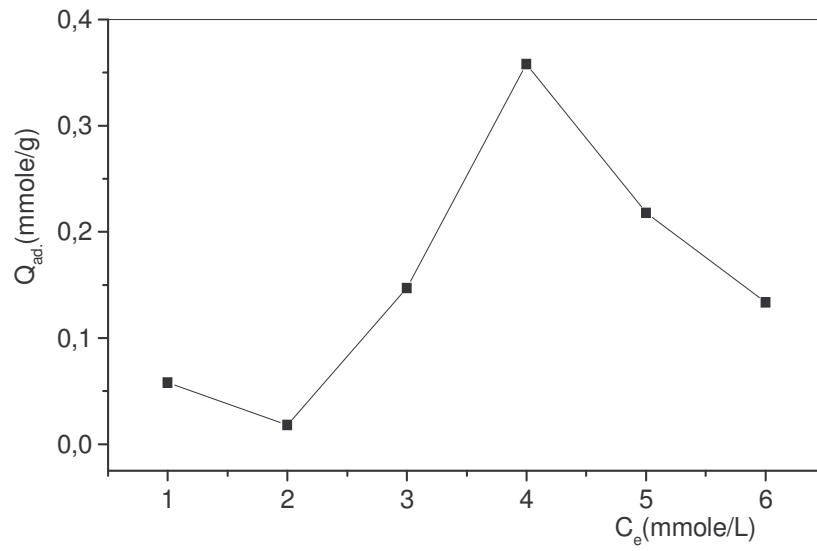


Figure IV.11: adsorption du phénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl)amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

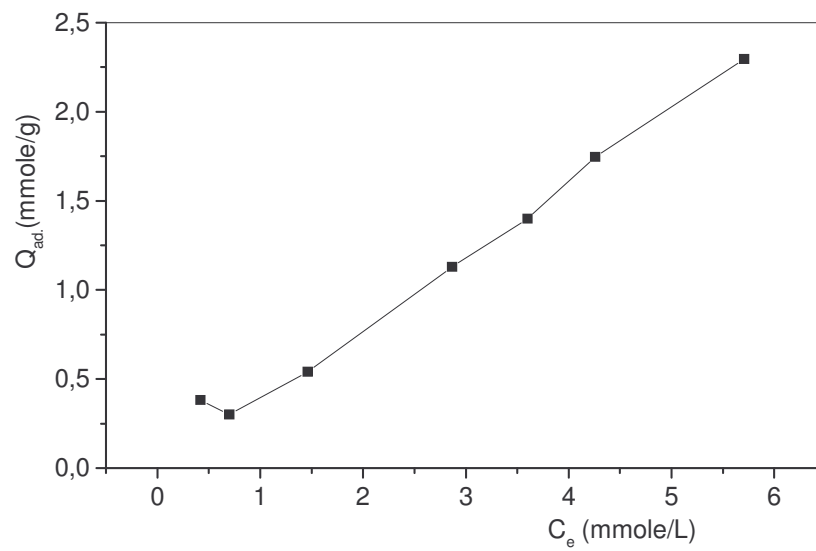


Figure IV.12: Adsorption du 2-chlorophénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

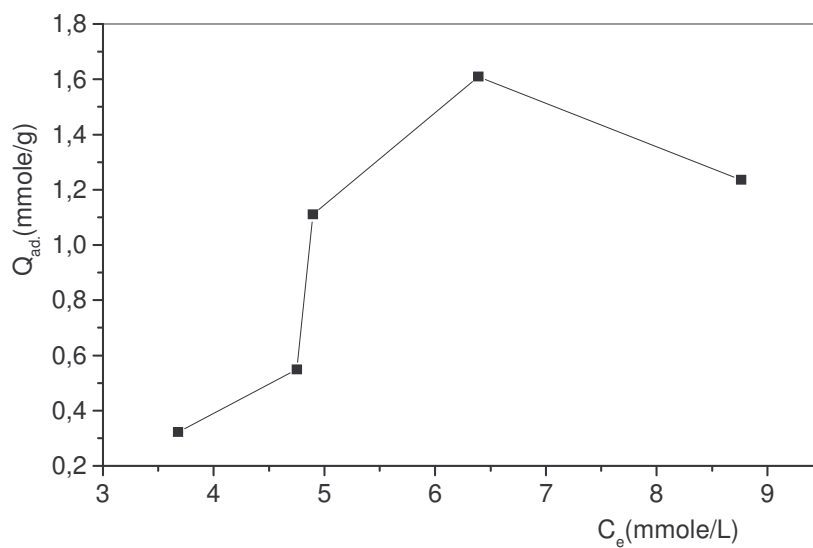


Figure IV.13: Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl)amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

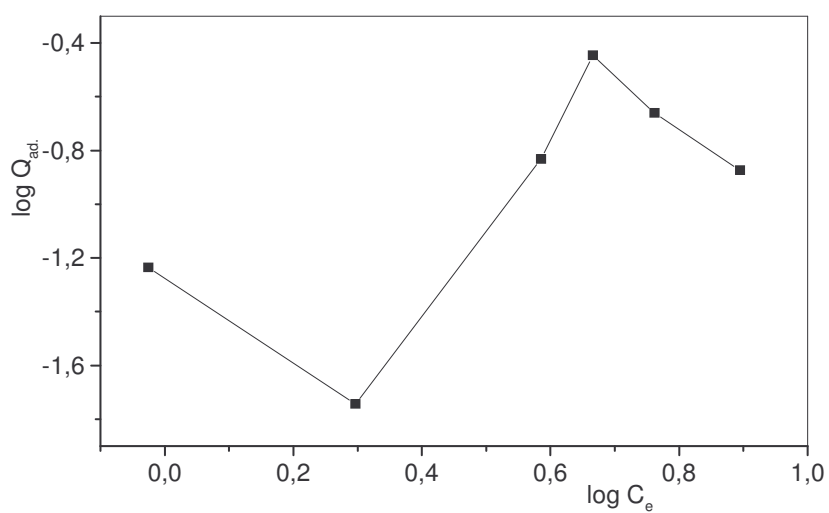


Figure IV.14 : Adsorption du phénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

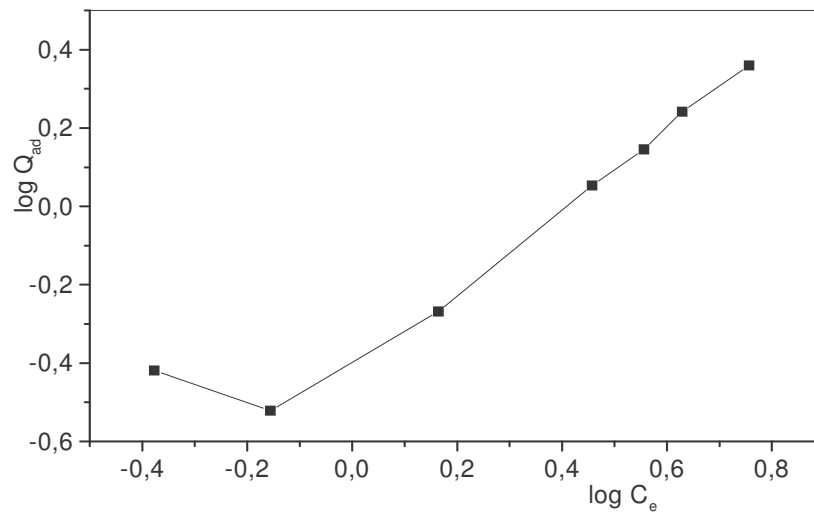


Figure IV.15 : Adsorption du 2-chlorophénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

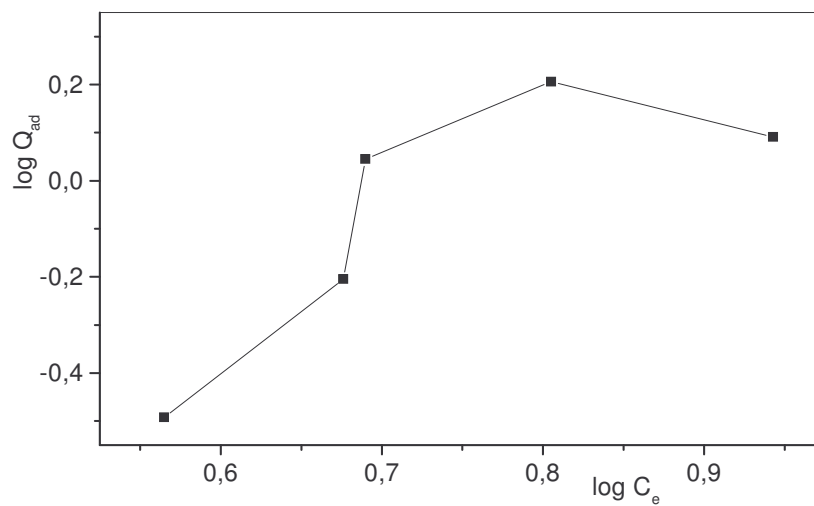


Figure IV.16 : Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

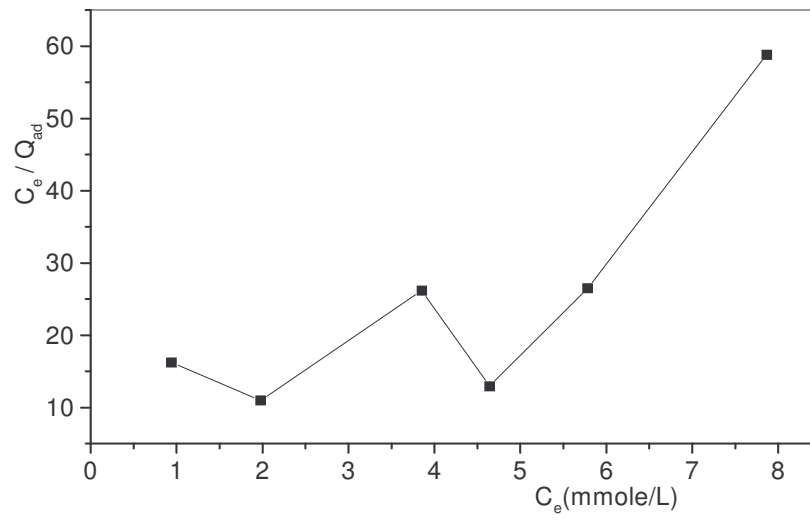


Figure IV.17 : adsorption du phénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl)amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

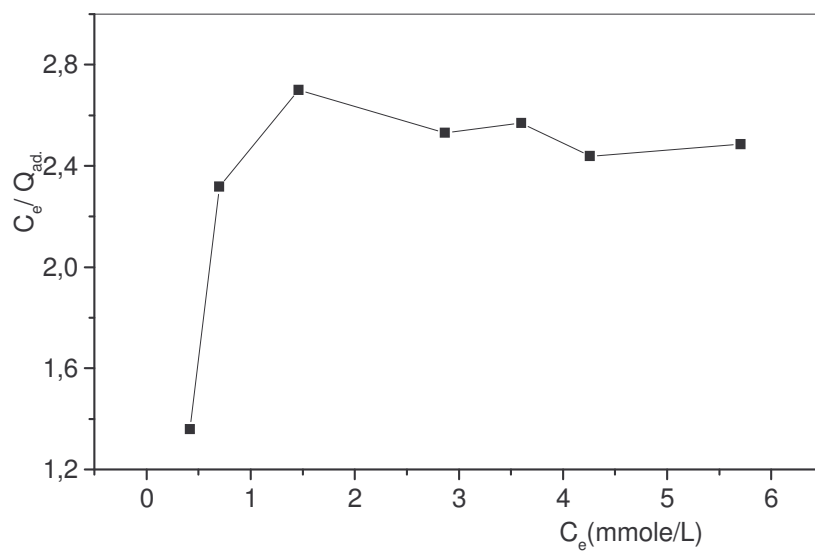


Figure IV.18 : Adsorption du 2-chlorophénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl)amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

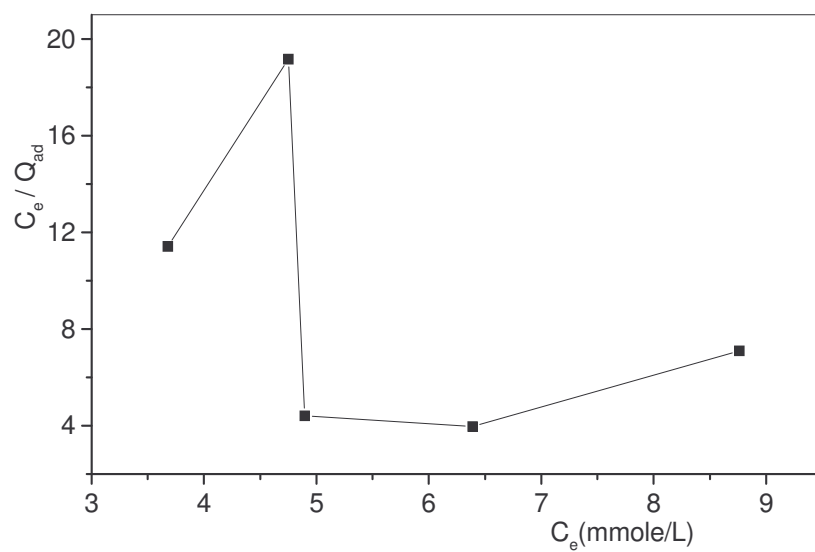


Figure IV.19 : Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe bis tri-(2-pyridyl)amine Fe(II) échangé sur la montmorillonite

IV.6.1.c- Cas du complexe bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl)borato] Fe (II) échangé sur la montmorillonite.

Selon le modèle linéaire, les figures IV. (20 et 21) montrent que les isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol et du 2,4,6-trichlorophénol par l'argile Na-montmorillonite échangée avec le complexe bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl) borato] Fe (II) perchlorate sont de type V dans le cas du 2-chlorophénol et de type I pour le 2,4,6-trichlorophénol. Cependant, il n'y a pas d'adsorption pour le phénol.

L'isotherme, figures IV. 20, indique que la sorption est saturée lorsque la concentration du 2-chlorophénol en solution aqueuse dépasse 2 mmole/L, puis décroît légèrement.

L'isotherme de type I est caractérisée par deux parties, figure IV. 21 : la première correspond à la formation d'une monocouche et l'allure de l'isotherme est expliquée par le modèle de Langmuir.

Le tracé de $\log Q_{ad}$ en fonction de $\log C_e$, suivant le modèle de Freundlich, correspond à une isotherme d'adsorption linéaire pour le 2,4,6-trichlorophénol, figure IV. 23. Le coefficient de corrélation (R^2) montre que le comportement à la sorption du 2,4,6-trichlorophénol peut suivre le modèle de Freundlich pour une montmorillonite échangée, mais le comportement à la sorption du 2-chlorophénol ne suit pas ce modèle, figure IV. 22.

La valeur de n , ($n_3 > 1$) supérieure à un, tableau IV. 3, suggère que les liaisons d'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl)borato] Fe (II) échangé sur la montmorillonite sont fragiles et de type physique.

Le graphe $\frac{C_e}{Q_{ad}} = f(C_e)$ relatif à l'adsorption du phénol, du 2-chlorophénol et du

2,4,6-trichlorophénol, montre que seule l'adsorption du 2-chlorophénol par le complexe bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl)borato] Fe (II) perchlorate échangé sur l'argile montmorillonite est conforme au modèle de Langmuir ; la courbe de la figure IV. 24 étant linéaire.

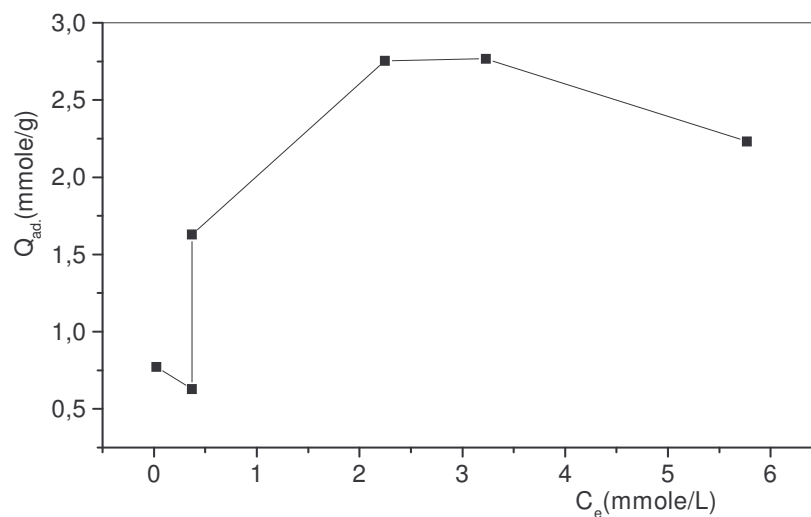


Figure IV.20 : Adsorption du 2-chlorophénol par le complexe bis-(hydrido tris-(1-pyrazolyl)borato) Fe(II) échangé sur la montmorillonite

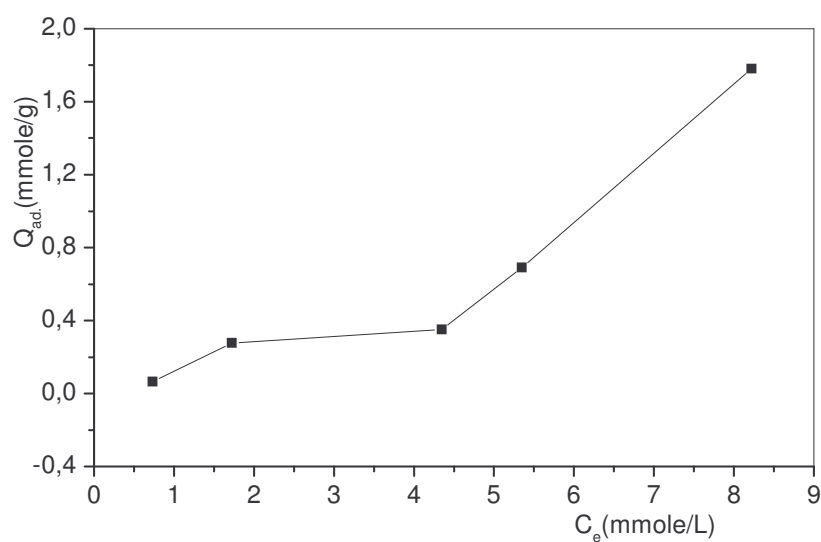


Figure IV.21 : Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe bis-(hydrido tris-pyrazolyl)borato Fe(II) échangé sur la montmorillonite

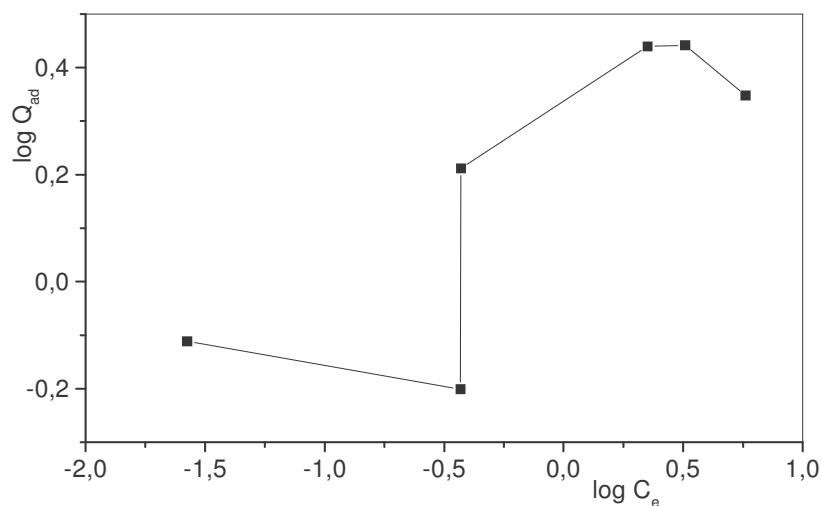


Figure IV.22: Adsorption du 2-chlorophénol par le complexe bis-(hydrido tris-(1-pyrazolyl)borato) Fe(II) échangé sur la montmorillonite

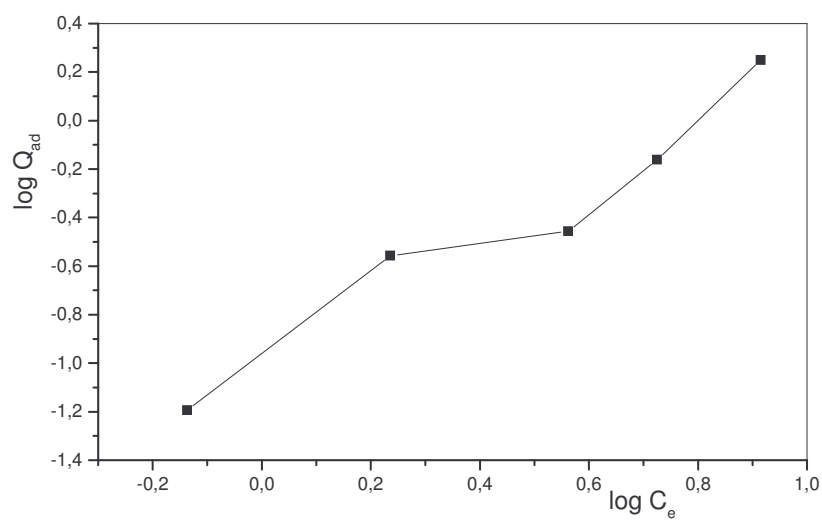


Figure IV.23 : Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe bis-(hydrido tris-(1-pyrazolyl) borato) Fe(II) échangé sur la montmorillonite

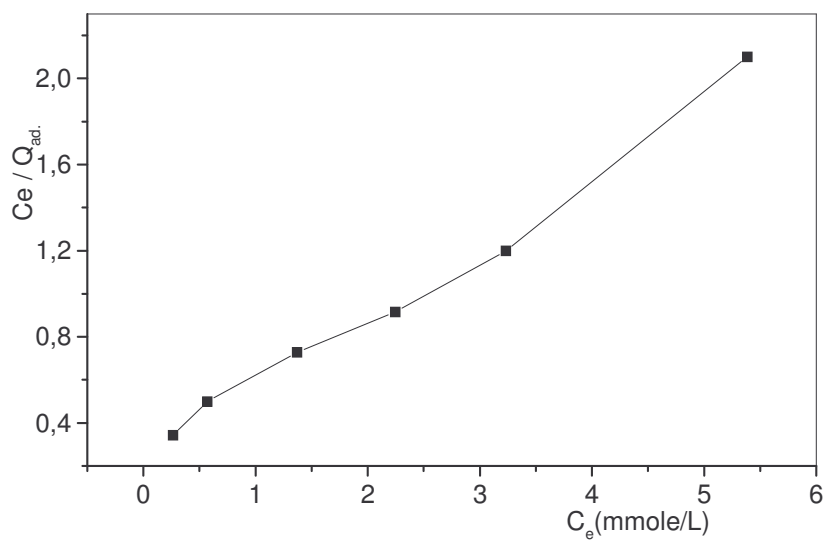


Figure IV.24 : Adsorption du 2-chlorophénol par le complexe bis-(hydrido tris pyrazolyl)borato Fe(II) échangé sur la montmorillonite

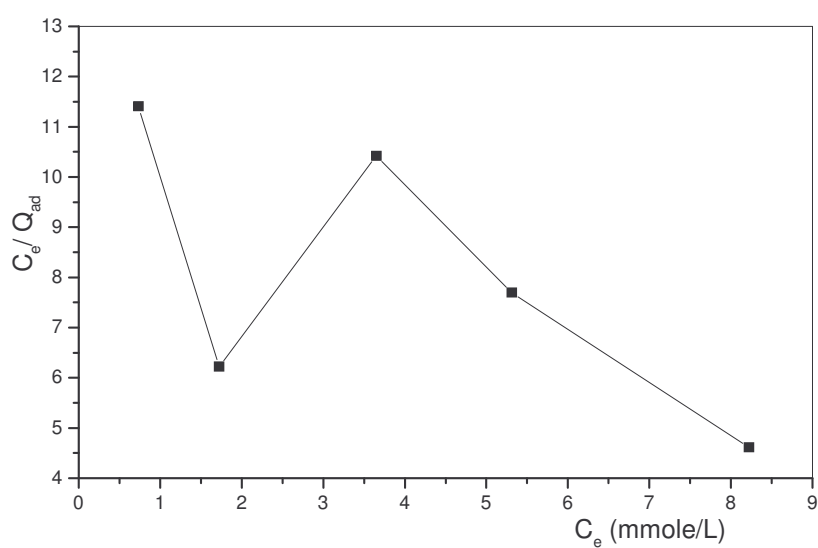


Figure IV.25 : Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol par le complexe bis-(hydrido tris pyrazolyl)borato Fe(II) échangé sur la montmorillonite

En conclusion, les résultats de l'adsorption du phénol, du 2-chlorophénol et du 2,4,6-trichlorophénol par les trois complexes du Fe(II) échangés sur l'argile indiquent,

dans nos conditions expérimentales, que le modèle de Langmuir n'est adapté que dans le cas de l'adsorption du 2-chlorophénol par les complexes bis tri-(2-pyridyl) amine Fe(II) et bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl)borato] Fe (II) perchlorate échangés sur l'argile.

Les isothermes de Langmuir ou isothermes d'adsorption de type I indiquent que la sorption s'est produite de façon prépondérante dans les micropores des couches intercalaires de l'organo-argile et sur les surfaces minérales.

En revanche, les isothermes qui ne sont pas de type Langmuir suggèrent que les pores des couches intercalaires n'étaient pas suffisamment grands pour s'adapter entièrement aux adsorbants nettement modifiés par l'eau. Ainsi, une épaisseur de la couche intercalaire beaucoup plus grande que les dimensions des molécules de sorbats peut permettre à des procédés de désorption de concurrencer la sorption [15].

Les valeurs de la constante de Freundlich K, tableau IV.3, montrent que l'adsorption est plus favorable dans le cas du phénol pour le complexe-1, du 2-chlorophénol pour le complexe-2 et du 2,4,6-trichlorophénol pour le complexe-3.

IV.6.2. Cas de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline

L'élimination de polluants organiques, comme l'aniline et la N,N-diméthylaniline, à partir de solution aqueuse reste un problème difficile.

Dans cette partie de notre travail, l'argile montmorillonite modifiée avec le cation diéthylammonium obtenu par protonation de la diéthylamine in situ avec HCl, était utilisée comme adsorbant pour la purification de l'eau contaminée avec de tels polluants organiques.

Nous avons examiné le mécanisme d'adsorption de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline par l'argile montmorillonite, modifiée ou non, avec des cations diéthylammonium, en étudiant l'influence de la masse de l'amine aliphatique, de la masse de l'argile et l'effet de HCl sur la protonation de la diéthylamine in situ sur le comportement adsorptif de cette argile.

Pour l'aniline et la N,N-diméthylaniline, acides aromatiques faibles, $pK_a = 4.63$ (cas de l'aniline) et $pK_a = 5.15$ (cas de la N,N-diméthylaniline), l'adsorption était mesurée à $pH = 7.5$, voisin du pH neutre de la suspension argileuse, pour assurer la forme moléculaire de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline.

IV. 6.2.1. Elimination de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline à partir de solution aqueuse par l'argile

La détermination par spectrophotométrie UV-visible des amines aromatiques, l'aniline et la N, N-diméthylaniline utilisées dans notre étude, a nécessité une mise au point du dosage : solubilisation, choix de la gamme de concentrations, pH , milieu et choix de la longueur d'onde d'absorption (λ_{max}) donnée par le spectre de chaque molécule, Annexe II.

IV. 6.2.1.2. Choix du pH

En solution aqueuse, le pH joue un rôle très important sur l'évolution de l'absorption de tout soluté. Selon le milieu acide ou basique, l'espèce en solution est fonction du pH et présente des formes chimiques différentes.

Les figures IV. (26 et 27) montrent l'effet du pH sur l'absorbance de l'aniline ($10^{-3}M$) et de la N,N-diméthylaniline ($10^{-3}M$) en milieu aqueux. Nous observons deux maximums d'absorption à $pH = 2.5$ et 7.5 pour les deux amines aromatiques étudiées.

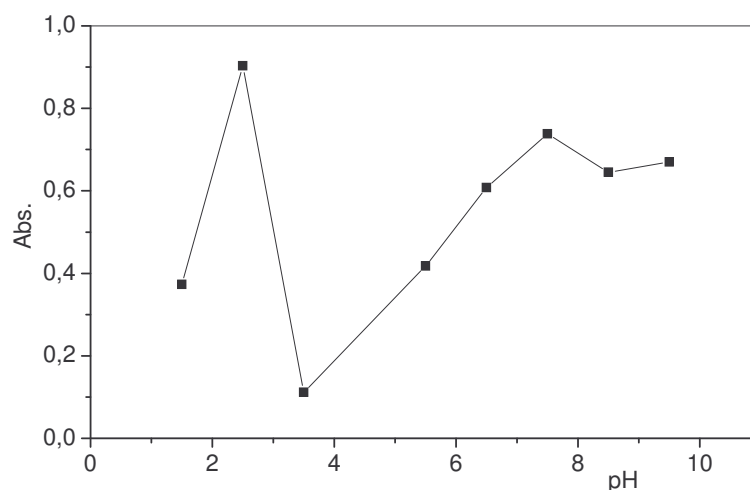


Figure IV. 26 : Influence du pH sur l'absorbance de l'aniline (10^{-3} M) en milieu aqueux

- $\lambda_{\max} = 280$ nm, à $25 \pm 0,1$ °C.

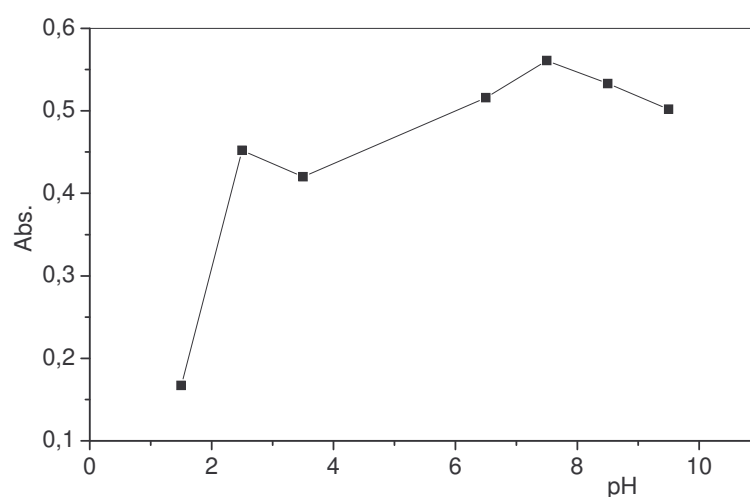


Figure IV.27 : Effet du pH sur le comportement de la N, N-diméthylaniline (10^{-3} M) en milieu

aqueux, $\lambda_{\max} = 252$ nm, à $25 \pm 0,1$ °C.

En solution aqueuse, la nature des forces d'interaction adsorbat-adsorbant dépend principalement du pH.

Nous avons choisi de travailler à $\text{pH} = 7,5$, très proche du pH neutre des suspensions argileuses, il correspond au second maximum d'absorption des deux polluants. Tous les essais expérimentaux sont réalisés à un $\text{pH} = 7,5$ et à $25 \pm 0,1$ °C.

IV. 6.3. Argile non modifiée : Influence réciproque de la masse d'argile et de la concentration du polluant

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à une concentration fixe ou variable du polluant et une masse fixe ou variable d'argile non modifiée.

IV. 6.3. 1. Influence de la masse de l'argile

Les adsorptions sont réalisées à une concentration fixe de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline et une masse variable d'argile non modifiée (0.1g à 1g).

Les figures IV. (28 et 29) montrent l'effet de la masse d'argile sur l'élimination des polluants. Les courbes de ces figures, donnant l'adsorption en fonction de la masse d'argile introduite, indiquent que le pourcentage d'élimination de l'aniline varie de 2 à 50% (au maximum) pour une gamme de concentration : 10^{-4} - 5.10^{-3} M.

Dans le cas de la N,N-diméthylaniline, la fixation se situe entre 30 et 50% pour une concentration variant entre 10^{-3} M et 5.10^{-3} M.

IV. 6.3. 2. Influence de la concentration du polluant

Les courbes des figures IV. (30 et 31), donnant l'adsorption en fonction de la concentration des polluants (l'aniline et la N,N-diméthylaniline) pour une masse fixe d'argile introduite, font apparaitre que le % d'élimination de la N,N-diméthylaniline reste faible, 35 à 45 % au maximum, entre 5.10^{-4} M et 10^{-3} M dans l'ensemble des cas.

Il en est de même pour le pourcentage d'élimination qui reste faible, 10-50% au maximum, dans le cas de l'aniline.

L'allure des courbes montre que l'influence réciproque, de la masse d'argile non modifiée et de la concentration du polluant, n'a pas d'influence sur l'élimination des deux polluants.

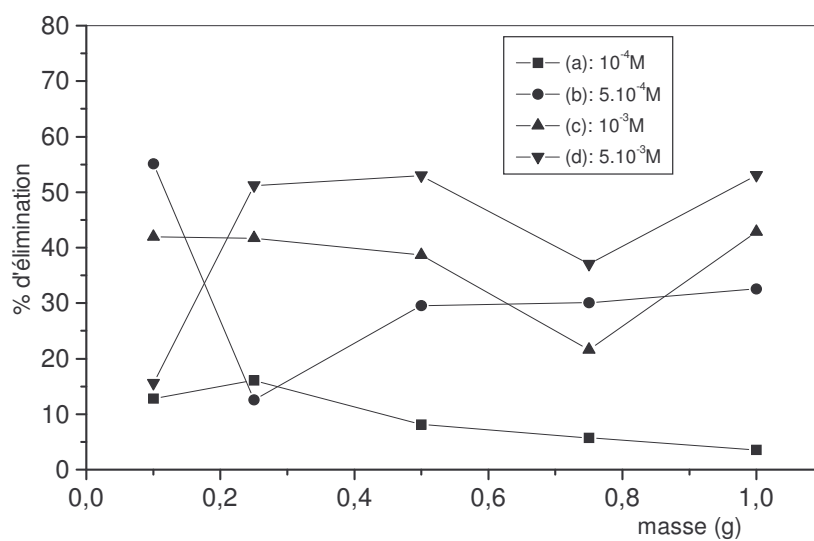


Figure IV. 28 : Influence de la masse d'argile sur l'élimination de l'aniline par l'argile non modifiée, $pH = 7.5$ à $25 \pm 0.1^{\circ}C$

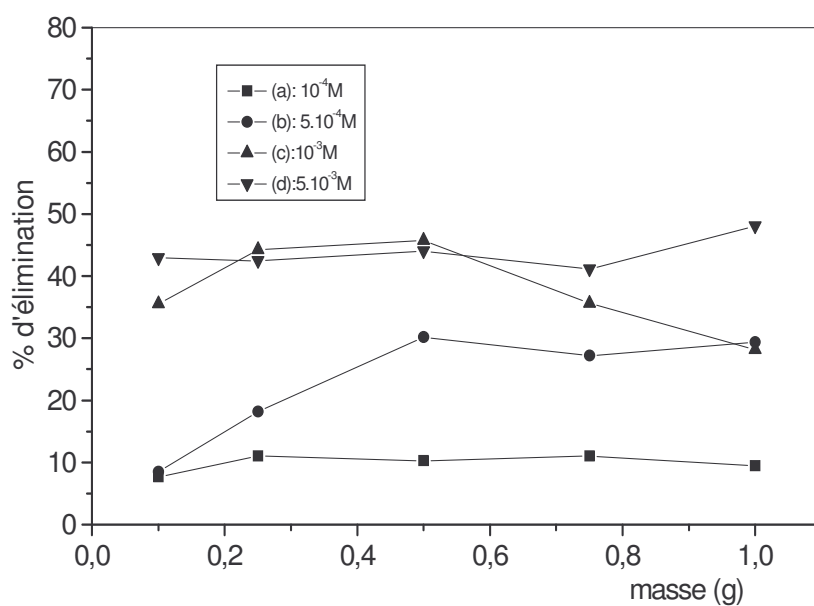


Figure IV. 29 : Influence de la masse d'argile sur l'élimination de la N, N-diméthylaniline par l'argile non modifiée, $pH = 7.5$ à $25 \pm 0.1^{\circ}C$

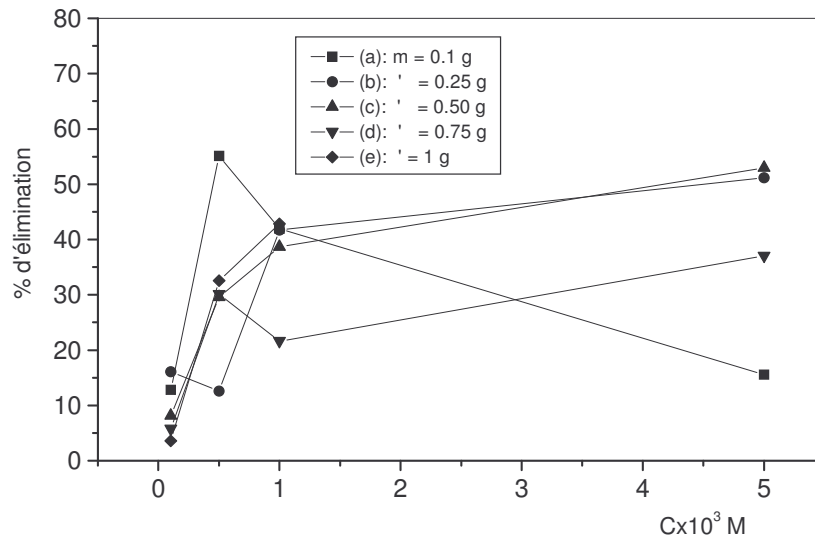


Figure IV.30 : Influence de la concentration de l'aniline sur son élimination par l'argile non modifiée, $\text{pH} = 7.5$ à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

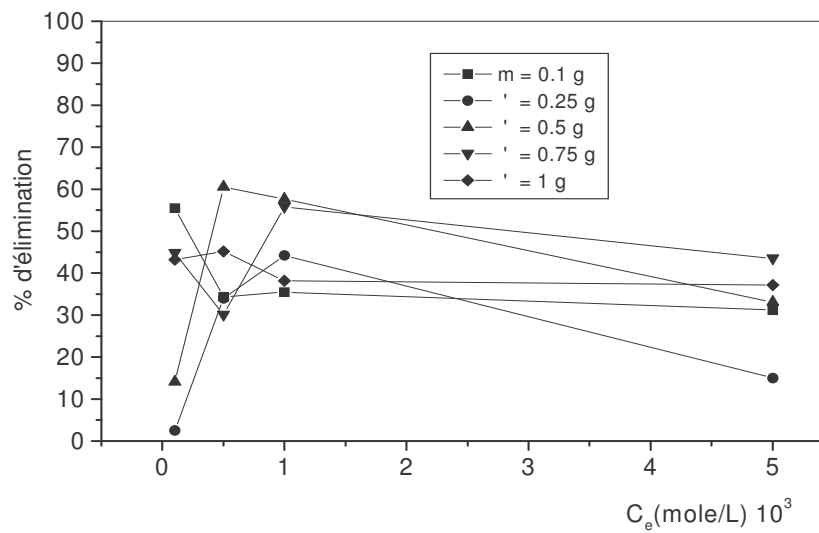


Figure IV.31: Influence de la concentration de la N,N-diméthylaniline sur son élimination par l'argile non modifiée, $\text{pH} = 7.5$ à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

IV. 6.3.3. Argile modifiée : Influence simultanée de la concentration d'acide et de la masse de l'amine aliphatique

Les résultats expérimentaux précédents montrent que l'utilisation d'une argile non modifiée, bien que traitée par un acide, ne permet pas une élimination de plus de 50% (au maximum) de polluants.

Dans cette partie de notre travail, nous avons procédé à la modification de l'argile avec le cation diéthylammonium par traitement acide (HCl) in situ.

Les figures IV. (32, 33 et 34) montrent que le pourcentage d'élimination de l'aniline varient entre 70 et 85% et ce, pour $[HCl] = 0.25 M$, $[HCl] = 0.5 M$ et $[HCl] = 0.8 M$.

Dans le cas de la N, N-diméthylaniline, ce pourcentage d'élimination varie entre 68 et 80%, figures IV. (35 et 36).

Aussi, on peut observer, figures IV. (37 et 38), que le pourcentage d'élimination par une argile traitée et modifiée est en moyenne deux fois plus important que celui obtenu avec une argile non modifiée. Le pourcentage le plus élevé correspond à l'échange de 1.8 mg/L en ion ammonium.

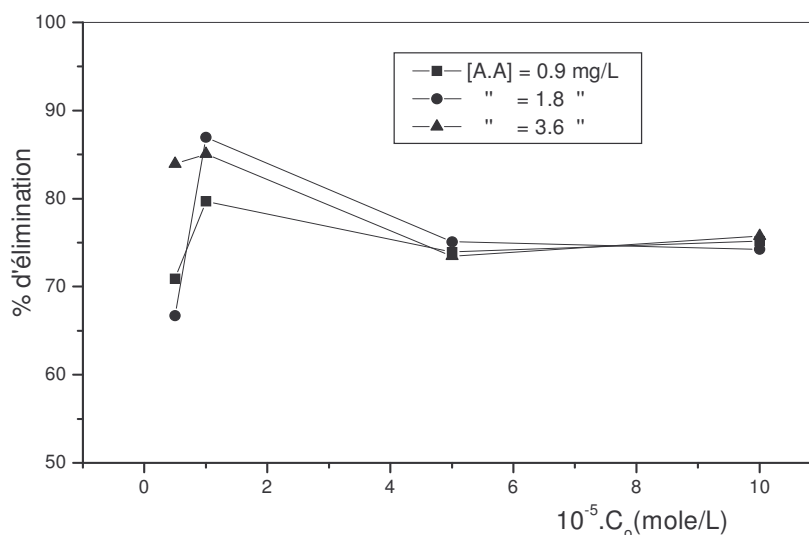


Figure IV.32 : Influence de la masse du cation ammonium sur l'élimination de l'aniline par l'argile modifiée, $[HCl] = 0.25M$, à $25 \pm 0.1^\circ C$

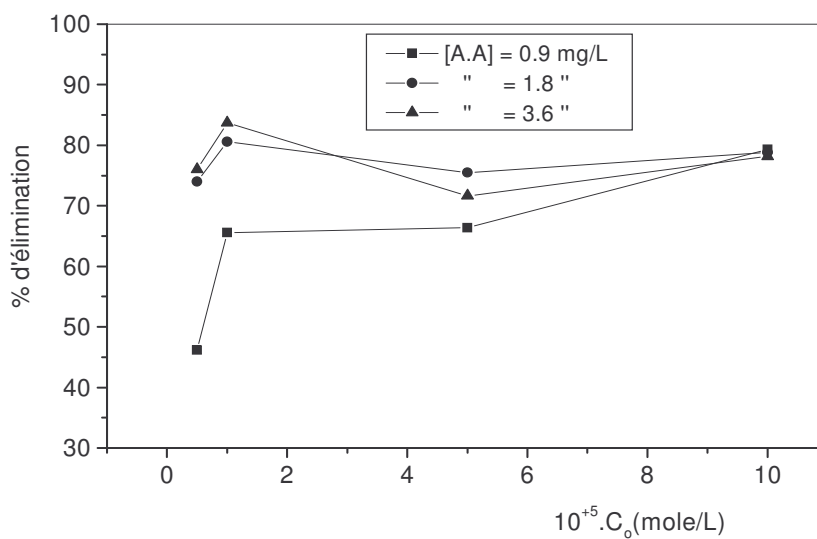


Figure IV.33 : Influence du cation ammonium sur l'élimination de l'aniline par l'argile modifiée, [HCl] = 0.5 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

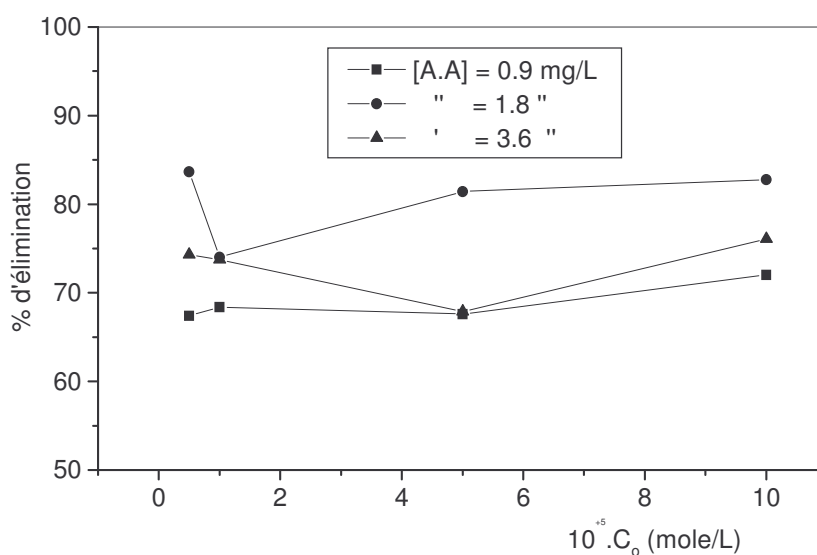


Figure IV.34 : Influence de la masse du cation ammonium sur l'élimination de l'aniline par l'argile modifiée, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

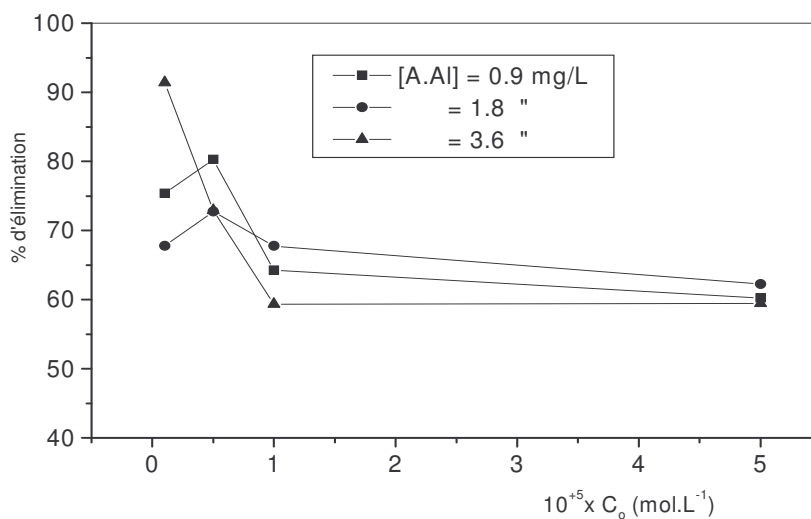


Figure IV. 35 : Influence de la masse du cation ammonium sur l'élimination de la N, N-diméthylaniline par l'argile modifiée, [HCl] = 0.5 M, à 25 ± 0.1°C

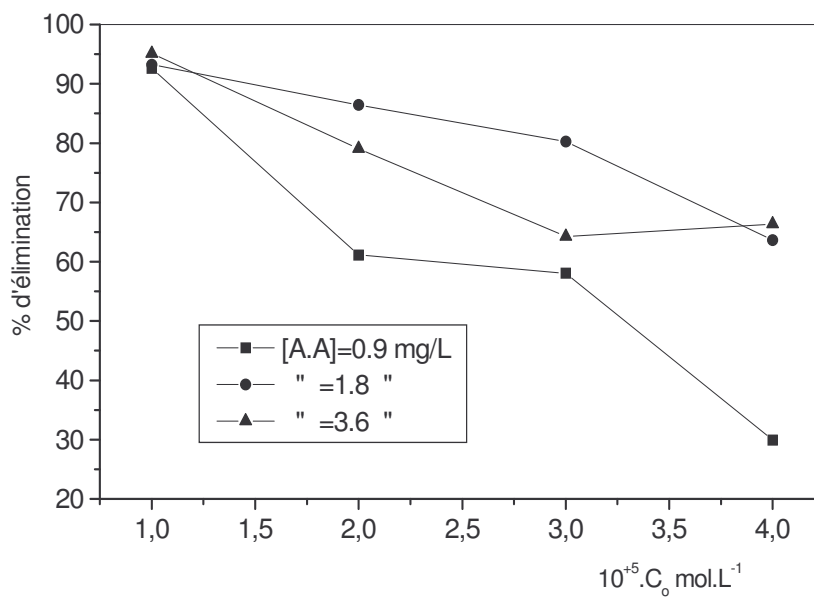


Figure IV. 36 : Influence de la masse du cation ammonium sur l'élimination de la N, N-diméthylaniline par l'argile modifiée, [HCl] = 0.8 M, à 25 ± 0.1°C

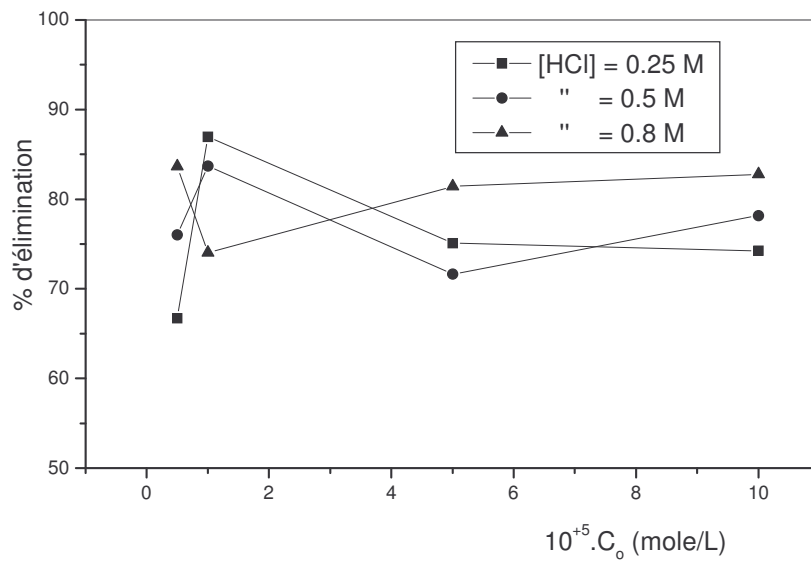


Figure IV.37 : Influence de la concentration d'acide sur l'élimination de l'aniline par l'argile modifiée, [A.A] = 1.8 mg/L, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

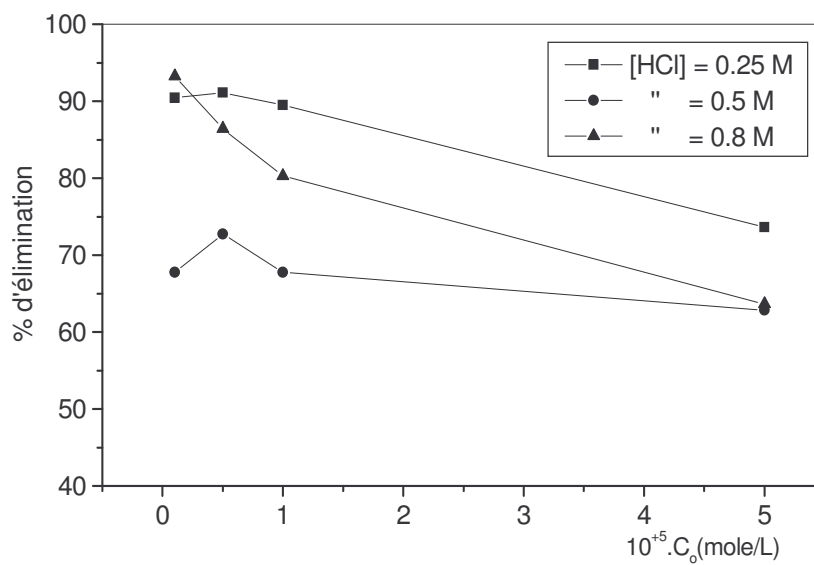


Figure IV.38 : Influence de la concentration de l'acide sur l'élimination de la N,N-diméthylaniline par l'argile modifiée, [A.A] = 1.8 mg/L, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

IV.6.4. Mécanisme d'adsorption : cas de l'aniline et de la N, N-diméthylaniline

Dans cette partie, nous avons examiné le mécanisme d'adsorption de l'aniline et de la N, N-diméthylaniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium.

Pour l'aniline et de la N, N-diméthylaniline, acides aromatiques faibles dont les pK_a sont : $pK_a = 4.53$ (aniline) et $pK_a = 5.15$ (N,N-diméthylaniline), l'adsorption est mesurée à $pH = 7.5$ pour assurer à la fois la forme moléculaire des produits et le pH neutre de la suspension argileuse.

Les équations standard des modèles linéaires, de Freundlich et de Langmuir utilisées pour décrire l'adsorption à l'interface solide-liquide, permettent à partir des valeurs expérimentales obtenues de rendre compte de la conformité ou non du phénomène d'adsorption de tels modèles.

a- Cas de l'aniline

Selon le modèle linéaire, les figures IV. (39a, 40a et 41a) montrent que les isothermes d'adsorption de l'aniline par l'argile Na-montmorillonite échangée avec le cation diéthylammonium sont de type I pour $[A.A] = 0.9$ mg/L et $[A.A] = 1.8$ mg/L. Cependant, le type est indéfini pour $[A.A] = 3.6$ mg/L.

Le tracé de $\log Q_{ad}$ en fonction de $\log C_e$, suivant le modèle de Freundlich, figures IV. (39b et 40b) correspond à une isotherme d'adsorption dont le coefficient de corrélation (R^2) montre que le comportement à la sorption de l'aniline peut suivre le modèle de Freundlich pour une montmorillonite échangée pour $[A.A] = 0.9$ mg/L et $[A.A] = 1.8$ mg/L. Cependant, le comportement à la sorption de l'aniline ne suit pas ce modèle pour $[A.A] = 3.6$ mg/L, figure IV. 41b.

La valeur de n , ($n_1 > 1$ et $n_2 > 1$) supérieure à un, tableau IV. 4, suggère que les liaisons d'adsorption de l'aniline par la montmorillonite modifiée sont fragiles et de type physique. Le tableau IV.4 donne les valeurs des constantes de Freundlich n et K .

Tableau IV.4 : Constantes de Freundlich, n et K

Molécule	[HCl] = 0.5 M	[HCl] = 0.8 M
Aniline	$n_1 = 1.4075$, $K_1 = 2.41 \cdot 10^5$ $n_2 = 1.35811$, $K_2 = 1.37 \cdot 10^5$ n_3 , K_3 : non déterminés (isotherme non linéaire)	n_1 , K_1 : non déterminés (isotherme non linéaire) $n_2 = 2.13874$, $K_2 = 1.73 \cdot 10^{10}$ $n_3 = 1.19707$, $K_3 = 2.26 \cdot 10^4$
N, N-diméthylaniline	isothermes non linéaires	isothermes non linéaires

Les indices 1, 2 et 3 correspondent à:

1 - [A.A] = 0.9 mg/L; 2 - [A.A] = 1.8 mg/L; 3 - [A.A] = 3.6 mg/L.

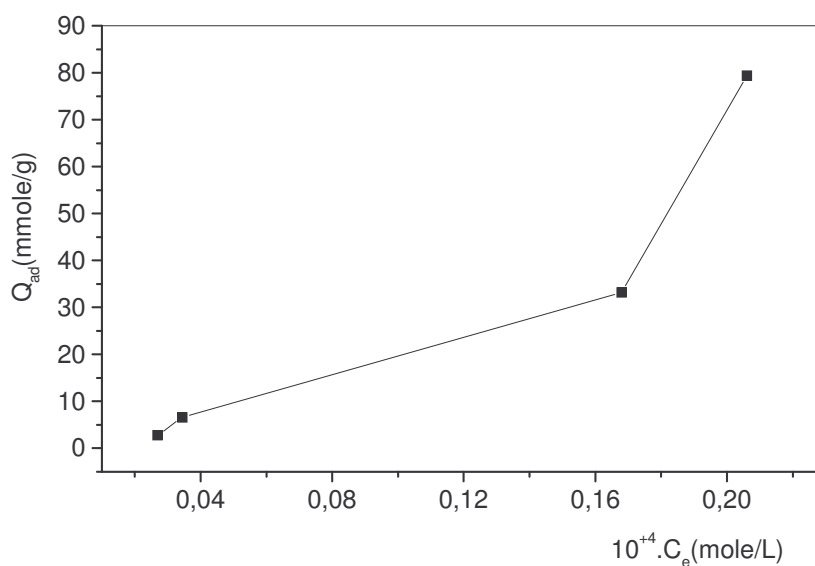


Figure IV. 39a : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 0.9 mg/L, [HCl] = 0.5 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

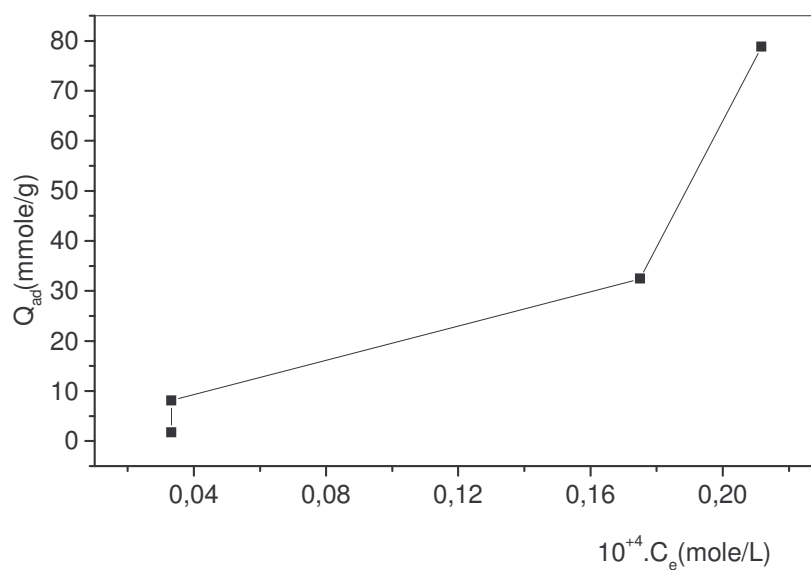


Figure IV.40a : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 1.8 mg/L, [HCl] = 0.5 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

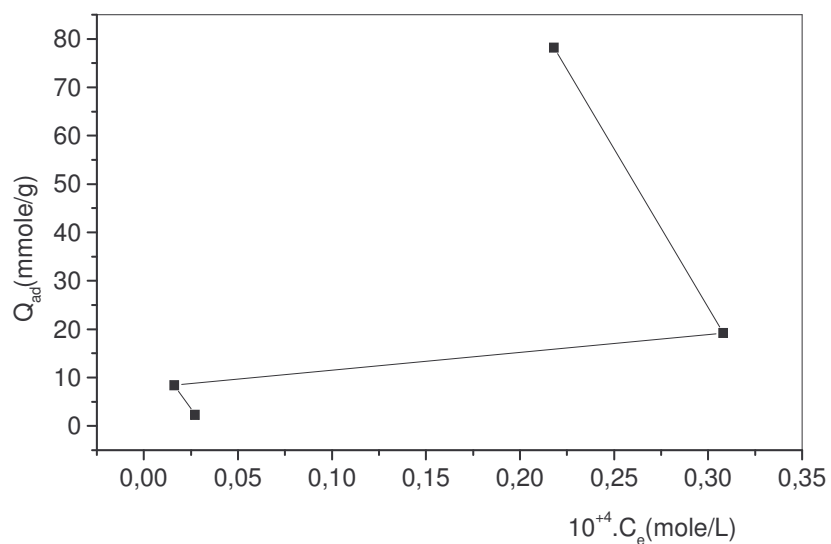


Figure IV.41a : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 3.6 mg/L, [HCl] = 0.5 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

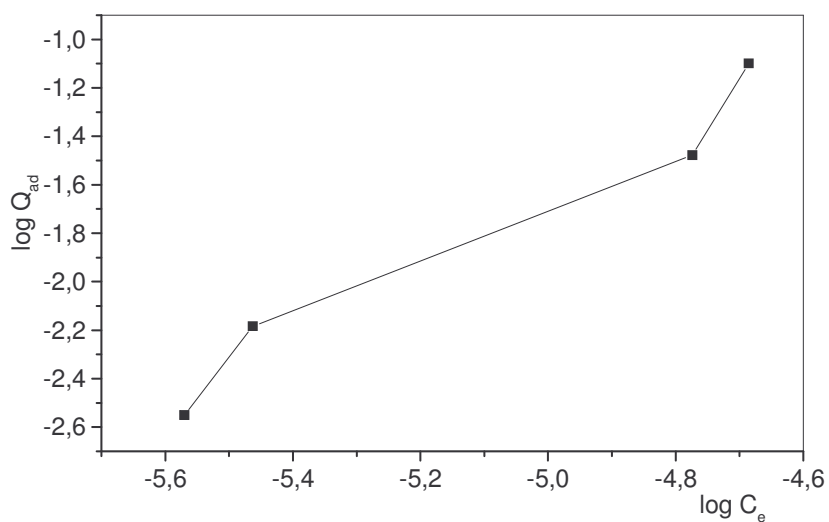


Figure IV.39b : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 0.9 mg/L, [HCl] = 0.5M , à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

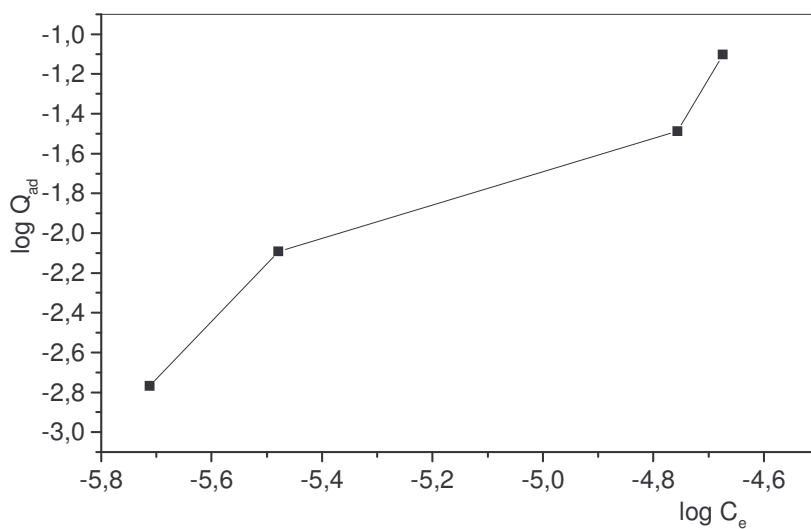


Figure IV.40b : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 1.8 mg/L, [HCl] = 0.5M , à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

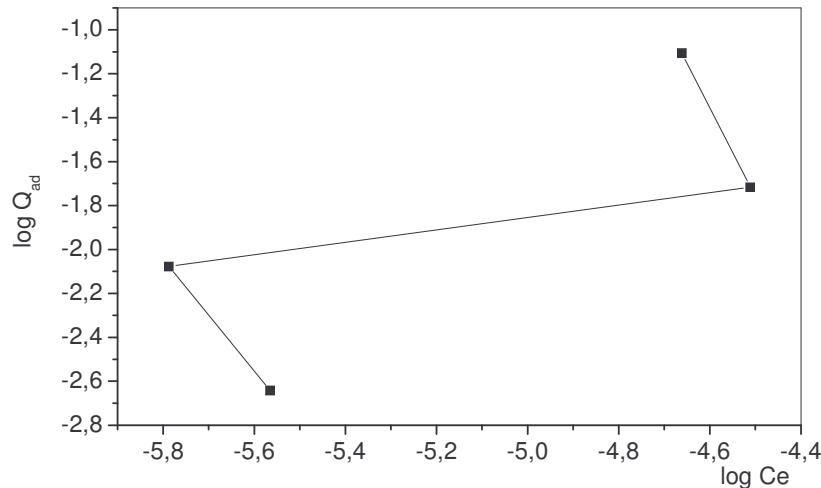


Figure IV.41b : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 3.6 mg/L, [HCl] = 0.5M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Dans le cas d'un traitement acide [HCl] = 0.8 M, le tracé de la quantité adsorbée (Q_{ad}) en fonction de C_e , figures IV. (42a, 43a), montre que les isothermes d'adsorption de l'aniline par le cation diéthylammonium échangé sur la montmorillonite sont linéaires pour [A.A] = 0.9 mg/L et [A.A] = 1.8 mg/L.

Cependant, l'isotherme d'adsorption de l'aniline par le cation diéthylammonium échangé sur la montmorillonite, [A.A] = 3.6 mg/L, est de type I, figures IV. 44a.

Le tracé de $\log Q_{ad}$ en fonction de $\log C_e$ d'après le modèle de Freundlich, figures IV. (42b, 43b et 44b), indique que le coefficient de corrélation (R^2) relatif à l'adsorption de l'aniline par le cation diéthylammonium échangé sur la montmorillonite, [A.A] = 3.6 mg/L, figure IV. 44b est conforme au modèle de Freundlich, alors que l'adsorption de l'aniline par le cation diéthylammonium échangé sur la montmorillonite pour [A.A] = 0.9 mg/L et [A.A] = 1.8 mg/L, ne l'est pas, figures IV. (42b et 43b).

La valeur de n , ($n_2 > 1$ et $n_3 > 1$) supérieure à un, tableau IV. 4, suggère que les liaisons d'adsorption de l'aniline par la montmorillonite modifiée sont fragiles et de type physique.

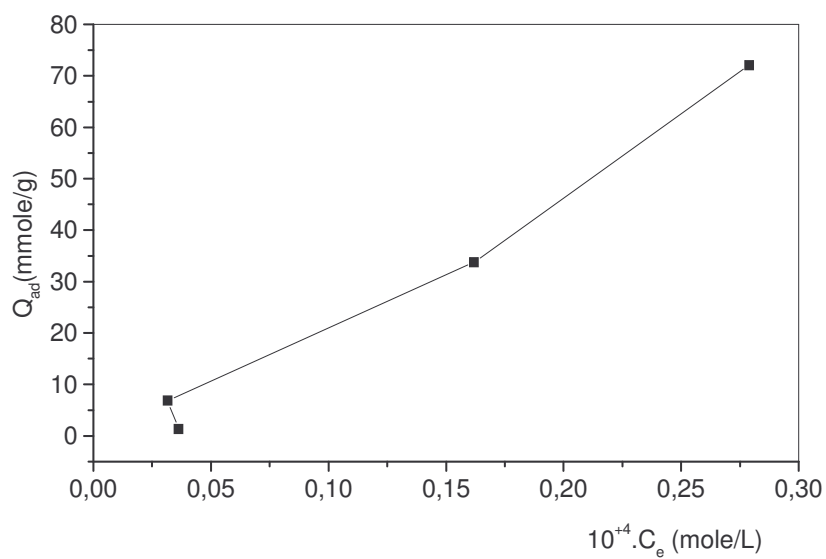


Figure IV.42a : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 0.9 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

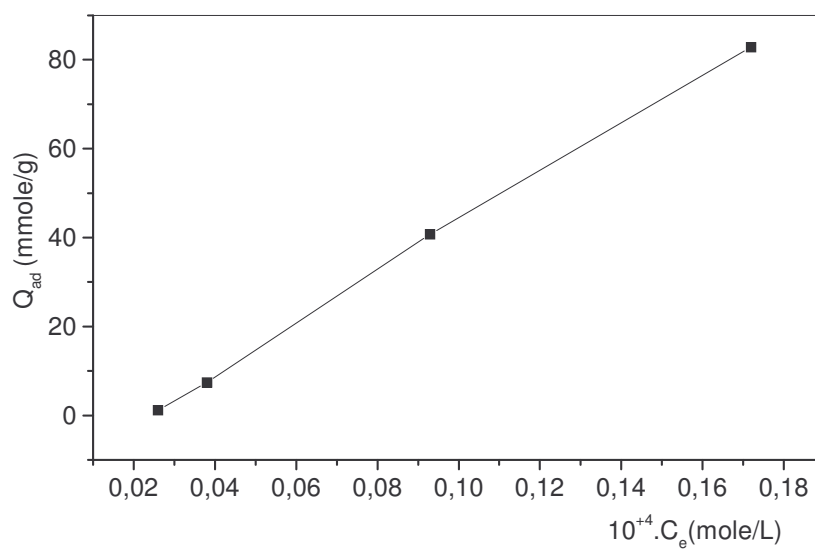


Figure IV.43a : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 1.8 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

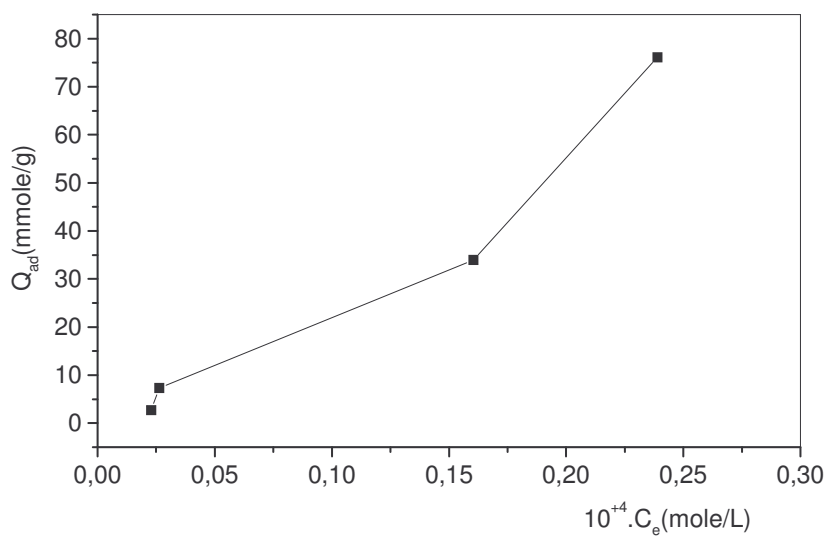


Figure IV.44a : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 3.6 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

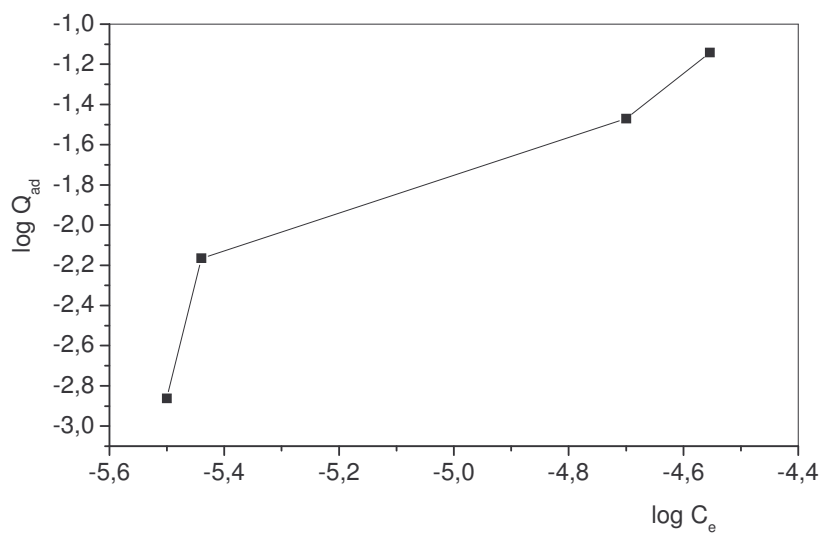


Figure IV.42b : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 0.9 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

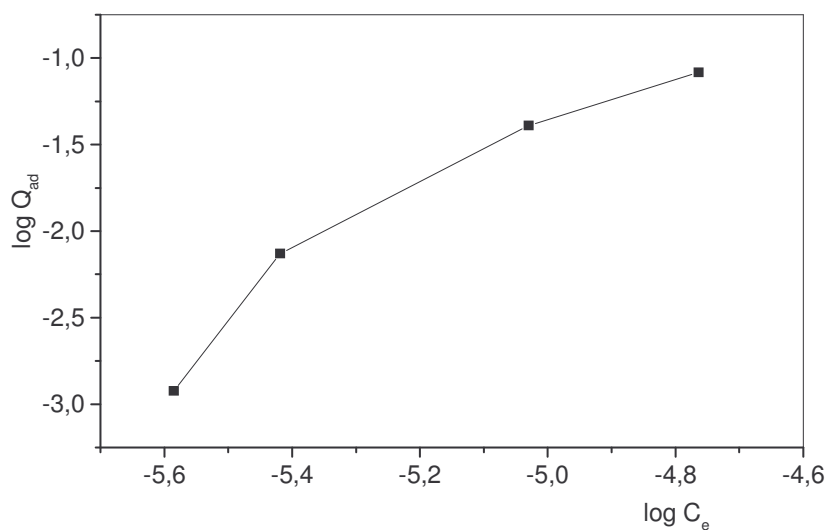


Figure IV.43b : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 1.8 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

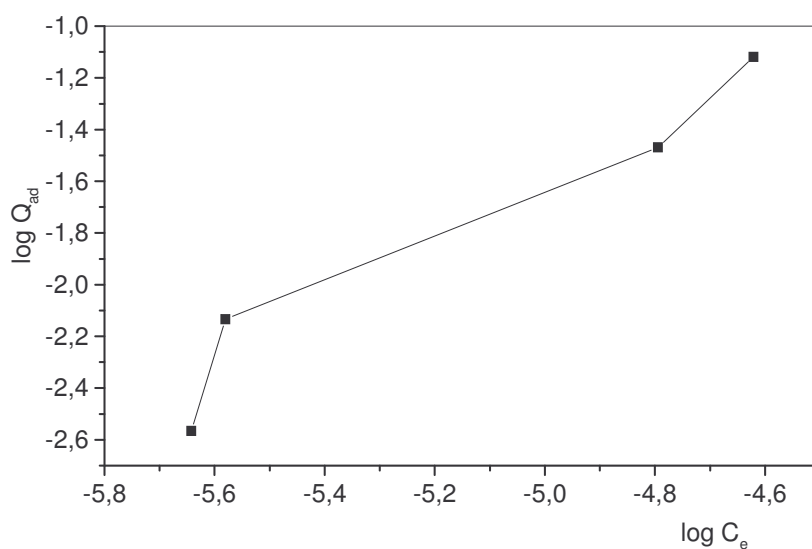


Figure IV.44b : Adsorption de l'aniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 3.6 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

b- Cas de la N, N-diméthylaniline

Selon le modèle linéaire, les figures IV. (45a et 46a) montrent que les isothermes d'adsorption de la N, N-diméthylaniline par l'argile échangée avec le cation diéthylammonium sont linéaires. Elles correspondent à la formation d'une monocouche et l'allure de l'isotherme est expliquée par le modèle de Langmuir.

Le tracé de $\log Q_{ad}$ en fonction de $\log C_e$, suivant le modèle de Freundlich, correspond à des isothermes d'adsorption non linéaires, figures IV. (45b et 46b). Le comportement à la sorption de la N, N-diméthylaniline ne suit le modèle de Freundlich pour une argile montmorillonite échangée avec le cation diéthylammonium.

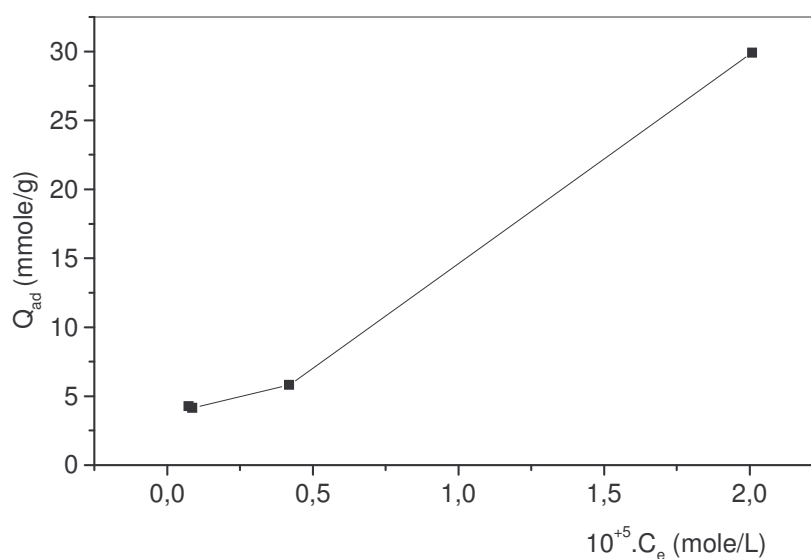


Figure IV.45a : Adsorption de la N,N-diméthylaniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 0.9 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

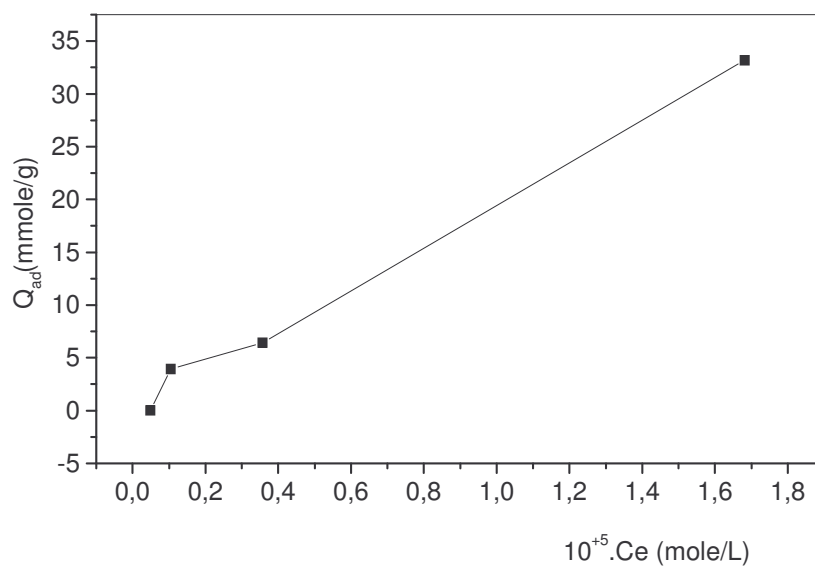


Figure IV.46a : Adsorption de la N,N-diméthylaniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 3.6 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

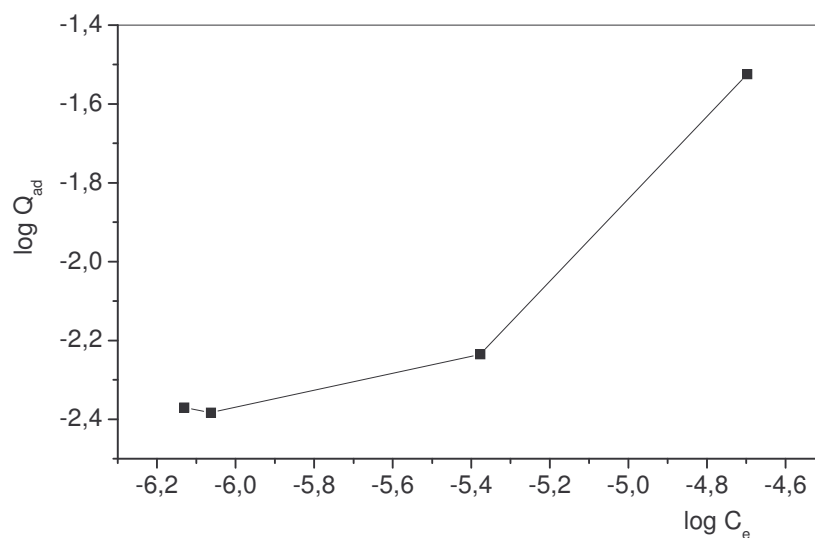


Figure IV.45b : Adsorption de la N,N-diméthylaniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 0.9 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

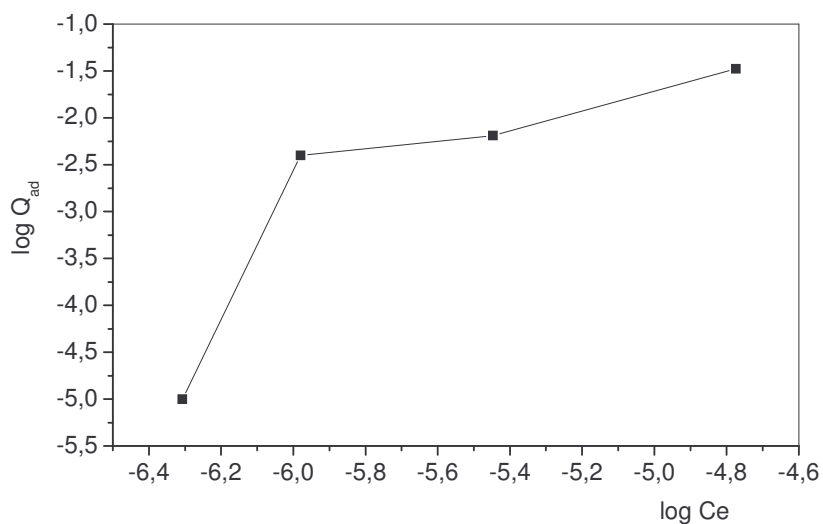


Figure IV.46b : Adsorption de la N,N-diméthylaniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 3.6 mg/L, [HCl] = 0.8 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

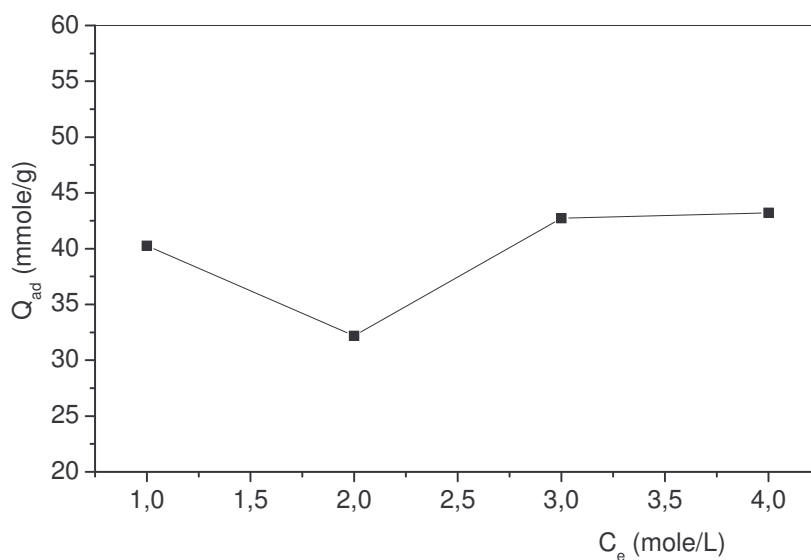


Figure IV.47a : Adsorption de la N,N-diméthylaniline par l'argile modifiée Avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 1.8 mg/L, [HCl] = 0.5 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

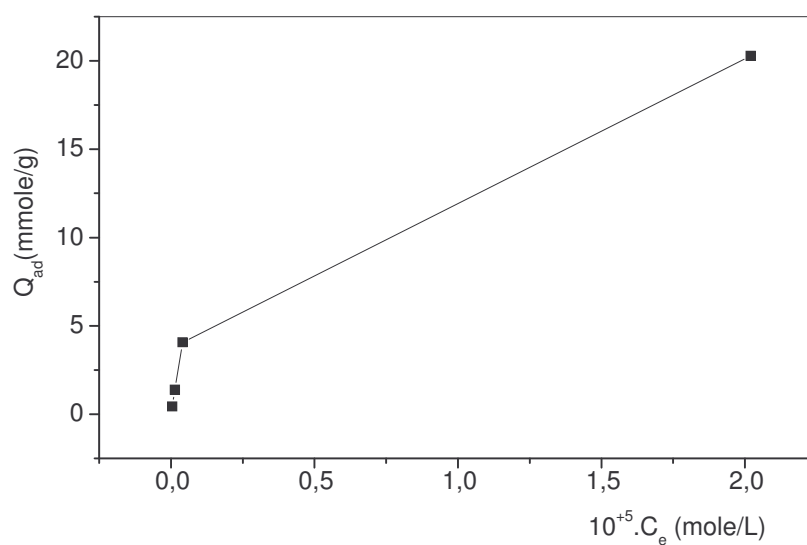


Figure IV.48a : Adsorption de la N,N-diméthylaniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 3.6 mg/L, [HCl] = 0.5 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

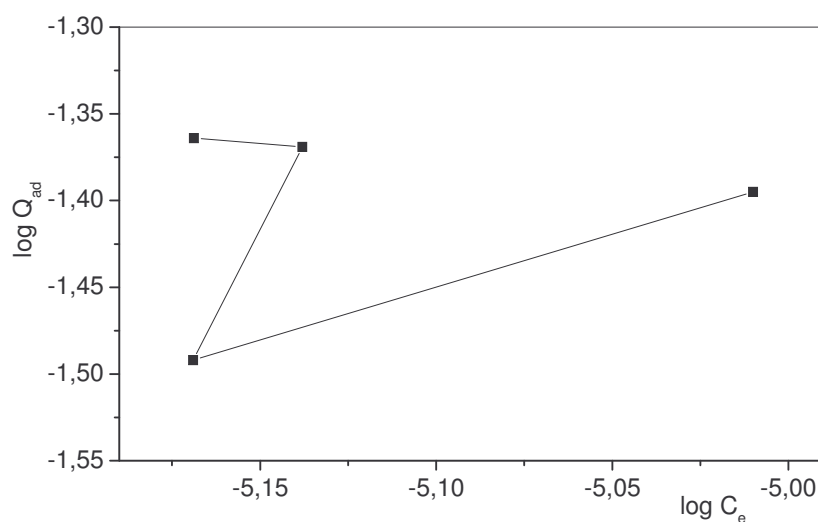


Figure IV.47b : Adsorption de la N,N-diméthylaniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 1.8 mg/L, [HCl] = 0.5 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

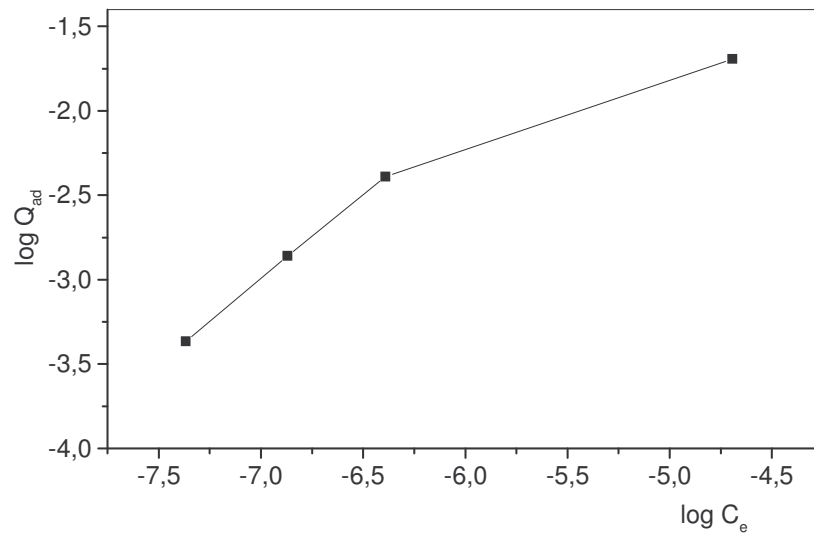


Figure IV.48b : Adsorption de la N,N-diméthylaniline par l'argile modifiée avec le cation diéthylammonium, [A.A] = 3.6 mg/L, [HCl] = 0.5 M, à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Conclusion

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

L'aniline, potentiellement toxique dans les milieux récepteurs formation de produits « azo » cancérigènes, est un intermédiaire dans la fabrication de teintures, de produits du caoutchouc et ceux formés par dégradation de pesticides comme les phénylcarbammates, etc. Ceci entraîne la contamination des sols par l'accumulation des dépôts de rejets.

Les résultats de l'adsorption de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline par le cation diéthylammonium échangé sur l'argile indiquent que le modèle de Langmuir et celui de Freundlich ne décrivent pas correctement le comportement adsorptif de ces deux molécules. L'adsorption reste conditionnée par le mode de traitement acide et du type de modification.

Les isothermes d'adsorption de l'aniline par l'argile échangée avec le cation diéthylammonium sont de type I pour $[A.A] = 0.9 \text{ mg/L}$ et $[A.A] = 1.8 \text{ mg/L}$. Ce qui montre que la sorption s'est produite de façon prépondérante dans les micropores des couches intercalaires de l'organo-argile et sur les surfaces minérales.

Cependant, Il est à noter que le comportement à la sorption de l'aniline peut suivre le modèle de Freundlich : cas de l'argile échangée avec $[A.A] = 0.9 \text{ mg/L}$ et $[A.A] = 1.8 \text{ mg/L}$.

La valeur de n , ($n_1 > 1$ et $n_2 > 1$) supérieure à un, tableau IV. 4, suggère que les liaisons d'adsorption de l'aniline par la montmorillonite modifiée sont fragiles et de type physique.

Les valeurs de la constante de Freundlich K , montrent que l'adsorption est plus favorable dans le cas de l'aniline pour $[A.A] = 1.8 \text{ mg/L}$ et $[HCl] = 0.8 \text{ M}$.

Pour ce qui est du comportement à la sorption de la N,N-diméthylaniline par l'argile échangée avec le cation diéthylammonium, l'allure des isothermes d'adsorption n'est pas expliquée par le modèle de Langmuir : isotherme d'adsorption de type non commun, figure IV.47a. Le modèle de Freundlich reste non conforme dans ce cas.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. T. A. Wolf, T. Demirel and E. R. Baumann, *Clays and Clay Minerals*, 33(4), 301-311 (1985)
2. T. A. Wolf, T. Demirel and E. R. Baumann, *J. WPCF*, 58(1), 68-76 (1986)
3. L. P. Meier, R. Nueesch and F. T. Madsen, *J. Colloid Interface Sci.*, 238, 24-32 (2001)
4. P. X. Wu, Z. W. Liao, H. F. Zhang and J. G. Guo, *Environment International*, 26, 401-407 (2001)
5. G. Sheng, C. T. Johnston, B. J. Teppen and S. A. Boyd, *J. Agric. Food Chem.* 49, 2899-2907 (2001)
6. G. Gupta and W. Gardner, *J. Hazardous Materials*, 118 (1-3), 81-83 (2005)
7. M. Kurian and S. Sugunan, *J. Chemical Engineering*, 115 (3), 139-146 (2006)
8. J. Ikhsana, M. J. Angovea, J. D. Welsa and B. B. Johnsona, *J. Colloid Interface Sci.*, 284 (2), 383-392 (2005)
9. J. Q. Jiang, C. Cooper and S. Ouki, *Chemosphere*, 47, 711-716 (2002)
10. W. Matthes and G. Kahr, *Clays and Clay Minerals*, 48 (6), 593-602 (2000)
11. G. Lagaly, *A 311*, 315-332 (1984), Proceedings of a Royal Society Discussion Meeting, Held on 9 & 10 Nov 1983, London the Royal Society, Edited by P. B. Tinker (1984)
12. R. K. Kukkadapu and S. A. Boyd, *Clays and Clay Minerals*, 43 (3), 318-323 (1995)
13. W. F. Jaynes and S. A. Boyd, *Soil Sci. Soc. AM. J.*, 55 (1), 43-48 (1991)
14. C. T. Cowan and D. White, *Clays and Clay Minerals*, 11, 459 (1962)
15. W. F. Jaynes and G. F. Vance, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 60 (6), 1742-1749 (1996)
16. K. Tamura and H. Nakazawa, *Clays and Clay Minerals*, 44 (4), 501-505 (1996)
17. O. Y. Known, K. W. Park and S. Y. Jeong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22 (7), 678-684 (2001)
18. D. Lee, K. Char, S. W. Lee and Y. W. Park, *J. Mater. Chem.*, 13, 2942-2947 (2003)
19. T. G. Danis, T. A. Albanis, D. E. Petrakis and P. J. Pomonis, *Wat. Res.* 32 (2), 295-302 (1998)

20. A. Weiss and K. J. Range, Proc. Int. Clay. Conf. Tokyo, 2, 185-186(1969)
21. A. Weiss, App. Clay Science, 4, 193-209 (1989)
22. M. Pospisil, P. Capkova, Z. Weiss, Z. Malac and J. Simonik, J. Colloid Interface Sci., 245, 126-132 (2002)
23. M. Pospisil, P. Capkova, D. Merinska, Z. Malac and J. Simonik, J. Colloid Interface Sci., 236,127-131(2001)
24. R. Sh. Juang, S. H. Lin and K. H. Tsao, J. Colloid Interface Sci. 254, 234-241 (2002)
25. H. P. Boehm, Ange. Chem., 5, 533-622 (1966)
26. W. F. Jaynes and S. A. Boyd, Clays and Clay Minerals, 39 (4), 428-436 (1991)
27. P. Capkova, P. Maly, M. Pospicil, Z. Klika, H. Weissmannova and Z. Weis, J. Colloid and Interface Sci., 277 (1), 128-137 (2004)
28. C. C. Wang, L. C. Juang, C. K. Lee, T. C. Hsu, J. F. Lee and H. P. Chao, J. Colloid Interface Sci. 280 (1), 27-35 (2004)
29. R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless and S. Biggs, J. Colloid Interface Sci. 266, 236-244 (2003)
30. H. C. Huang, J. F. Lee, H. P. Chao, y. f. yang and W. L. liaob, J. Colloid Interface Sci. 286 (1), 127-133 (2005)
31. D. R. Yei, S. W. Kuo, Y. C. Su and F. C. Chang, polymer, 45, 2633-2640 (2004)
32. J. Q. Jiang and Z. Zeng, Chemosphere, 53, 53-62 (2003)
33. S. Y. Lee, W. J. Choa, K. J. Kimb, J. H. Ahnc and M. Lee, J. Colloid Interface Sci., 284 (2), 667-673 (2005)
34. A. Perez-Santana, R. Trujillano, C. Belvera, A. Gilb and M. A. Vicente, J. Colloid Interface Sci., 284 (1), 239-244 (2005)
35. Y. H. Shen., Colloid and Surfaces, 232, 143-149 (2004)
36. A. Alemdara, N. Oztekinb, N. Gungora, O. I. Ecec and F. B. Erim, Colloids and Surfaces, 252 (2-3), 95-98 (2005)
37. J. F. Lee, M. M. Mortland, C. T. Chiou, D. E. Kile and S. A. Boyd, Clays and Clay Minerals, 38, 113-120 (1990)
38. I. Dekany, V. Seefeld and G. Lagly, Clay Minerals, 35 , 763-769 (2000)
39. T. Kwolek, M. Hodorowicz, K. Stadnicka and J. Czapkiewicz, J. Colloid Interface Sci. 264, 14-19 (2003)

40. C. I. Fialips, S. Petit, A. Decarreau and D. Beaufort, *Clays and Clay Minerals*, 48 (2), 173-184 (2000)
41. N. Sakairi, M. Kobayashi and Y. Adachi, *J. Colloid and Interface Sci.*, 283 (1), 245-250 (2005)
42. S. Yapar, V. Ozbudak, A. Dias and A. Lopes, *J. Hazardous Materials*, 121 (1-3), 135-139 (2005)
43. R. Wey et O. Sieskind, *C.R. Acad. Sci.* 248, 1652-1655 (1959)
44. O. Sieskind, *C.R. Acad. Sci.* 250, 2392-2393 (1960)
45. W. Bodenheimer and L. Hell, *Clay Minerals*, 7, 167-176 (1967)
46. P. Lafrance and M. Mazet, *J. Am. Wat. Waks. Ass.*, 81, 155-162 (1989)
47. I. Temkin, *J. Phys. Chem.*, 15, 296-332 (1941)
48. B. Siffert and S. Kessaissia, *Clay Minerals*, 13, 225-270 (1978)
49. Th. Stutzmann and B. Siffert, *Clays and Clay Minerals*, 25, 392-406 (1977)
50. M. Barhoumi, I. Beurroies, R. Denoyel, H. Saïd and K. Hanna, *Colloid and Surface*, 223, 63-72 (2003)
51. S. A. Boyd, G. Sheng, B. J. Teppen and C. T. Johnston, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (21), 4227- 4234 (2001)
52. S. A. Boyd, S. Shaobai, J. F. Lee and M. M. Mortland, *Clays and Clay Minerals*, 36, 125-130 (1988)
53. M. M. Mortland, S. Shaobai and S. A. Boyd, *Clays and Clay Minerals*, 34, 581-585 (1986)
54. W. K. Backhaus, E. Klumpp, H. D. Narres and M. J. Schwuger, *J. Colloid and Interface Sci.*, 242, 6-13 (2001)
55. M. A. M. Lawrence, R. K. Kukkadapu and S. A. Boyd, *Applied Clay Science*, 13, 13-20 (1998)
56. M. Boufatit, H. Ait- Amar and W. R. McWhinnie, *Desalination*, sous presse
57. A. Uribe, P. L. Bishop and N. G. Pinto, *J. Environ. Eng. Sci.* 1, 123-133 (2002)
58. B. Fabre, J. Ayele, M. Mazet and P. Lafrance, *Rev. Sci. Eau*, 3, 3 (1990)
59. O. P. Homenauth and M. B. McBride, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58 (2), 347-354 (1994)
60. M. Boufatit, H. Ait- Amar and W. R. McWhinnie, *Desalination*, sous presse
61. A. Moreale, P. Cloos and C. Badot, *Clay Min.* 20, 29-37(1985)
62. W. F. Jaynes and G. F. Vance, *Clays and Clay Minerals*, 47(3), 358-365 (1999)

63. C. Abdelouahab, H. Ait - Amar, T.Z. Obretenov and A. Gaid, *Analisis*, 16 (5), 292-299 (1988)
64. B. Hamdi, Z. Kessaïssia, J. B. Donnet and T. K. Wang, *J. Soc. Alger. Chim.*, 9 (2), 173-184 (1999)
65. A. Bentouami and M. S. Ouali, *J. Colloid Interface Sci.* 293(2), 270-277 (2006)
66. M. Boufatit, H. Ait-Amar and W. R. McWhinnie, 2nd International Conference on Chemistry and its Applications. December 6-9, 2003, Doha-Qatar
67. M. Boufatit, H. Ait-Amar and W. R. McWhinnie, Aegean Analytical Chemistry Days 4th AACD 2004 Congress, 29 Sept.- 3 Oct. 2004, Kusadasi-Aydin / Turkey
68. M. Boufatit, H. Ait- Amar and W. R. McWhinnie, *Desalination*, sous presse
69. S. Caillère et S. Hénin, *Minéralogie des argile. II- Classification et nomenclature*. 2^{ème} édition Masson, 1982
70. J. M. Gobat, M. Aragno et W. Matthey, *Le Sol Vivant , Bases de pédologie, Biologie des sols*. Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PP et UR), 1998
71. D. Hillel, *L'Eau et le Sol: Principes et processus physiques*. Collection Pedasup, Academia, Louvain-la-Neuve, 2^{ème} édition, 23-24, 1988
72. S. Caillère et S. Hénin, *Minéralogie des argile. I- Structure et Propriétés Physico-Chimiques*. 2^{ème} édition Masson, 11-12, 1982
73. S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, *Les argiles*, Ed. Septima, Paris, 1989
74. P. Duchaufour, *Pédologie: sol, végétation, environnement*, Ed. Masson, 17, 1995
75. H. Van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry, App. I: preparation of clay suspensions*, 239-243, Inter-science Publishers, John Wiley and Sons, N.Y, London, 1963
76. W. F. Moll, *Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals*, Ed. H. Van Olphen and J.J. Fripiat, Pergamon Press, Oxford, England, 1979
77. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry (5thEd.)*, Longman Scientific & Technical, London, 1989

78. K. J. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon and Breach Science Publishers Ltd, London, 1974
79. G. T. Morgan and R. E. Kellet, *J. Chem. Soc.*, 1-1644, 1080-1088 (1926)
80. G. T. Morgan, H. Douglas and K. Drew, *J. Chem. Soc.*, 127(2), 2307-2315 (1925)
81. G. T. Morgan and F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 133(2), 2599-2601(1930)
82. W. R. McWhinnie, G. C. Kulasingham and J. C. Draper, *J. Chem. Soc.*, 1199-1203 (1966)
83. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3170-3177 (1967)
84. S. P. Bond, C. E. Hall, C. J. McNerlin, W. R. McWhinnie and D. J. Walton, *J. Mater. Chem.*, 2, 37-41, (1992)
85. W. R. McWhinnie, étude interne non publiée
86. C. T. Cowan and D. White, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 691-697(1958)
87. M. Boufatit, H. Ait- Amar and W. R. McWhinnie, soumise, 2005
88. Van der H. W. Marcel and H. Beutel Spacher, *Atlas of Infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*, pp 275-6, Elsevier, Amsterdam, 1979
89. R. L. Ledoux and J. L. White, *Science*, 145, 47-49 (1964)
90. K. Katti and D. Katti, *Proceedings, Am. Soc. Civil Eng.*, 16th Eng. Mechanics Conf., pp:1-9, Seattle 2003
91. J. Barios, A. Plançon, M. I. Cruz and C. Tchoubar, *Clays and clay minerals*, 25, 422-429 (1977)
92. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Published by Chapman and Hall Ltd, London, 3rd Ed. 1975
93. L. J. Bellamy, *Advanced in Infrared Group Frequencies*, Methuen, London, 1969
94. P. G. Rouxhet, N. Samudacheata, H. Jacobs and O. Anton, *Clays and clay minerals*, 12, 171-179 (1977)
95. King-His S. Kung and K. F. Hayes, *Lamgmuir*, 9 (1),263-267 (1993)
96. H. Slosiarikova, J. Bujdak and V. Hlauaty, *The Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 13(3), 267-272(1992)
97. M. F. Traynor, M. M. Mortland and T. J. Pinanavaia, *Clays and clay minerals*, 26(5), 318-326 (1978)

98. J. P. Jolivet, M. Henry et J. Livage, De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes, 343-383, Inter Éd./CNRS Éd., Paris, 1994
99. S. J. Gregg et K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press (AP), 2nd Edition, Harcourt Brace and Company, Publishers, London 1997
100. F. Edeline, l'Épuration physico-chimique des Eaux, L'adsorption, 251-273, Ed. Cebedoc 1992
101. F. Edeline, l'Épuration physico-chimique des Eaux, Théorie et Technologie, Edition Cebedoc, Liège, 1985

Bibliographie de base

102. S. Caillere and S. Henin, Proposition pour normaliser la nomenclature des minéraux argileux, Bull. Groupe Franc. Argiles , 9, 77-83 (1957)
103. S. Caillere, S. Henin et M. Rautureau, Mineralogie des Argiles , I. Structure et Propriétés Physico-Chimiques, 2nd Edition, Masson (Paris, N.York...) 1982
104. S. Caillere, S. Henin et M. Rautureau, Mineralogie des Argiles , II. Classification et Nomenclature 2nd Edition, Masson (Paris, N.York...) 1982
105. M. Avram and G. D. Mateescu, Spectroscopie infrarouge: Application en chimie organique, Ed. Dunod, Paris, 1970
106. V. A. Marichev, Partial charge transfert during anion adsorption, Methodological aspects, Surface Sci. Reports, 56 (8), 277-324 (2005)
107. A. P. Terzyk, Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption, J. Colloid Interface Sci. 268, 301-329 (2003)
108. A. Jouenne, Traité de céramique, Ed. Septima, Paris, 1979
109. D. T. Karamanis, X. A. Aslanoglou, P. A. Assimakopoulos, N.H. Gangas, A. A. Pakou and N. G. Papayannakos, An aluminium pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and caesium from aqueous solutions. Clays and clay minerals, 45(5), 709-717 (1997)

110. B. K. G. Theng, The chemistry of clay-organic reactions. Adam Hilger Ltd, London, 333 (1974)
111. J. Estienne, C. Kodjo, J. Tenon, O. Cerclier, An X-ray study of N- (2, 3-Dihydroxybenzylidene) 3,4,5-Trimethoxyaniline and its hydrochloride derivative, *Materials Science Forum*, 228, No Pt 1&2, 873- 878 (1996)
112. D. Hossain, M. I. Matsah and B. Sadaqah, Swelling characteristics of Madinah Clays, *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 30, No Pt 3, 205-220 (1997)
113. K. Wang, S. L. Wang and W. M. Wang, Rapid estimation of cation-exchange capacities of soils and clays with methylene - blue exchange, *Soil Science Society of America Journal*, 60 (1), 138-141 (1996)
114. G. Socrates, *Infrared Characteristic group frequencies*, Ed. John Willy and Sons Ltd, 1980
115. B. K. G. Theng, *Formation and Properties Clay-Polymer complexes*, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, Oxford and N. Y., 1979
116. D. Cross, *Introduction to Practical Infrared Spectroscopy*, Butterworths, London, 3rd Ed. 1969
117. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1963
118. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed. J. Wiley and Sons Inc., New York, 1997
119. W. R. McWhinnie, I. D. Sadekov and V. I. Minkin, *Sulfur Report*, 18, 295-335 (1996)
120. R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London and NewYork, 1969
121. G. Gasco and A. Mendez, *Desalination* 182, 327-332 (2005)
122. P Wu, G. P. Yang and X. K. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.* 265, 251-256(2003)
123. J. Zhua, H. Heb, X. Wenc and F. Denge, *J. Colloid Interface Sci.* 286(1), 239-244 (2005)
124. P. Bala, B. K. Samantaray and S. K. Srivastava, *Bull. Mater. Sci.*, 23(1),61-67 (2000)
125. J. T. Yates Jr., *Surface Science*, 56, 103-106 (2004)
126. G. A. Eimer, M. B. Gomez costa, L. B. Pierella and O. A. Anunziata, *J. Colloid Interface Sci.* 263, 400-407(2003)

-
127. L. S. Golding, R. C. Hawes, G. H. Hare, A. O. Beckman and M. E. Stickney, *Analytical Chemistry*, 25 (6), 869-878 (1953)
128. R. Didier et . Fournier, *Manuel de Chimie Organique*, Ed. McGraw-Hill, 1983
129. J. M. Séquaris, S. C. Decimavilla and J. A. Corrales Ortega, *J. colloid Interface Sci.*, 252, 93-101 (2002)
130. B. Ahmaruzzaman and D. K. Sharma, *J. colloid Interface Sci.*, 287 (1), 14-24 (2005)
131. M. Borisover, E. R. Graber, F. Bercovich and Z. Gerstl, *Chemosphere*, 44, 1033-1040 (2001)
132. Sakairi, M. Kobayashi and Y. Adachi, *J. Colloid Interface Sci.* 283(1), 245-250 (2005)
133. R. S. Juang, S. H. Lin and K. H. Tsao, *J. Colloid Interface Sci.* 254, 234-241(2002)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

1- Cas du phénol et des chlorophénols

Afin de développer les argiles algériennes, nous avons étudié l'échange des complexes de métaux de transition comme cations capables de modifier la surface du matériau et d'améliorer sa capacité à adsorber les phénols à partir des solutions aqueuses. Nous nous sommes, particulièrement, intéressés aux chlorophénols, qui proviennent de la dégradation de certains pesticides aromatiques et possèdent une très haute toxicité.

Deux types d'isothermes ont été obtenus dans l'adsorption du phénol et des chlorophénols, les isothermes de type I ou de Langmuir et les isothermes de type V relatif au type III, sur une montmorillonite échangée avec les trois différents complexes du fer.

Les interactions sont différentes dans le cas des complexes tris 2,2'-bipyridyl Fe(II) perchlorate et du bis tri-(2-pyridyl) amine échangés sur l'argile montmorillonite, de celles observées lorsque le ligand bis-[hydrido tris-(1-pyrazolyl) borato] Fe(II) est échangé sur la même montmorillonite. Les résultats expérimentaux permettent de conclure que :

- les complexes métalliques très stables comportant des ligands très volumineux comme le bipyridyle peuvent paraître spécifiquement adsorbés sans que leur sphère soit modifiée;
- le mécanisme réactionnel d'adsorption du phénol et des chlorophénols sur la montmorillonite échangée avec les complexes du Fe(II) consisterait en un mécanisme: donneur -accepteur d'électrons.

Cette étude a montré que les complexes du Fe(II), judicieusement choisis et échangés, permettent l'élimination de contaminants contenus dans les rejets industriels.

2- Cas de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline

La compréhension des réactions de l'aniline et de ses dérivés avec l'argile est d'une grande importance.

L'aniline, potentiellement toxique dans les milieux récepteurs par formation de produits « azo » cancérigènes, est un intermédiaire dans la fabrication de teintures, de produits du caoutchouc et ceux formés par dégradation de pesticides comme les phénylcarbammates, etc. Ceci entraîne la contamination des sols par l'accumulation des dépôts de rejets.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent, dans le cas de l'élimination de l'aniline et ses dérivés par une argile modifiée ou non, que la détermination de ces amines aromatiques pose de problèmes en milieu aqueux et ce, malgré l'affirmation de certains auteurs [59]. L'adsorption de l'aniline, à partir de solutions aqueuses par l'argile modifiée, reste conditionnée par le mode de traitement acide et du type de modification.

Les résultats de l'adsorption de l'aniline et de la N,N-diméthylaniline par le cation diéthylammonium échangé sur l'argile indiquent, dans nos conditions expérimentales, que ni le modèle de langmuir ni celui de Freundlich ne décrivent correctement le comportement adsorptif de ces deux molécules.

L'adsorption de l'aniline, à partir de solutions aqueuses par l'argile modifiée, reste conditionnée par le mode de traitement acide et du type de modification.

Les isothermes d'adsorption de l'aniline par l'argile échangée avec le cation diéthylammonium sont de type I pour $[A.A] = 0.9 \text{ mg/L}$ et $[A.A] = 1.8 \text{ mg/L}$.

Ce qui indique que la sorption s'est produite de façon prépondérante dans les micropores des couches intercalaires de l'organo-argile et sur les surfaces minérales.

Il est à noter, cependant, que le comportement à la sorption de l'aniline peut suivre le modèle de Freundlich. C'est le cas de l'argile échangée avec $[A.A] = 0.9 \text{ mg/L}$ et $[A.A] = 1.8 \text{ mg/L}$.

La valeur de n , ($n_1 > 1$ et $n_2 > 1$) supérieure à un, tableau IV. 4, suggère que les liaisons d'adsorption de l'aniline par la montmorillonite modifiée sont fragiles et de type physique.

Les valeurs de la constante de Freundlich K , montrent que l'adsorption est plus favorable dans le cas de l'aniline pour $[A.A] = 1.8 \text{ mg/L}$ et $[HCl] = 0.8 \text{ M}$.

Pour ce qui est du comportement à la sorption de la N, N-diméthylaniline, la montmorillonite échangée avec le cation diéthylammonium, l'allure des isothermes d'adsorption est expliquée par le modèle de Langmuir. Alors que le modèle de Freundlich reste non conforme dans ce cas.

ANNEXE I

1. Dosage de l'uranium (VI) par fluorescence X : Appareil utilisé

Le spectromètre, qui a déjà fait l'objet d'une description antérieure [68], est constitué de trois parties :

- un générateur de rayons X de haute puissance (Siemens K 810) ;
- une chambre d'irradiation avec un détecteur Si(Li) et un tube de rayons X facilement interchangeable. Dans ce travail, le tube utilisé est à anticanode de molybdène ;
- une partie électronique de traitement du signal et d'acquisition de données (Tracor Northern TN 2000).

Les figures 1 et 2 montrent, respectivement, le schéma des différents composants d'un appareil de fluorescence-X à dispersion d'énergie et la chambre d'irradiation correspondante.

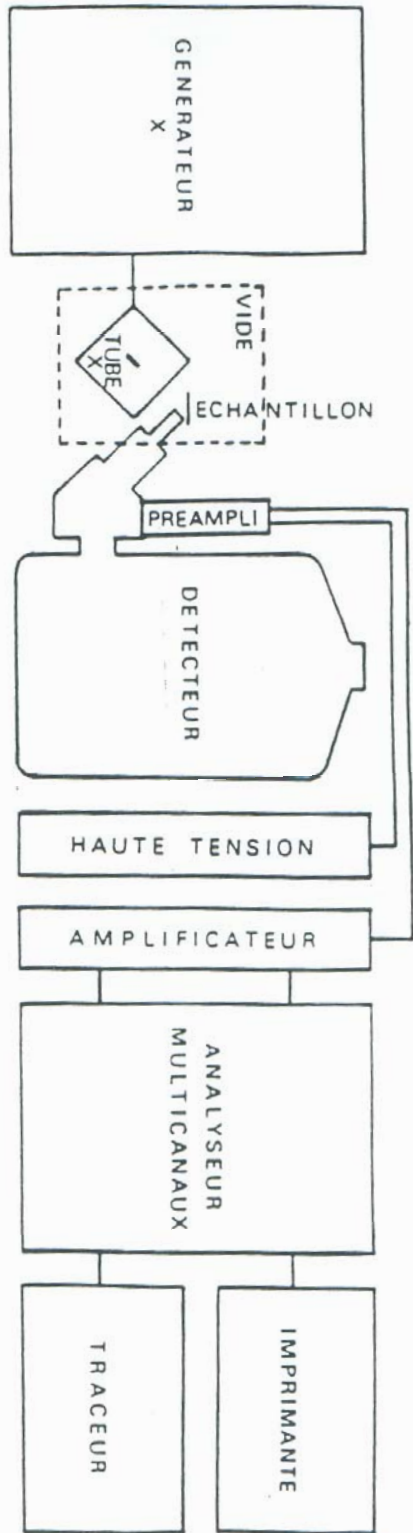


Figure 1 : DIFFERENTS COMPOSANTS D'UN APPAREIL DE FLUORESCENCE-X
A DISPERSION D'ENERGIE

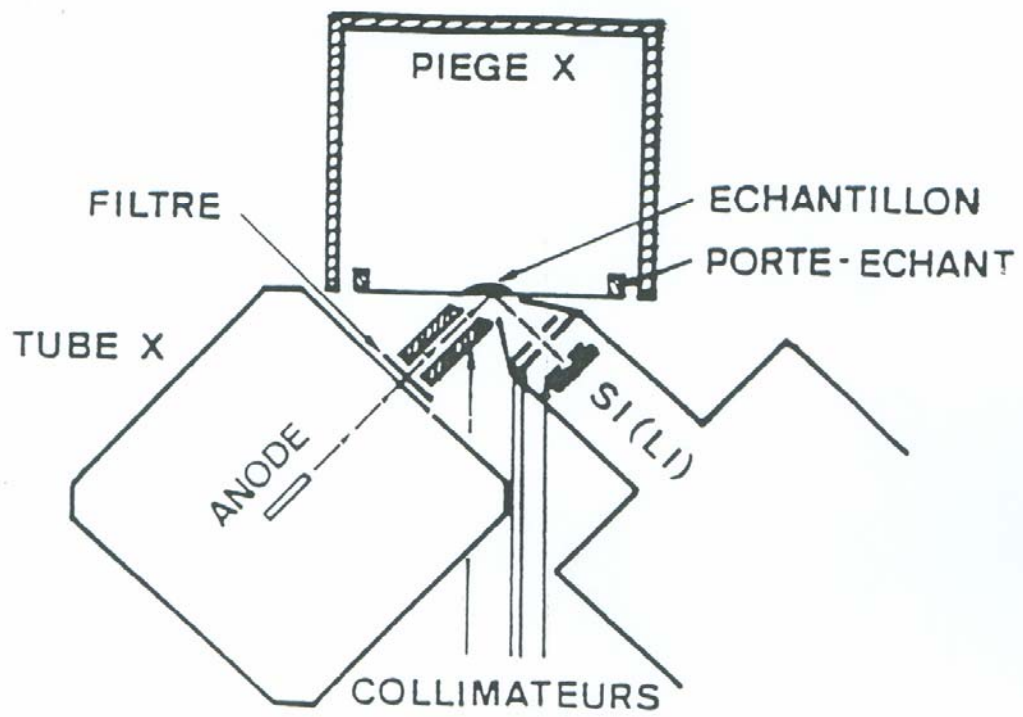


Figure 2 : FLUORESCENCE-X A DISPERSION D'ENERGIE:
CHAMBRE D'IRRADIATION

2. Echantillonnage

- Après extraction, les échantillons de chaque phase sont prélevés et préparés en vue de l'analyse. Ils sont déposés sur une feuille de propylène de $4\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Le dépôt (une goutte de solution de $20\ \mu\text{L}$) est séché à $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$, puis irradié pendant 1000 secondes sous 40 KV et 28 mA.
- Si l'échantillon est mal placé (la position de la goutte devant le tube et le détecteur joue un rôle très important) dans la surface d'irradiation, le signal recueilli diminue et l'erreur statistique augmente.
- La figure 3 montre la position de l'échantillon sur une feuille de polypropylène.

Le meilleur résultat d'intensité correspond à la position optimale (position 1). La position extrême (position 11) engendre une mauvaise erreur statistique.

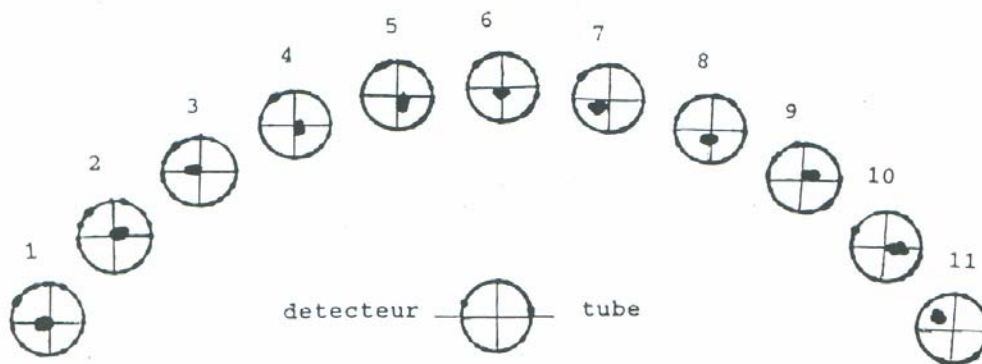
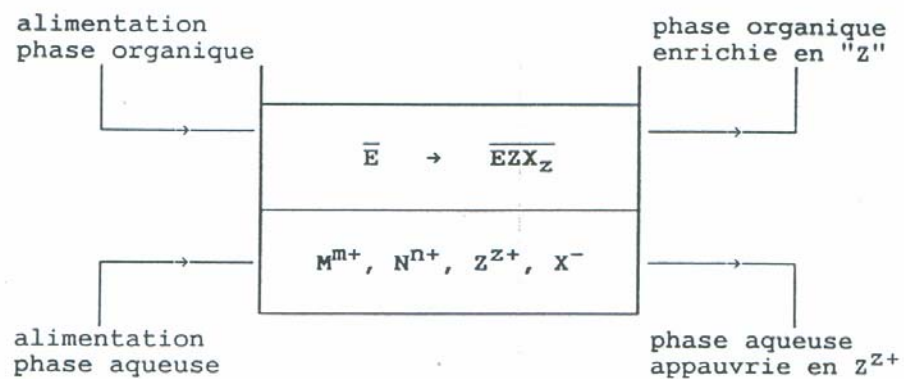


Figure 3 : Position de l'échantillon sur une feuille de polypropylène [70]

3. Extraction liquide-liquide

Les figures 4 et 5 montrent, respectivement, l'extraction liquide-liquide sélective de l'ion Z^{z+} et le schéma général du processus de l'extraction liquide-liquide en métallurgie pour la récupération du métal pur (Z) à partir de minerais pauvres ou de résidus métallifères.



Equilibre d'extraction:



(les espèces organiques sont surlignées)

Figure 4 : Extraction liquide-liquide sélective de l'ion Z^{z+}

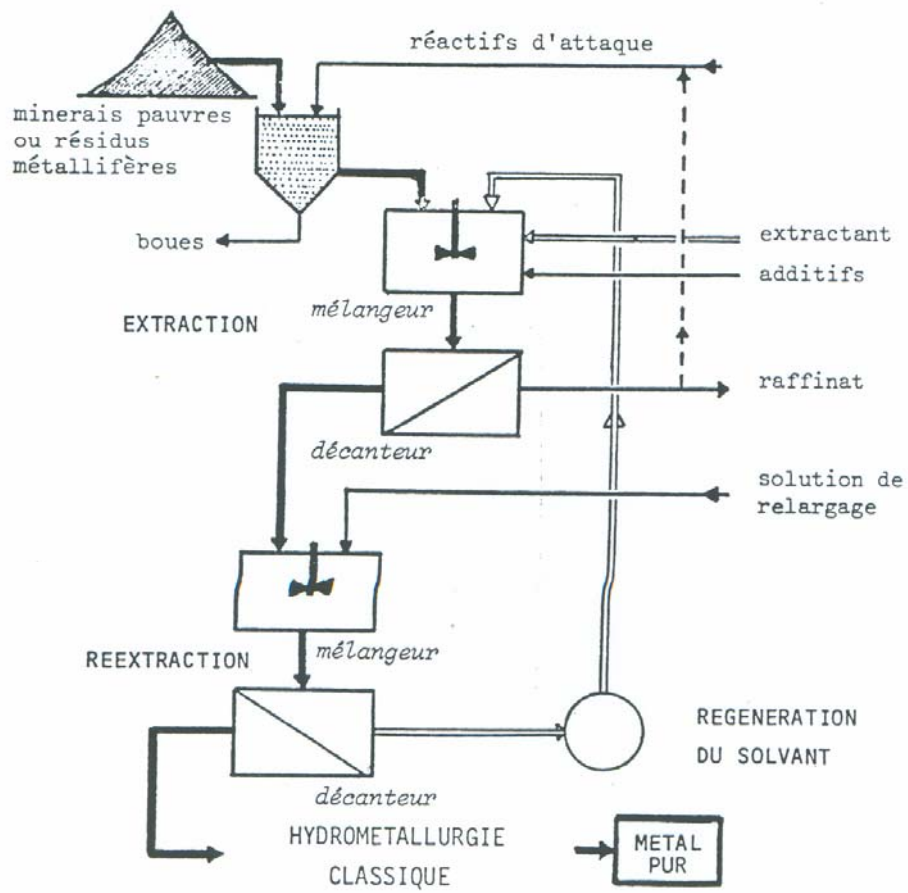


Figure 5 : L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE EN METALLURGIE

ANNEXE II

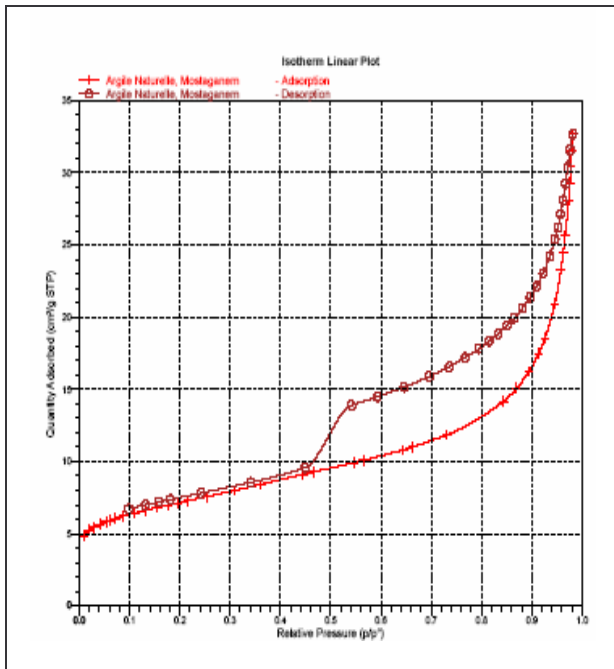


Figure II.1: Isothermes d'adsorption et de désorption, argile naturelle de Mostaganem

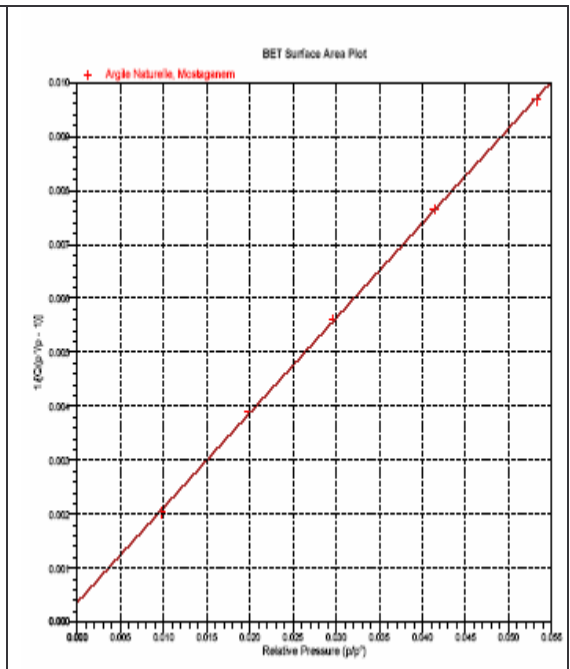


Figure II.2 : B. E.T (surface), argile naturelle de Mostaganem

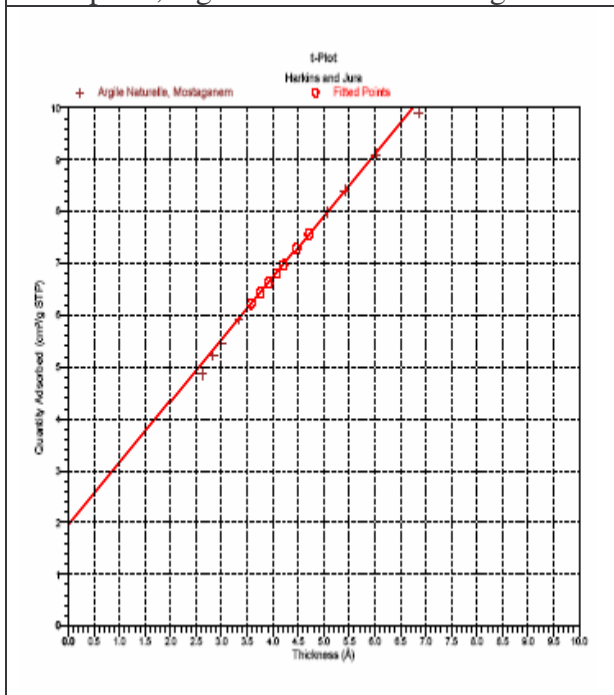


Figure II.3 : t-plot, $Q_{ad} = f(\text{épaisseur})$, argile naturelle de Mostaganem

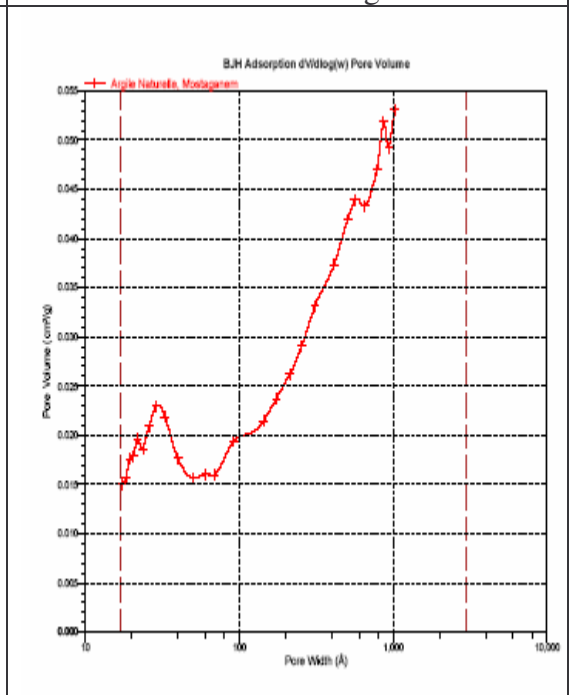


Figure II.4 : Isotherme d'adsorption BJH, argile naturelle de Mostaganem

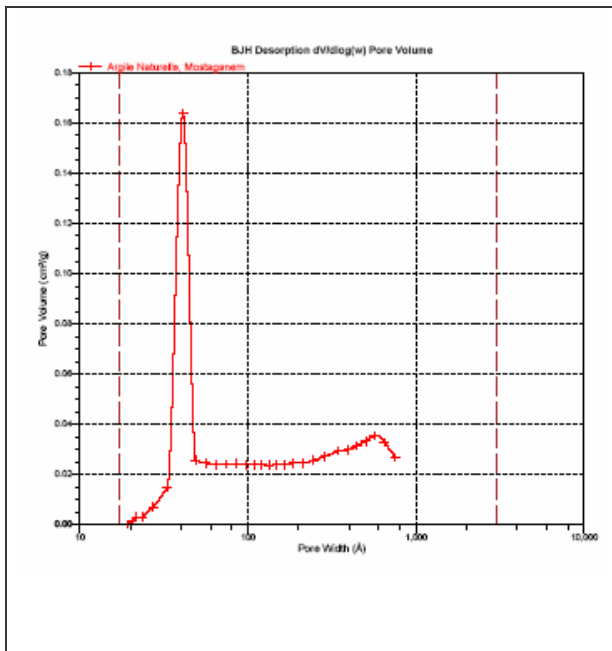


Figure II.5 : Isothermes de désorption BJH, argile naturelle de Mostaganem

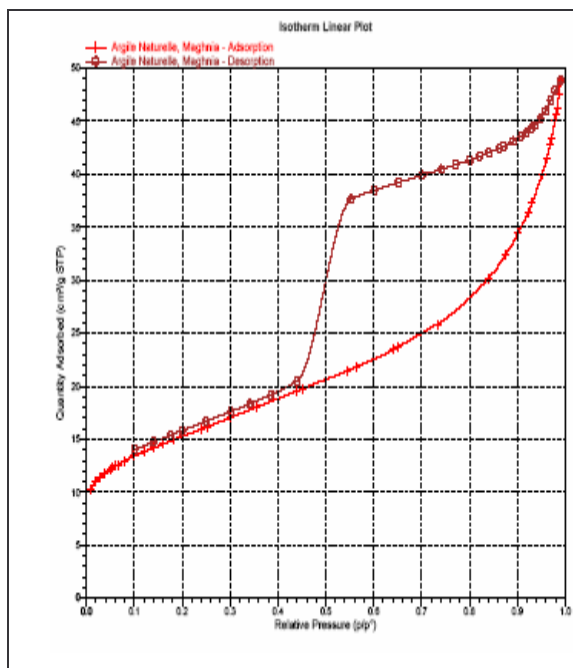


Figure II.6: Isothermes d'adsorption et de désorption, argile naturelle de Maghnia

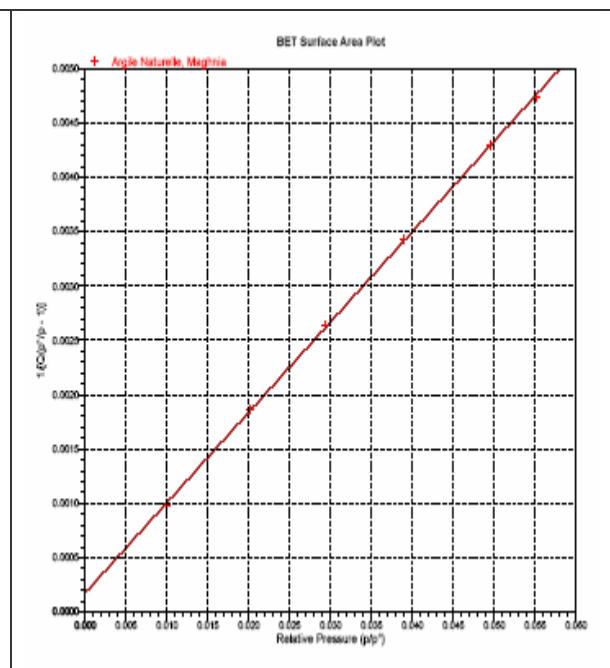


Figure II.7 : B. E.T (surface), argile naturelle de Maghnia

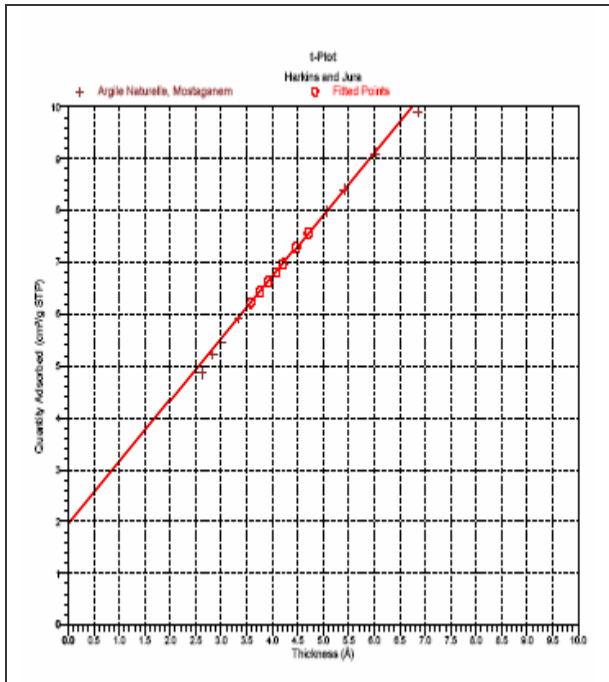


Figure II.8 : t-plot, $Q_{ad} = f(\text{épaisseur})$, argile naturelle de Maghnia

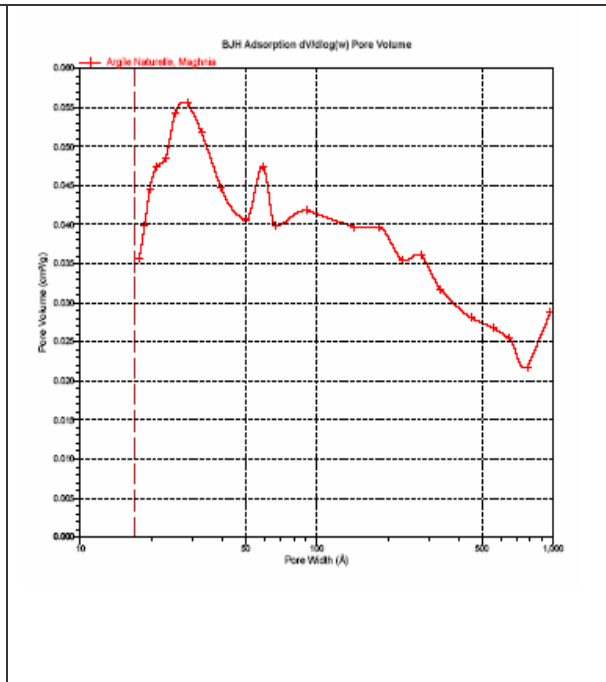


Figure II.9 : Isotherme d'adsorption BJH, argile naturelle de Maghnia

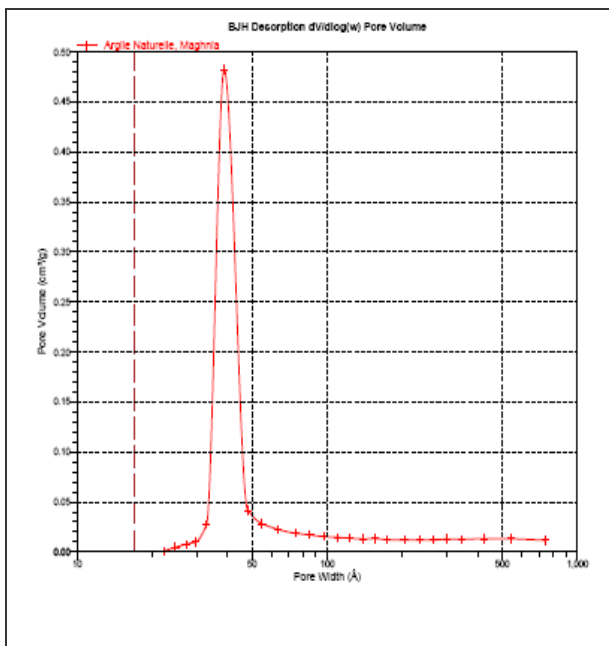


Figure II.10: Isothermes de désorption BJH, argile naturelle de Maghnia

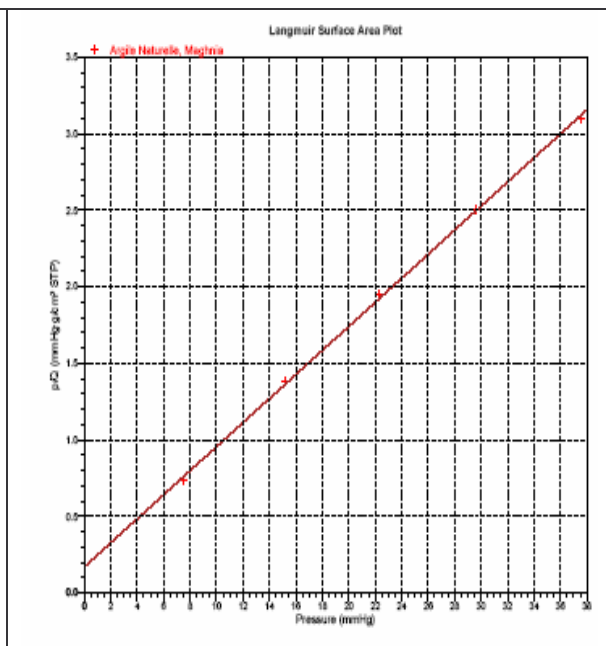


Figure II.11 : Langmuir Surface Area Plot, Argile naturelle de Maghnia

Différentes λ_{\max} (nm) correspondant à l'absorption UV

(R. Didier et . Fournier, Manuel de Chimie Organique, Ed. McGraw-Hill, 1983)

* : valeur expérimentale

Désignation	λ_{\max} (nm)
- Aniline	230, 280, 280*
- Ion anilinium	203, 254
- N,N-diméthylaniline	252*
- Phénol	210, 270, 269*
- Ion phénate	235, 287
- Benzène	203, 254