



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène
U.S.T.H.B.

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT

EN : Génie Mécanique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par : KHEMAISSIA SIHEM

THEME

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MATERIAUX DE
TYPES ZEOLITHES ET LEURS APPLICATIONS DANS LE
TRAITEMENT DES DECHETS RADIOACTIFS***

Soutenue publiquement le 13/12 /2008, devant le jury composé de :

S. LEBAILI	Professeur, USTHB.	Président
D. NIBOU	Maître de Conférences, USTUB.	Directeur de thèse
R. MAACHI	Professeur, USTHB.	Examinatrice
N. ZAOURAR	Maître de Conférences, USTHB.	Examinatrice
S. CHEGROUCHE	Maître de Recherches, CRND.	Examineur
A. MELLAH	Maître de Recherches, CRNA.	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Centre de Recherche Nucléaire de Draria et l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene, Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux, sous la direction de Monsieur Nibou Djamel. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance et mes remerciements pour avoir dirigé cette thèse de Doctorat et mettre à ma disposition tous les moyens pour la réalisation et l'aboutissement de ce travail.

Je remercie profondément Monsieur A. Magnouche, Directeur général du Centre de Recherche Nucléaire de Draria pour l'aide et les moyens mis à ma disposition tout au long de la réalisation de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur S. Lebaili, Professeur à la Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés (USTHB). Je voudrais également exprimer mes remerciements pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et présidant le jury.

Je remercie Mme R. Maachi, Professeur et Doyenne de la Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés (USTHB) pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir accepté de participer au jury et de juger ce travail.

Je remercie Mme. N. Zaourar, Maître de conférences à la Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés (USTHB) pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie profondément Monsieur A. Mellah, Directeur général du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je remercie Monsieur S. Chegrouche, Maître de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Draria pour m'avoir honoré de sa présence, en acceptant d'être examinateur de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur M. Attou, Directeur de la Division de Génie des Procédés des Matériaux au CRND pour tout ce qu'il m'a apporté durant cette thèse et de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à mon époux pour sa grande patience, son encouragement durant la préparation de ma thèse.

Ma gratitude s'adresse aussi à mes parents ainsi que toute ma famille durant toutes ces années d'étude m'ont beaucoup soutenue, je vous remercie.

Je remercie mes très chères amies Dj. Haddad, F. Lekouara, N. Alalga, Y. Hammache pour leurs aides, leurs soutiens moraux.

Je remercie également tout le personnel du Département d'Exploitation du Pilote de m'avoir aidé, Mr A. Aknoun Responsable du Département, Mr R. Zaghouane pour les analyses thermiques, Mmes S. Ouattas et A. Azzouz pour les analyses par BET, Mr A. Sagou, Mr. R. Melicchi, H. Adjedar, M. Makouf, A. Mekki, A. Bouhanna, Mmes A. Benzekri et M. Chabane Sari.

Mes remerciements les plus sincères aux personnels du Département d'Analyse à Mr C. Salhi, Chef de Département, à Messieurs M. Titouah et A. Chebouki merci pour vos aides, mes remerciements les plus vifs à Mmes L. Setti et L. Mohellebi pour les analyses par UV/Visible et aux autres personnels du département.

Je remercie aussi tout le personnel du Département du Traitement de Minerais.

Je remercie aussi Messieurs Larbi .Bouamrane et D. Metref pour les analyses par DRX

Je remercie Mr Kamel Ziane du CRNA pour les analyses par Fluorescence X, Mr N. Souami et D. Sahal pour les analyses par MEB et Mr Dj. Tahtat pour les analyses par FTIR.

A toutes et à tous, je leur dis encore merci beaucoup de m'avoir aidé d'une manière ou d'une autre.

SOMMAIRE

Sommaire

Remerciement

Résumé

Liste des figures.....1

Liste des tableaux.....9

Introduction générale.....12

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Les adsorbants et le phénomène d'adsorption.....14

I.1.1 Adsorption physique..... 15

I.1.2 Adsorption chimique..... 15

I.1.3 Les isothermes d'adsorption..... 18

I.1.4 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption..... 20

I.1.5 Transport dans les adsorbants et cinétiques d'adsorption..... 23

Conclusion..... 30

I.2 Les zéolithes.....31

I.2.1 Structures et propriétés des zéolithes..... 32

I.2.1.1 Zéolithe NaA..... 33

I.2.1.2 Zéolithe X et Y (Faujasite)..... 33

I.2.1.3 Zéolithe NaP1 (Gismondine)..... 36

I.2.1.4 Zéolithe Mordenite..... 36

I.2.1.5 Zéolithe Bêta..... 37

I.2.2 Synthèse des zéolithes..... 39

I.3 Traitement des effluents uranifères.....41

Chapitre II : TECHNIQUE EXPERIMENTALE

II.1 Procédés d'élaboration.....47

II.1.1 Réactifs utilisés..... 48

II.1.2 Synthèse de la zéolithe NaA.....	48
II.1.3 Synthèse de la zéolithe NaX.....	49
II.1.4 Synthèse de la zéolithe NaY	49
II.1.5 Synthèse de la zéolithe NaP1.....	49
II.1.6 Synthèse de la zéolithe Bêta.....	49
II.1.7 Synthèse de la zéolithe Mordénite.....	50
II.2 Techniques Analytiques.....	50
II.2.1 Analyse par Diffraction des rayons X (DRX).....	50
II.2.2 Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB).....	50
II.2.3 Analyse par spectroscopie infra rouge (FTIR).....	51
II.2.4 Analyse thermique.....	51
II.2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	51
II.2.4.2 Analyse thermique différentielle (ATD).....	52
II.2.5 Mesure des surfaces spécifiques par BET.....	52
II.2.6 Analyse chimique par fluorescence X.....	52
II.2.7 L'analyse par UV/Visible.....	53
II.3 Procédure expérimentale de l'étude paramétrique de l'adsorption de l'ion uranyle sur les matériaux élaborés.....	53

CHAPITRE III : IDENTIFICATION DES DIFFERENTS MATERIAUX ELABORES

III.1 Caractérisation de la zéolithe NaA.....	56
III.2 Caractérisation de la zéolithe Faujasite X et la zéolithe NaP1.....	62
III.3 Caractérisation de la zéolithe Bêta.....	73
III.4 Caractérisation de la zéolithe NaY.....	78
III.6 Caractérisation de la zéolithe mordenite.....	85
Conclusion.....	93

CHAPITRE IV : APPLICATION DES MATERIAUX ELABORES DANS LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS URANIFERES

Introduction.....	94
IV.1 Zéolithe NaA.....	95
IV.1.1 Variation de la concentration de l'uranium.....	95
IV.1.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium.....	96

IV.1.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle.....	97
IV.1.4 Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'uranium.....	97
IV.1.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium.....	98
IV.1.6 Variation de la capacité d'adsorption avec la concentration.....	99
IV.1.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur NaA.....	99
IV.1.8 Etude thermodynamique.....	103
IV.1.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA	105
IV.1.10 Détermination du coefficient de diffusion.....	108
IV.1.11 Caractérisation du matériau après traitement.....	111
IV.2 Zéolithe NaX.....	113
IV.2.1 Variation de la concentration de l'uranium.....	113
IV.2.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium.....	114
IV.2.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle.....	115
IV.2.4 Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'uranium.....	116
IV.2.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium.....	117
IV.2.6 Variation de la capacité d'adsorption avec la concentration.....	117
IV.2.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur NaX.....	118
IV.2.8 Etude thermodynamique.....	122
IV.2.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaX	123
IV.2.10 Détermination du coefficient de diffusion.....	126
IV.2.11 Caractérisation du matériau après traitement.....	128
IV.3 Zéolithe NaP1.....	128
IV.3.1 Variation de la concentration de l'uranium.....	129
IV.3.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium.....	130
IV.3.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle.....	131
IV.3.4 Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'uranium.....	131
IV.3.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium.....	132
IV.3.6 Variation de la capacité d'adsorption avec la concentration.....	133
IV.3.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur NaP1.....	133
IV.3.8 Etude thermodynamique.....	137
IV.3.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaP1.....	138
IV.3.10 Détermination du coefficient de diffusion.....	141
IV.3.11 Caractérisation du matériau après traitement.....	143
IV.4 Zéolithe Bêta.....	143
IV.4.1 Variation de la concentration de l'uranium.....	144
IV.4.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium.....	144
IV.4.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle.....	145

IV.4.4 Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'uranium.....	146
IV.4.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium.....	147
IV.4.6 Variation de la capacité d'adsorption avec la concentration.....	147
IV.4.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur Bêta.....	148
IV.4.8 Etude thermodynamique.....	151
IV.4.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Bêta.....	152
IV.4.10 Détermination du coefficient de diffusion.....	155
IV.4.11 Caractérisation du matériau après traitement.....	157
IV.5 Zéolithe NaY.....	157
IV.5.1 Variation de la concentration de l'uranium.....	158
IV.5.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium.....	158
IV.5.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle.....	159
IV.5.4 Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'uranium.....	160
IV.5.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium.....	160
IV.5.6 Variation de la capacité d'adsorption avec la concentration.....	161
IV.5.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur NaY.....	162
IV.5.8 Etude thermodynamique.....	165
IV.5.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaY.....	166
IV.5.10 Détermination du coefficient de diffusion.....	169
IV.5.11 Caractérisation du matériau après traitement.....	171
IV.6 Zéolithe mordenite.....	172
IV.6.1 Variation de la concentration de l'uranium.....	172
IV.6.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium.....	173
IV.6.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle.....	173
IV.6.4 Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'uranium.....	174
IV.6.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium.....	175
IV.6.6 Variation de la capacité d'adsorption avec la concentration.....	175
IV.6.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur mordenite.....	176
IV.6.8 Etude thermodynamique.....	179
IV.6.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau mordenite.....	180
IV.6.10 Détermination du coefficient de diffusion.....	183
IV.6.11 Caractérisation du matériau après traitement.....	185
IV.7 Application des matériaux élaborés (NaA, NaX et NaY, NaPl, Bêta, mordenite) dans le traitement des effluents uranifères.....	188
Conclusion générale.....	194
Références bibliographiques.....	197

RESUME

Des matériaux solides telles les zéolithes ont été obtenues par élaboration hydrothermale dans cette présente thèse. Il s'agit de l'élaboration des matériaux NaA, NaX, NaY, NaP, Bêta et Mordenite. Ces cristaux solides ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques à savoir, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS), les analyses thermiques gravimétrique et différentielle et les mesures des porosités, l'analyse chimique par fluorescence X.

Ces matériaux ont fait l'objet d'application dans le traitement des effluents liquides contenant des éléments radioactifs principalement les ions uranyles UO_2^{2+} à des concentrations allant de 10 à 100 ppm. Une étude d'optimisation paramétrique a été réalisée concernant la concentration des ions uranyles, le pH, la température d'adsorption et le rapport liquide solide. Il a été trouvé des taux d'adsorption très élevés de l'ordre de 95% ce qui montre que ces matériaux sont très efficaces dans la récupération des ions uranyles. L'étude cinétique et l'étude thermodynamique ont été aussi réalisées pour ces matériaux. Les isothermes d'équilibre ainsi que les coefficients de diffusion ont été déterminés dans ce présent travail.

ABSTRACT

NaA, NaX, NaY, NaP1, Bêta and Mordenite solid materials were elaborated by hydrothermal process this present thesis. These materials were characterized by different techniques as X ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electronic microscopy, energy dispersive spectrometry (EDS), gravimetric and differential thermal analysis and porosity measurements.

The elaborated materials were used in the treatment of the effluent liquids containing radioactive uranyle ions UO_2^{2+} with concentrations of 10 to 100 ppm. A parametric optimization study has been achieved concerning the concentration of the uranyles ions, the pH, the temperature of adsorption and the solid liquid ratio. It has been found that very elevated rates of adsorption (95%) were obtained. This shows that these materials are very efficient in the recuperation of the uranyles ions. The kinetic and thermodynamic study has also been achieved for these materials. The equilibrium isotherms and diffusion coefficients have been determined in this present work.

Table des figures

Figure 1 : Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes.....	(15)
Figure 2 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	(17)
Figure 3 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux et liquides.....	(18)
Figure 4 : Structure de la charpente de la zéolithe NaA (vue selon l'axe [100]) et ouverture des pores selon l'axe [100].....	(33)
Figure 5 : Structure de la charpente type Faujasite (vue suivant l'axe [111]) et ouverture des pores selon l'axe [001].....	(34)
Figure 6 : Structure d'une zéolithe type Faujasite et l'emplacement des sites de cation.....	(35)
Figure 7: Structure de la charpente de la zéolithe NaP1 selon l'axe [100].....	(36)
Figure 8: Structure de la charpente Mordenite vue selon l'axe [001] et ouverture des pores selon l'axe [001].....	(37)
Figure 9 : Structure de la charpente zéolithe Bêta selon l'axe [100] et ouverture des pores selon l'axe [100] et [001].....	(38)
Figure 10 : Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré NaA	(57)
Figure 11 : Micrographie du matériau élaboré NaA.....	(57)
Figure 12 : Spectres d'énergie et compositions chimiques du matériau NaA.....	(58)
Figure 13 : Spectre infrarouge du matériau NaA élaboré.....	(59)
Figure 14 : Spectre TG et ATD du matériau élaboré NaA.....	(61)
Figure 15 : Isothermes d'adsorption (+) et de désorption (o) de l'azote sur la zéolithe NaA.....	(62)
Figure 16 : Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré NaX (échantillon 5)....	(64)
Figure 17 : Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré NaP1 (échantillon 1)..	(65)
Figure 18 : Micrographie du matériau élaboré NaX.....	(66)
Figure 19 : Micrographie du matériau élaboré NaP1.....	(66)

Figure 20 : Spectres d'énergie et compositions chimiques du matériau NaX.....	(67)
Figure 21 : Spectres d'énergie et compositions chimiques du matériau NaP1.....	(68)
Figure 22 : Spectre infrarouge du matériau élaboré NaX.....	(69)
Figure 23 : Spectre infrarouge du matériau élaboré NaP1.....	(69)
Figure 24 : Spectre TG et ATD du matériau élaboré NaX.....	(70)
Figure 25 : Spectre TG et ATD du matériau élaboré NaP1.....	(70)
Figure 26 : Isothermes d'adsorption (+) et de désorption(o) d'azote de la zéolithe NaX....	(71)
Figure 27 : Isothermes d'adsorption (+) et de désorption(o) d'azote de la zéolithe NaP1....	(72)
Figure 28: Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Bêta.....	(74)
Figure 29 : Micrographie du matériau élaboré Bêta.....	(74)
Figure 30 : Spectres d'Emission X obtenus en différents points du cristal Bêta.....	(75)
Figure 31 : Spectre infrarouge du matériau élaboré Bêta.....	(76)
Figure 32: Diagrammes TG et ATD du matériau élaboré Bêta.....	(77)
Figure 33 : Isothermes d'adsorption (+) et de désorption(o) d'azote de la zéolithe Bêta.....	(78)
Figure 34 : Spectre de diffraction des rayons X de la faujasite NaY.....	(79)
Figure 35 : Micrographie du matériau élaboré NaY.....	(80)
Figure 36 : Spectres d'Emission X obtenu en différents points du cristal NaY.....	(81)
Figure 37 : Diagrammes TG et ATD du matériau élaboré NaY.....	(82)
Figure 38 : Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon élaboré NaY	(83)
Figure 39 : Isothermes d'adsorption (+) et de désorption (o) d'azote de la zéolithe NaY...	(84)
Figure 40 : Spectre de diffraction des rayons X du matériau Mordenite élaboré.....	(86)
Figure 41 : Micrographie du matériau élaboré Mordenite (Prismes individuels).....	(87)
Figure 42: Micrographie du matériau élaboré Mordenite (Prismes sous forme d'agrégats).....	(87)
Figure 43 : Spectres d'Emission X obtenus en différents points du matériau Mordenite.....	(89)
Figure 44 : Diagrammes TG et ATD du matériau élaboré NaY.....	(90)
Figure 45 : Spectre d'absorption infrarouge de la zéolithe élaboré Mordenite.....	(91)
Figure 46 : Isothermes d'adsorption (+) et de désorption (o) d'azote de la zéolithe Mordenite.....	(92)

Figure 47 : Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaA.....	(95)
Figure 48 : Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaA.....	(96)
Figure 49 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaA....	(97)
Figure 50 : Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle sur la zéolithe NaA.....	(98)
Figure 51 : Effet de la température de l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaA.....	(98)
Figure 52 : Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle (cas NaA).....	(99)
Figure 53 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'uranium sur le matériau NaA.....	(100)
Figure 54 : Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaA....	(101)
Figure 55 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA...(102)	(102)
Figure 56 : Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau NaA.....	(102)
Figure 57 : Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} pour la zéolithe NaA.....	(104)
Figure 58 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA..	(105)
Figure 59 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA, K_{1ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e	(106)
Figure 60 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e	(106)
Figure 61 : Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule pour la zéolithe NaA.....	(107)
Figure 62 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaA aux temps courts.....	(109)
Figure 63 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaA aux temps longs.....	(109)
Figure 64 : Comparaison des courbes expérimentales et théoriques aux temps courts pour la zéolithe NaA.....	(109)
Figure 65 : Comparaison des courbes théoriques et expérimentales aux temps longs pour la zéolithe NaA.....	(111)

Figure 66 : Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré NaA avant et après traitement.....	(112)
Figure 67 : Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaX.....	(113)
Figure 68 : Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaX.....	(115)
Figure 69 : Effet du temps de contact de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX...	(116)
Figure 70 : Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI) sur le matériau NaX	(116)
Figure 71 : Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX.....	(117)
Figure 72 : Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle sur le matériau NaX.....	(118)
Figure 73 : Isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau NaX...	(119)
Figure 74 : Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaX....	(120)
Figure 75 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX...	(121)
Figure 76 : Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau NaX.....	(121)
Figure 77 : Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} pour le matériau NaX.....	(122)
Figure 78 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX, K_{1ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e	(124)
Figure 79 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e	(124)
Figure 80 : Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule pour le matériau NaX.....	(125)
Figure 81 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaX aux temps courts.....	(126)
Figure 82 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans le matériau NaX aux temps longs.....	(126)
Figure 83 : Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps courts pour la zéolithe NaX.....	(126)
Figure 84 : Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps longs pour la zéolithe NaX.....	(128)

Figure 85 : Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaP1.....	(129)
Figure 86 : Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaP1.....	(130)
Figure 87 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaP1.....	(131)
Figure 88 : Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle sur la zéolithe NaP1.....	(132)
Figure 89 : Effet de la température de l'adsorption de l'uranium sur NaP1.....	(132)
Figure 90 : Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle.....	(133)
Figure 91 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1..	(134)
Figure 92 : Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaP1...	(135)
Figure 93 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1...	(136)
Figure 94 : Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau NaP1.....	(136)
Figure 95 : Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} pour le matériau NaP1.....	(138)
Figure 96 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1, K_{1ads} , et la quantité d'uranium.....	(139)
Figure 97 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e	(139)
Figure 98 : Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule.....	(140)
Figure 99 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaP1 aux temps courts.....	(141)
Figure 100 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaP1 aux temps longs.....	(141)
Figure 101 : Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps court pour NaP1.....	(142)
Figure 102 : Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps Longs pour NaP1.....	(143)

Figure 103 : Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe Bêta.....	(144)
Figure 104 : Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe Bêta.....	(145)
Figure 105 : Effet du temps de contact de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta.....	(146)
Figure 106 : Effet du Rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI) sur le matériau Bêta	(146)
Figure 107 : Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta...	(147)
Figure 108 : Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle sur le matériau Bêta.....	(148)
Figure 109 : Isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau Bêta..	(148)
Figure 110 : Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau Bêta..	(148)
Figure 111 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta..	(150)
Figure 112 : Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau Bêta.....	(150)
Figure 113 : Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta.....	(152)
Figure 114 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta, K_{1ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e	(153)
Figure 115 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre.....	(153)
Figure 116 : Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule.....	(154)
Figure 117 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe Bêta aux temps courts..	(155)
Figure 118 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe Bêta aux temps longs.....	(155)
Figure 119 : Comparaison des courbes théoriques et expérimentales pour la Bêta aux temps courts.....	(156)
Figure 120 : Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps Longs pour Bêta.....	(157)
Figure 121 : Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaY.....	(158)
Figure 122 : Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaY.....	(159)

Figure 123 : Effet du temps de contact de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY.	(159)
Figure 124 : Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI) sur le matériau NaY.....	(160)
Figure 125 : Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY...	(161)
Figure 126 : Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle sur le matériau NaY.....	(162)
Figure 127 : Isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau NaY..	(162)
Figure 128 : Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaY...	(162)
Figure 129 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY.....	(164)
Figure 130 : Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau NaY.....	(164)
Figure 131 : Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY.....	(166)
Figure 132 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY, K_{1ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre..	(167)
Figure 133 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e	(167)
Figure 134 : Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule.....	(168)
Figure 135 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaY aux temps courts.....	(169)
Figure 136 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaY aux temps longs.....	(169)
Figure 137 : Comparaison des courbes théoriques et expérimentales pour la NaY aux temps courts.....	(170)
Figure 138 : Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps Longs pour NaY.....	(171)
Figure 139 : Effet de la concentration de l'uranium sur la zéolithe mordenite.....	(172)
Figure 140 : Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe mordenite.....	(173)
Figure 141 : Effet du temps de contact de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite.....	(174)

Figure 142 : Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI) sur le matériau mordenite.....	(174)
Figure 143 : Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite	(175)
Figure 144 : Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle sur le matériau mordenite.....	(176)
Figure 145 : Isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau mordenite.....	(177)
Figure 146 : Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau mordenite	(177)
Figure 147 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite.....	(178)
Figure 148 : Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau mordenite.....	(178)
Figure 149 : Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite.....	(180)
Figure 150 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite, K_{1ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e	(181)
Figure 151 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e	(181)
Figure 152 : Détermination de la constante de vitesse de diffusion intraparticule.....	(182)
Figure 153 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe mordenite aux temps courts.....	(183)
Figure 154 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe mordenite aux temps longs.....	(183)
Figure 155 : Comparaison des courbes théoriques et expérimentales pour la mordenite aux temps courts.....	(184)
Figure 156 : Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps Longs pour mordenite.....	(185)
Figure 157 : Organigramme de l'étape de purification des concentrés uranifères et les différentes provenances des effluents liquides.....	(192)

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques de certaines zéolithes.....	(31)
Tableau 2 : Composition molaires des différents gels utilisés pour l'élaboration des zéolithes ainsi que leurs conditions de synthèse.....	(47)
Tableau 3 : Liste des réactifs inorganiques et organiques utilisés.....	(48)
Tableau 4 : Description représentative de l'élaboration du matériau NaA.....	(56)
Tableau 5 : Composition chimique du matériau élaboré NaA.....	(59)
Tableau 6 : Caractérisation par absorption infrarouge du matériau NaA dans le domaine 1300-400 cm^{-1}	(60)
Tableau 7 : Effet des sources de réactifs sur l'obtention de la zéolithe NaX.	(63)
Tableau 8 : Description représentative de l'élaboration du matériau NaP1.....	(63)
Tableau 9 : Composition chimique anhydre des matériaux NaX et NaP1 élaborés.....	(67)
Tableau 10 : Caractérisation par absorption infrarouge des matériaux NaX et NaP1 dans le domaine 1300-400 cm^{-1}	(69)
Tableau 11 : Description représentative de l'élaboration du matériau Bêta.....	(73)
Tableau 12 : Caractérisation par absorption infrarouge du matériau Bêta dans le domaine 1400-400 cm^{-1}	(76)
Tableau 13 : Conditions de synthèse et les phases obtenues : température de synthèse 100°C, temps de mûrissage de 24h.....	(78)
Tableau 14 : Caractérisation par absorption infrarouge du matériau NaY dans le domaine 1400-400 cm^{-1}	(83)
Tableau 15 : Composition chimique anhydre du matériau NaY élaboré.....	(85)
Tableau 16 : Description représentative de l'élaboration du matériau Mordenite.....	(85)
Tableau 17 : Composition chimique anhydre du matériau Mordenite élaboré.....	(88)
Tableau 18 : Caractérisation par absorption infrarouge du matériau Mordenite dans le domaine 1400-400 cm^{-1}	(91)
Tableau 19 : Constantes de Freundlich pour le matériau NaA.....	(100)
Tableau 20 : Les constantes d'isotherme de Langmuir sur le matériau NaA.....	(101)
Tableau 21 : Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA.....	(103)

Tableau 22 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA.....	(104)
Tableau 23 : Constantes de Pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre et les valeurs de R^2 pour le matériau NaA.....	(107)
Tableau 24 : Coefficients de diffusion aux temps courts (D_i) et aux temps longs (D_f). Cas de la zéolithe NaA	(110)
Tableau 25 : Constantes d'isotherme de Freundlich sur le matériau NaX.....	(119)
Tableau 26 : Constantes d'isotherme de Langmuir sur le matériau NaX.....	(120)
Tableau 27 : Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaX.....	(122)
Tableau 28 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaX.....	(123)
Tableau 29 : Constantes de Pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intraparticule pour le matériau NaX	(125)
Tableau 30 : Les coefficients de diffusion aux temps courts D_i et aux temps longs (D_f).....	(127)
Tableau 31 : Constantes d'isotherme de Freundlich et la valeur de R^2	(134)
Tableau 32 : Constantes d'isotherme de Langmuir et la valeur de R^2	(135)
Tableau 33 : Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaP1.....	(137)
Tableau 34 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1.....	(138)
Tableau 35 : Constantes de Pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intra particule pour le matériau NaP1.....	(140)
Tableau 36 : Coefficients de diffusion aux temps court D_i et aux temps longs (D_f) pour l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau P1.....	(142)
Tableau 37 : Les constantes de l'isotherme de Freundlich.....	(149)
Tableau 38 : Les constantes d'isotherme de Langmuir sur le matériau Bêta.....	(149)
Tableau 39 : Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Bêta.....	(151)

Tableau 40 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta.....	(152)
Tableau 41 : Constantes de pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intra particule pour le matériau Bêta.....	(154)
Tableau 42 : Coefficients de diffusion aux temps courts D_i et aux temps longs (D_f) pour l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Bêta.....	(156)
Tableau 43 : Constantes de l'isotherme de Freundlich.....	(163)
Tableau 44 : Constantes d'isotherme de Langmuir sur le matériau Bêta.....	(163)
Tableau 45 : Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaY.....	(165)
Tableau 46 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY.....	(166)
Tableau 47 : Les constantes de Pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intra particule pour le matériau NaY	(168)
Tableau 48 : Coefficients de diffusion aux temps courts D_i et aux temps longs (D_f) pour l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaY.....	(170)
Tableau 49 : Les constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau mordenite.....	(179)
Tableau 50 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite.....	(180)
Tableau 51 : Constantes de pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intra particule pour le matériau mordenite.....	(182)
Tableau 52 : Coefficients de diffusion aux temps courts D_i et aux temps longs (D_f) pour l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau mordenite.....	(184)
Tableau 53 : Tableau récapitulatif des résultats de tous les essais d'application des différents matériaux élaborés dans la récupération de l'uranium.....	(187)
Tableau 54 : Pourcentages d'adsorption de l'uranium sur les différents matériaux élaborés en utilisant des solutions réelles.....	(193)

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les matériaux solides microporeux tels que les zéolithes, les silicas poreuses, le charbon actif, les argiles, les résines et autres occupent une place prépondérante dans le domaine industriel. Ils ont des applications très répandues dans le domaine des procédés de purification, de raffinage, de catalyse, de l'environnement et même dans l'industrie nucléaire [1-3]. Leurs applications très variées ne font qu'augmenter ces derniers temps.

De tous ces types de matériaux poreux, les aluminosilicates, aluminophosphates et dérivées ont eu de loin le meilleur impact technologique grâce à leurs variétés, leurs activités catalytiques, leurs comportements en tant qu'échangeurs d'ions et adsorbants sélectifs [4-6]. Les aluminosilicates de types A sont utilisées comme dessiccateurs dans des procédés de purification de gaz nocifs nuisibles à l'environnement [7]. Ceux de types faujasites Y et ZSM-5, sont surtout utilisés dans le domaine de production de pétrochimie, de raffinage de pétrole et de craquage catalytique [8]. Ces deux adsorbants sont aussi utilisés dans le procédé de dépollution par adsorption/séparation [9].

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les zéolithes ont toujours joué un rôle prépondérant grâce à leur pouvoir adsorbants très élevés ; elles ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, le traitement des gaz et déchets radioactifs.

La dangerosité des déchets radioactifs a été reconnue dès les premiers pas de la technologie nucléaire, la problématique du traitement de ces derniers est en soi un problème préoccupant, car les impacts négatifs sur l'environnement et la santé humaine peuvent s'avérer extrêmement graves.

Le traitement et le stockage des déchets nucléaire constituent un problème important dans le monde. Ces déchets sont traités par des méthodes diverses ; de nouvelles technologies sont toujours en développement. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces contaminants aux maximums admis afin d'éviter la dispersion de la radioactivité.

L'exploitation industrielle de ces matériaux nécessite souvent leur élaboration. Ils sont obtenus par cristallisation hydrothermale de gels composés de sources actives de silicium, d'aluminium, de sodium, à des températures et des temps de chauffage variés. Des structurants organiques ou templates et de l'eau sont aussi utilisés dans le mode d'élaboration de ces matériaux poreux.

Dans ce sens, le sujet proposé entre dans les prérogatives du projet du Centre de Recherche Nucléaire de Draria intitulé. « Traitement des effluents radioactifs' » et s'encadre aussi dans les objectifs du Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux de l'USTHB.

C'est dans cet ordre d'idée que s'inscrit la première partie de notre travail. Il s'agit de la synthèse des matériaux NaP, NaA, NaX, NaY, Bêta et Mordenite. Dans cette partie, nous traiterons leurs méthodes et la maîtrise de leurs paramètres d'élaboration. Ces derniers ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques analytiques.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons appliqué ces matériaux adsorbants dans le traitement des effluents liquides contenant des éléments radioactifs principalement les ions uranyles. Une étude d'optimisation de différents paramètres tels la température, la concentration initiale des ions uranyles, le pH, le rapport solide liquide, a été réalisée. Une étude cinétique ainsi que thermodynamique ont aussi été abordées.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Les matériaux à base de zéolithes sont dotés d'une porosité très développée, ils sont obtenus par cristallisation hydrothermale à partir de sources d'aluminium et de silicium en présence d'eau et de la soude.

Ces propriétés d'adsorption liées à leurs porosités et à leurs surfaces spécifiques peuvent s'étendre de 200-1000 m²/g sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse, les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau et des effluents uranifères, la décoloration, la rétention d'impuretés dans différents procédés chimiques, la séparation de composés pharmaceutiques...etc

La structure microporeuse de ces matériaux adsorbants est un élément clef pour la mise en œuvre de toutes les applications industrielles.

1.1. Les adsorbants et le phénomène d'adsorption

Les adsorbants poreux commerciaux tels que les zéolithes, les silices poreuses, les charbons actifs, les argiles...etc ont des applications très répandues dans le domaine des procédés de purification et de séparation [1,2]. On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : Les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées. Il se fabrique environ 150000 t.an-1 de zéolithes pour adsorption, 400000 t.an-1 de charbon actifs, 75000 t.an-1 d'alumines activées, 400000 t.an-1 d'argiles et 25000 t.an-1 de gels de silice.

L'adsorption est un phénomène [3] de surface universel par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface d'un substrat selon divers processus.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, processus dans le quel les molécules de gaz pénètrent dans la masse de solide [4]. Lorsque les molécules gazeuses d'une espèce particulière sont amenées en contact avec une surface solide, quelques unes de ces molécules vont se condenser et être maintenues à la surface par des forces qui dépendent de la nature chimique et physique à la fois du solide et des molécules gazeuses [5,6]. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

La Figure 1 permet de distinguer deux grandes classes d'adsorbants selon leur structure [7] :

- les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain (tels que les charbons actifs) ;
- adsorbants hétérogènes dont les grains sont constitués de microparticules d'adsorbant homogène agglomérées par un liant (telles que les zéolithes).

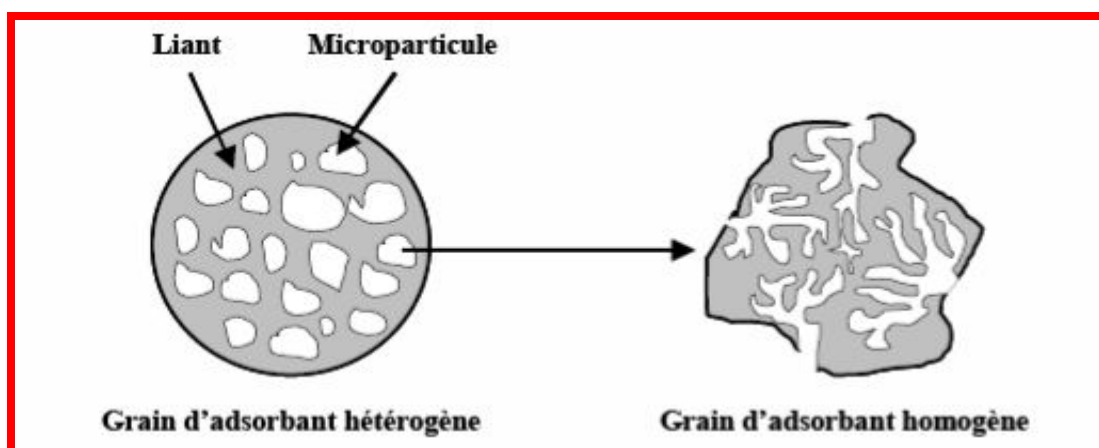


Figure 1. Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes.

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

1.1.1. Adsorption physique :

- Adsorption physique ou physisorption [8,9] : Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, de type de force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible [10].

1.1.2. Adsorption chimique :

Adsorption chimique ou chimisorption : Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle se détache souvent difficilement

- réversible et engendre une couche mono moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [11].

Le phénomène d'adsorption, dépend du couple adsorbant / polluant à traiter. Ce phénomène, dépend quantitativement des propriétés physiques (porosité, surface spécifique) et chimiques (acidité, affinité pour les composés polaires ou non polaires) de la surface adsorbante et de la nature de la molécule adsorbée). Les deux matériaux utilisés sont depuis longtemps le charbon actif, et plus récemment les zéolithes. Les propriétés physiques et les caractéristiques d'adsorption des charbons actifs sont fortement dépendantes de leur fabrication, celles des zéolithes de leur composition. On peut dire que les charbons actifs ont une capacité d'adsorption plus élevée que les zéolithes, mais qu'ils sont plus sensibles à la présence d'humidité et à la température.

Les zéolithes constituent une famille de minéraux appartenant aux aluminosilicates. Elles sont structurellement complexes; ce sont des polymères inorganiques cristallins de formule chimique très variable. L'utilisation des zéolithes est devenue très populaire pour lutter contre la pollution des sols aux métaux lourds, mais aussi contre la pollution à l'ammoniaque, la pollution radioactive ou pour le traitement de l'eau [12]. Les zéolithes possèdent d'importantes surfaces spécifiques, de grandes capacités d'échanges cationiques (C.E.C), et aussi une très forte sélectivité pour certains métaux lourds [13]; ces paramètres dépendent de la variété de zéolithe utilisée. Les zéolithes possèdent aussi un pouvoir alcalin qui peut permettre de réguler le pH du milieu [14-15]. Les quantités de zéolithe à utiliser sont très variables selon le matériau à stabiliser et les métaux ciblés, Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des atomes ou molécules dans les solides sont comme suit:

- Précipitation : C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (Ks). Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé.

- Substitution dans le réseau cristallin : Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.
- Inclusion (piégeage mécanique) : Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [8]. La figure suivante illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide.

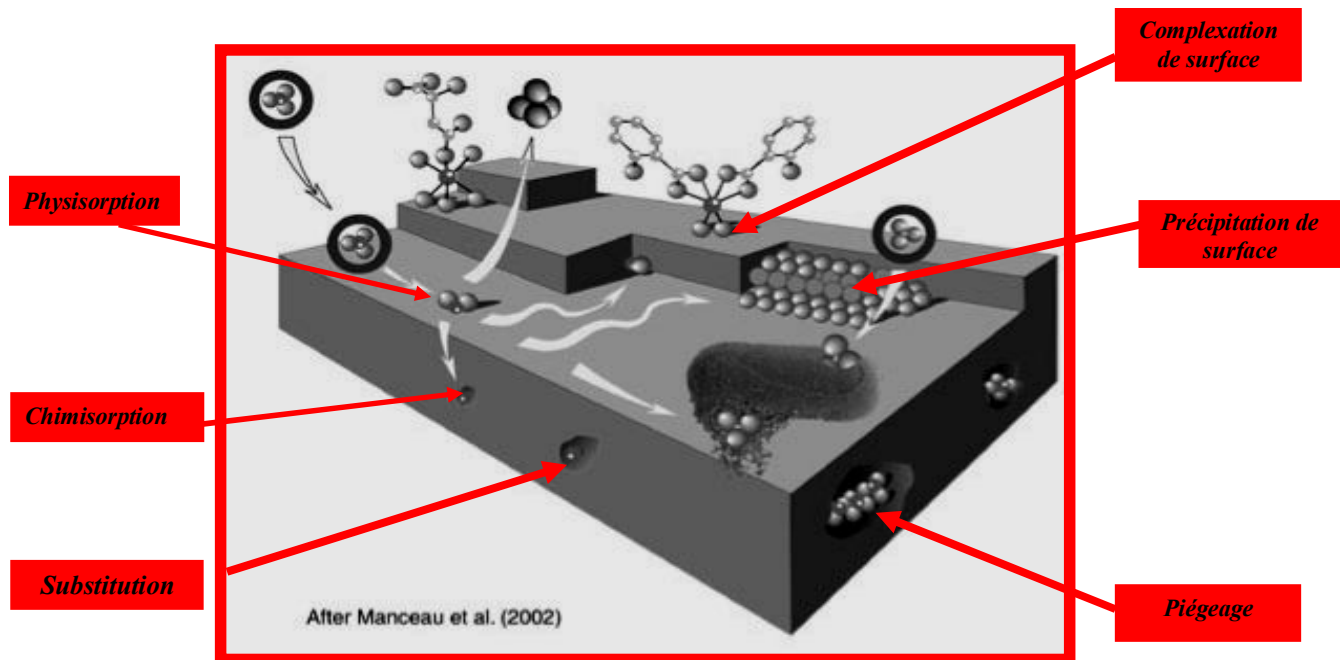


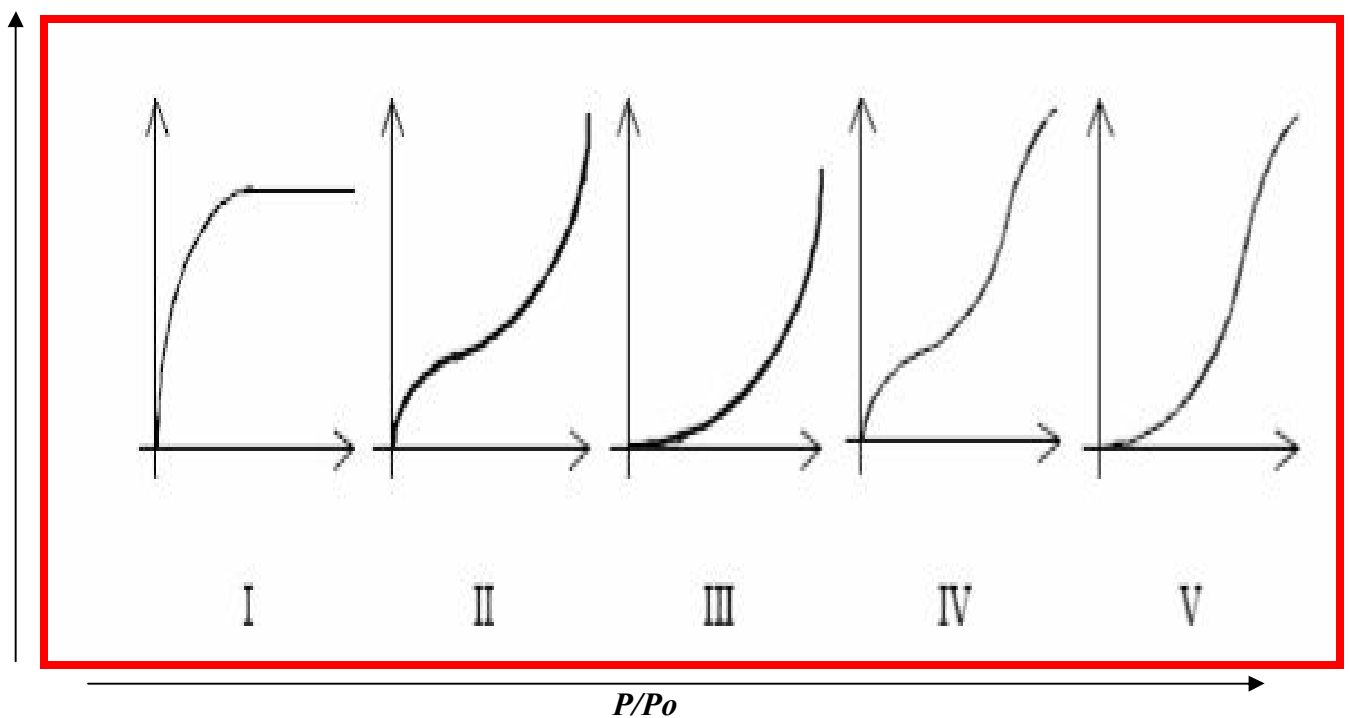
Figure 2. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [8]

1.1.3 Isothermes d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbé sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre [16] d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter.

1.1.3.1 Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La Figure 3 montre les cinq types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC [17] dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.



Volume de gaz adsorbé en Cm^3/g de solide en abscisse, et P/P_o en ordonnée

Figure 3. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux.

1. Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus tard et dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents. C'est le cas le plus fréquemment rencontré pour les charbons actifs et les zéolithes. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression

2. Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

3. Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

4. Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

1.1.4. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [18] car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

1.1.4.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- l'adsorption se fait en monocouche ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation 1 [19].

$$Q_e = \frac{Q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots(1)$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

Q_o : Capacité maximale adsorbable (mg/g)

K_L : Constante d'adsorption à l'équilibre (constante de Langmuir (L/mg)

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg/L)

Q_o est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

La linéarisation de l'équation (1) conduit :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_o} + \frac{1}{K_L Q_o} \dots\dots\dots(2)$$

Où

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{K_L Q_o C_e} \dots\dots\dots(3)$$

Les paramètres de Langmuir sont utilisés afin de voir l'affinité entre le matériau et la molécule adsorbée en utilisant le facteur R_L (facteur qui représente la séparation dimensionnelle) [20]. L'isotherme est favorable pour $0 < R_L < 1$ et défavorable pour $R_L > 1$, $R_L=1$ linéaire, $R_L=0$ l'isotherme est irréversible.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \dots\dots\dots(4)$$

1.1.4.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'Équation 5[21] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(5)$$

Q_e : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g)

K_F : Constance de Freundlich (mg/g)

n : Coefficient de Freundlich

K_F et n des constantes de Freundlich, indicatives de la capacité d'adsorption et à l'affinité ou l'intensité de l'adsorption.

Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire :

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + (1/n) \text{Log } C_e \dots \dots \dots (6)$$

I.1.4.3 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Ce modèle est plus général que l'isotherme de Langmuir, parce qu'il ne prend pas en considération l'homogénéité du système [22,23] l'équation de (D-R) est donnée par la forme linéaire suivante :

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } Q_m - K\varepsilon^2 \dots \dots \dots (7)$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

K : constante de l'énergie d'adsorption (KJ² /mole²)

Q_m : capacité de saturation théorique (mole/g)

ε: potentiel polanyi ou ε = RT ln (1+1/C_e) ; R est la constante des gaz parfait et T la température (K).

La valeur de Q_m et K est déduite à partir du graphe Ln Q_e =f (ε)² et l'énergie d'adsorption (E_a) est calculée à partir de l'équation :

$$E_a = 1/ (-2K)^{-1/2} \dots \dots \dots (8)$$

D'après la littérature la valeur de E_a peut nous montrer le type d'adsorption (physique ou chimique) [24].

Si E_a< 8 KJ/mole, l'adsorption est physique et si E_a>8-16, l'adsorption est chimique (réaction d'échange d'ion).

1.1.5 Transport dans les adsorbants et cinétiques d'adsorption

Modèles Cinétiques :

On se basant sur les données cinétiques, différents modèles ont été suggérés afin de connaître le mécanisme de l'adsorption. Les modèles appliqués pour examiner le processus dynamique d'adsorption (représenté par la figure suivante : incluent Lagergren's pseudo premier ordre, Ho's pseudo deuxième ordre, le modèle de diffusion sur la surface intra particule de Weber et Morris [25].

1.1.5.1 Pseudo premier ordre

Le modèle cinétique « pseudo premier ordre » basé sur la capacité de solide d'adsorption analysé par Lagergren est généralement exprimé par [26-29] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_{1ads} (Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (9)$$

Où K_{1ads} est la constante de vitesse d'adsorption et Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre de pseudo premier ordre (mg/g), K_{1ads} (min^{-1})

Après l'intégral de l'équation 9 de $t=0$ à $t=t$ et $Q_t=0$ à $Q_t=Q_e$ la linéarité de l'équation 9 est donnée comme suit :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - K_{1ads} \frac{t}{2.303} \dots \dots \dots (10)$$

Où Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), Q_t est la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbent à plusieurs temps t (mg/g).

La constante de vitesse K_{1ads} est déduite de la pente de la droite représentant $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.

1.1.5.2 Pseudo deuxième ordre

Si le mécanisme de la vitesse d'adsorption est de l'ordre deux, l'équation du second d'ordre est exprimée comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_{2ads} (Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots(11)$$

Après réarrangement et l'intégration de l'équation 11 de $t=0$ à $t=t$ et $Q_t = 0$ à $Q_t=Q_e$ la linéarité de l'équation 11 est donnée

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_{2ads} t \dots\dots\dots(12)$$

L'équation 12 peut s'écrire comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_{2ads} Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots\dots\dots(13)$$

Le réarrangement de l'équation 13 donne

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{h} \dots\dots\dots(14)$$

Où K_{2ads} est la constante de vitesse de pseudo deuxième ordre (g /mg min) et h est la vitesse d'adsorption initiale (mg /g min), $h = K_{2ads} Q_e^2$, si la valeur de k est petite ceci indique que la vitesse d'adsorption est lente.

1.1.5.3 Modèle de diffusion intra particule

Weber et Morris [30] ont caractérisé le modèle de la diffusion intra particule par une relation entre l'adsorption et la racine carrée de temps.

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [31-33].

$$Q_t = K_p t^{1/2} + C \dots\dots\dots(15)$$

K_p est la constante de vitesse de diffusion intra particule et C est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite. Le graphe Q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite ceci indique que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intra particule, si cette droite ne

ne passe pas par l'origine, le processus est complexe avec plus d'un mécanisme qui limite la vitesse d'adsorption [34].

1.1.6 Cinétique de transfert de matière :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière à lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes :

- Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci.
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.
- Le transport de matière interne microporeux, les molécules diffusent dans les micropores.

Chacune de ses étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes en discontinu permet d'identifier la ou les étapes limitantes et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique.

1.1.6.1 Transfert de matière externe

Le transfert de matière externe se fait par diffusion moléculaire au travers de la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant. La diffusion est provoquée par un gradient linéaire de concentration entre la phase fluide et la surface de l'adsorbant : la concentration dans le liquide à la surface du grain, en équilibre avec la quantité adsorbée, est inférieure à la concentration au sein du liquide. L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant. La cinétique est caractérisée par le coefficient de transfert de matière à la surface du grain, k_f , qui peut être estimé par de nombreuses corrélations empiriques données dans la littérature telle que celle de Wakao et Funazkri [35] qui est valable pour des systèmes gazeux et liquides. La cinétique de transfert dépend de la surface externe des grains d'adsorbant et donc de leur diamètre.

1.1.6.2 Transfert interne dans les solides poreux

Le transfert de matière interne met en jeu divers mécanismes dont l'importance varie selon les propriétés de l'adsorbant. La diffusion poreuse peut s'effectuer par l'un des processus suivants : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen, la diffusion de Poiseuille et la diffusion de surface.

- **Diffusion moléculaire**

La diffusion moléculaire a lieu dans les pores selon le même mécanisme que dans la phase fluide mais elle est influencée par la structure poreuse de l'adsorbant. Le coefficient de diffusion poreuse D_p prend en compte l'orientation aléatoire et les variations de taille et la forme des pores. Elle peut être estimée par la formule de Stokes-Einstein ou à partir de corrélations semi-empiriques comme celle de Wilke et Chang [36].

- **Diffusion de Knudsen**

La diffusion de Knudsen intervient lorsque le libre parcours moyen des molécules est plus grand que la taille des pores ; les collisions avec les parois des pores sont alors fréquentes et influencent significativement la diffusion. Le coefficient associé est le coefficient de diffusion de Knudsen D_k . Ce phénomène n'intervient pas dans les systèmes en phase liquide lorsque la taille des molécules est très inférieure au diamètre des pores, ce qui est généralement le cas dans les macropores et les mésopores.

- **Diffusion de Poiseuille**

Lorsque les pores de l'adsorbant sont très larges le fluide peut s'écouler au travers et cet écoulement participe au transport de l'adsorbat, ce phénomène est connu sous le nom de diffusion de Poiseuille et le coefficient de diffusion associé est $D_{\text{Poiseuille}}$. La diffusion de Poiseuille est significative seulement en phase gazeuse et pour des pores de plusieurs nanomètres de diamètre [37-38].

- **Diffusion de surface**

Les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre, c'est la diffusion de surface. Ce phénomène est estimé par le coefficient de diffusion de surface DS qui doit être déterminé expérimentalement [37-38].

1.1.6.3 Transfert interne microporeux

Dans les micropores, les molécules sont toujours très proches des parois et ne peuvent échapper à leur influence. Ainsi, la diffusion a lieu de la même manière que la diffusion de surface, par saut des molécules d'un site actif à l'autre. Cependant, alors que la diffusion de surface dans les macropores et les mésopores est un phénomène bidimensionnel, la diffusion microporeuse est un phénomène tridimensionnel car les parois des pores sont très proches les unes des autres. Ce mécanisme est également appelé diffusion intra cristalline dans le cas d'un adsorbant cristallin comme les zéolithes et le coefficient de diffusion associé est noté D_c. Si la cinétique est limitée par le transfert microporeux ou intra cristallin, il existe un gradient de concentration le long des micropores. En revanche, la concentration dans les macropores et les méso pores de l'adsorbant est uniforme sur l'ensemble du grain. La cinétique d'adsorption ne dépend donc pas du diamètre du grain mais de la taille des cristaux dans le cas d'un adsorbant hétérogène composé de cristaux agglomérés.

- **Lois de Fick**

Les expressions analytiques de la diffusion moléculaire sont données par les lois de Fick [39,40]. Soit J la densité de flux de particules, c'est-à-dire la quantité de particules qui traverse, par unité de temps, une surface unité placée perpendiculairement à la direction de la diffusion, est proportionnelle au gradient de la concentration. Ainsi, à température et pression constantes, la densité de flux de transfert s'exprime par [41] :

$$J = -D_t \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (16)$$

Où

J : la densité de flux de transfert est exprimée en g/m²s ou mol/ m².s

C: la concentration de l'espèce diffusante exprimée en g/m³ ou mol/m³

D: constante appelée coefficient de diffusion [cm²/s, m²/s]

Le Signe (-) indique que le flux global a pour direction celle des concentrations décroissantes. En considérant une seule dimension, le coefficient de diffusion est défini comme étant le flux de transfert de la substance diffusante normal à une surface unité d'une section considérée, divisé par le gradient de concentration dans cette section. Dans le cas général J s'écrit :

$$\mathbf{J} = -D \text{grad} (C) \dots \dots \dots (17)$$

▪ **Définition du coefficient de diffusion**

En considérant une seule dimension, le coefficient de diffusion est défini comme étant le flux de transfert de la substance diffusante normal à une surface unité d'une section considérée, divisé par le gradient de concentration dans cette section [42].

L'équation, appelée première loi de Fick, a été proposée en 1855 par le physiologiste Allemand Adolf Fick. Les idées de base pour la diffusion ont été émises en ce qui concerne les liquides, mais se généralise au cas des gaz et des solides.

A partir de la première loi de Fick, la concentration d'une espèce est donnée en fonction du temps et de l'espace : sa variation est décrite par la seconde loi de Fick, qui découle de l'équation de conservation de la matière pour un transfert unidirectionnel :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_t \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \dots \dots \dots (18)$$

L'intégration de cette équation différentielle aux dérivés partielles au second ordre, donnera la fonction C(x,t) qui va dépendre des conditions initiales et des conditions aux limites particulières [43].

$$\frac{(q_t - q_0)}{(q_\infty - q_0)} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{C_{M,z_t}}{C_{M,z_\infty}} = \frac{6}{r_0} \left(\frac{D \cdot y}{\pi} \right)^{0.5} = \frac{2 \cdot A}{V} \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{0.5} \dots \dots (19)$$

q_t, q_0, q_∞ : les quantités adsorbées respectivement aux temps t, initial et infini

M_t, M_∞ : masses adsorbées à l'instant t et à l'infini

A : la surface externe globale

r_0 : le rayon des particules

V : le volume global

D : le coefficient de diffusion

t : temps.

$C_{M,t}$ et $C_{M,\infty}$ concentration de particules adsorbées respectivement aux temps t, initial et infini.

On considère que la diffusion se fait à travers la poudre de forme sphérique de rayons r_0 , l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \pi^2 \cdot t}{r_0^2}\right) \dots\dots\dots(20)$$

Cette équation permet de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion en traçant M_t/M_∞ en fonction du temps.

▪ **Méthode d'approximation aux temps courts :**

En appliquant la loi de Fick aux temps courts, l'approximation est régie par la relation suivante :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{M_t}{M_\infty} = b \cdot \sqrt{t} \dots\dots\dots(21)$$

En partant de l'équation précédente et quand t tend vers zéro, La cinétique se déroulant à pression constante, on peut écrire alors

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{r_0} \left(\frac{D_i \cdot t}{\pi}\right)^{0.5} \dots\dots\dots(22)$$

En portant M_t/M_∞ en fonction de $t^{1/2}$, le calcul de la pente donne $p = \frac{6}{r_0} \left(\frac{D_i \cdot t}{\pi}\right)^{0.5}$, d'où

$$D_i = \frac{p^2 \pi r_0^2}{36} \text{ Le coefficient de diffusion dit « initial »}$$

▪ **Méthode d'approximation aux temps long :**

En partant de l'équation et quand t tend vers l'infini, la série converge très rapidement et en se limitant au premier terme de la série nous obtenons pour les temps longs :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot t}{r_0^2}\right) \dots\dots\dots(23)$$

$$\text{Ln}\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = \text{Ln}\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(\frac{D_f}{r_0^2}\right) \cdot \pi^2 \cdot t \dots\dots\dots(24)$$

Le calcul de la pente nous donne :

$$p = \frac{D_f}{r_0^2} \cdot \pi^2$$

Soit :

$$D_f = -\frac{p \cdot r_0^2}{\pi^2}$$

La pente de la partie finale de la courbe correspond à $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ ou $(1 - Ct/C_e)$ en fonction du temps, permet d'accéder à la valeur de D_f , le coefficient de diffusion dit « final ».

Conclusion

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques. Les matériaux présentant des capacités d'adsorption importantes ont une structure poreuse très développée ce qui crée une grande surface spécifique. Cette structure poreuse se caractérise par la distribution de la taille des pores, qui varie selon le type d'adsorbant. Les isothermes d'équilibre d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur l'affinité des molécules pour le matériau et la capacité d'adsorption de ce dernier. Les modèles de Langmuir et Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R) permettent de représenter la plupart des isothermes d'adsorption en phase liquide dans le cas d'un seul composé. En ce qui concerne le transport de matière dans les procédés d'adsorption, il se divise en plusieurs étapes : le transfert externe, le transfert interne macroporeux et le transfert interne microporeux. La vitesse intrinsèque d'adsorption étant très rapide devant les vitesses de diffusion des molécules, la cinétique globale de l'adsorption est contrôlée par les phénomènes de transfert.

1.2 Les zéolithes

Les zéolithes sont des polymères inorganiques cristallins constituées d'une charpente aluminosilicate [44], structurellement complexes, basés sur une suite indéfinie tridimensionnelle de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 connectés et liées entre eux par un pont d'ions oxygènes. Les groupements TO_4 (T=Al, Si) sont arrangés dans l'espace en créant des cavités reliées par des fenêtres ou des systèmes de canaux. La charge négative causée par les tétraèdres AlO_4^- est contrebalancée par des cations tels Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+), ou bien un complexe organique, situés dans les cages des zéolithes [45].

Les zéolithes sont caractérisées par le rapport Si/Al et la nature des cations. Les zéolithes dont la charge négative est compensée par l'introduction de protons sont appelées les zéolithes protonées. Les zéolithes avec le rapport Si/Al infini sont appelées Siliciques ; ce cas idéal ne peut pas être obtenu dans les conditions du laboratoire, mais on peut produire des échantillons avec un rapport compris entre 5 et 70.

Les zéolithes peuvent être naturelles ou synthétiques, il existe de nombreuses structures de zéolithes, l'International Zeolite Association [46] recense à ce jour 176 structures cristallines et 48 zéolithes naturelles sont connues.

Selon la littérature, les zéolithes synthétiques de types A, Faujasite X et Y sont les plus commercialisés car elles servent dans l'industrie à la purification et à la séparation des iso paraffines. Ces matériaux solides microporeux (tableau 1) présentent des propriétés physicochimiques particulières qui leur permettent de trouver des applications dans des secteurs d'activités très variées [47-52].

Tableau 1. Caractéristiques de certaines zéolithes

Zéolithes	Taille des pores	Rapport Si/Al	Identification
Faujasite X,Y	7.4 Å	1.5-3.0	Larges pores
Zéolithe Bêta	7.3 x 6.5 et 5.6 x 5.6 Å	10-100	Larges pores
Mordénite	7 x 6.5 et 5.7 x 2.6 Å	4.5-5.5	Larges pores
Linde type L	7.1 Å	4.5-12	Larges pores
Linde type A	4.1 Å	1-1.5	Petits pores
ZSM5	5.4 x 5.6 Å	7-100	Pores moyens

1.2.1 Structures et propriétés des zéolithes :

Les propriétés physicochimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur composition chimique et permettent leur utilisation dans divers secteurs industriels [53-54].

Les zéolithes ont pour formule chimique générale



M : représente le cation échangeable, soit métallique alcalin, alcalinoterreux ou métal de transition, soit un ammonium, un proton. Le cation M est notamment responsable des propriétés acides et les propriétés d'échange cationique de la zéolithe.

Ces propriétés induisent un certain nombre d'applications qui sont généralement séparées en trois grandes catégories :

La première est l'échange cationique, il en résulte que les zéolithes trouvent beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement, elles interviennent principalement comme adoucisseurs d'eau en substituant les ions Ca^{+2} et Mg^{+2} par un ion Na^+ [55].

On les retrouve aussi dans les systèmes de rétention des radio isotopes des effluents nucléaires [56-58] (décontamination par fixation de Cs^+ , Sr^+ ), et elles présentent également une grande stabilité vis à vis des irradiations [59], dans des procédés d'élimination des ions ammoniums des eaux usées dans les stations d'épuration, dans les engrais agricoles.

Vient ensuite l'adsorption, la taille et la porosité des différentes zéolithes permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaire dans la séparation et l'adsorption sélective de molécules, leur grande capacité d'adsorption fait de ces solides d'excellents adsorbants sélectifs dont la première utilisation dans le séchage de gaz réfrigérants et de gaz naturels remonte à 1955, les plus employées sont la NaX, NaA [60].

L'industrie du pétrole profite très largement des propriétés de séparation des zéolithes, pour séparer les différentes fractions pétrolières, la zéolithe A est employée pour la séparation des paraffines normales et branchées [61-62].

Cependant, l'application la plus intéressante est aussi celle à plus haute valeur, la catalyse hétérogène, les propriétés acides des zéolithes [63-64] et leurs caractéristiques structurales qui leur confèrent des propriétés de sélectivité de forme font que ces matériaux sont largement utilisés dans les procédés de catalyse hétérogène [65-66].

1.2.1.1 Zéolithe NaA [Linde A]

La zéolithe A a pour formule générale :



La première zéolithe de type A a été obtenue par Reed et al [67] en 1956. Elle cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Fm3m) avec pour paramètre de maille $a=11.919 \text{ \AA}$ [68]. La structure (densité $14,2 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$) présente de par sa symétrie cubique un système tridimensionnel de canaux interconnectés parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$. Les ouvertures sont composées de cycles à huit tétraèdres de $4,1 \times 4,1 \text{ \AA}$ (fig. 4).

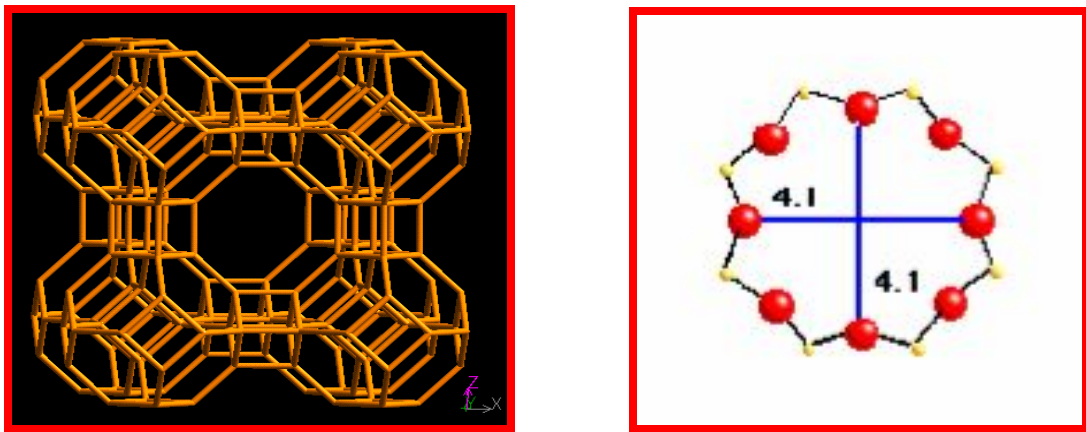
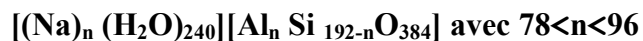


Figure 4. Structure de la charpente de la zéolithe NaA (vue selon l'axe [100]) et ouverture des pores selon l'axe [100]

1.2.1.2 Zéolithe Faujasite X et Y [FAU]

La formule générale de la zéolithe faujasite X est



La zéolithe X cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Fd3m) avec un paramètre de maille $a= 24.345 \text{ \AA}$ [68]. Sa structure très ouverte ($13.3 \text{ éléments T}/1000 \text{ \AA}^3$) possède, de part sa symétrie cubique, un système tridimensionnel de canaux parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$ avec des ouvertures constituées de cycles à douze tétraèdres de $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$ (fig. 5).

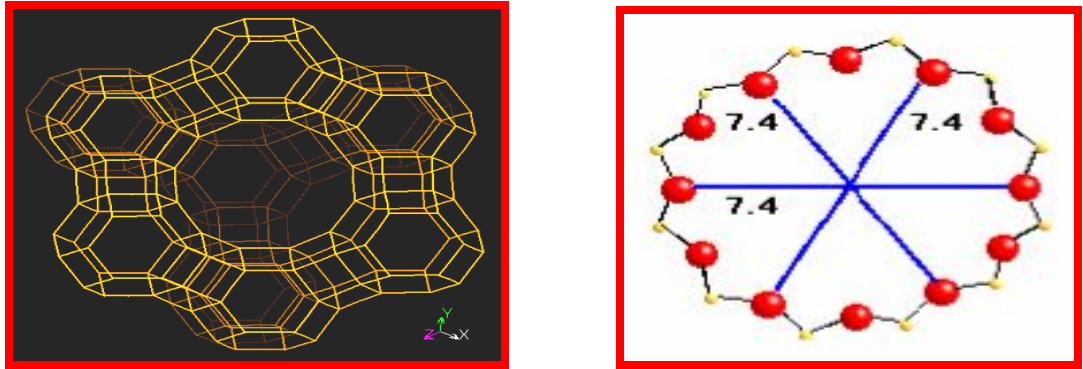


Figure 5. Structure de la charpente type Faujasite (vue suivant l'axe [111]) et ouverture des pores selon l'axe [001]

La structure est basée sur un assemblage d'octaèdres tronqués (constitués par 24 tétraèdres). Leur centre est occupé par une cavité sodalite qui est accessible par des ouvertures de 2.2 Å dans les faces hexagonales. Les octaèdres tronqués sont liés par leurs faces hexagonales, la petite cavité de liaison et le prisme hexagonal. La maille cristalline de symétrie cubique contient 192 tétraèdres constituant 16 prismes hexagonaux, 8 cavités sodalites et 8 grandes cavités. La zéolithe Fau X se diffère à la Fau Y dans le rapport Si/Al et le nombre de site d'emplacement de cation.

Pour un rapport Si/Al > 1.5 type Y, localisation de cation sur les sites I, I', II. Pour Si/Al < 1.5 type X, localisation de cation sur les sites I, I', II, III, III', IV, V (fig. 6)

- **Site I** : au centre d'un prisme hexagonal au sein duquel le cation est en coordinence octaédrique avec 3 atomes d'oxygène de chaque base hexagonale.
- **Site I'** : à l'intérieur de la cage sodalite et suivant l'axe de symétrie de la base hexagonale ; le cation est lié à 3 atomes d'oxygène.
- **Site II** : à l'intérieur de la supercage et suivant l'axe de révolution de la base hexagonale d'une cavité sodalite ; le cation dispose de 3 atomes d'oxygène comme plus proches voisins.
- **Site II'** : à l'intérieur de la cage sodalite, suivant l'axe de révolution de la base hexagonale de cette cavité.
- **Site III** : sur une face carrée de la supercage, occupée uniquement lorsque la teneur en Al est assez grande pour que tous les sites précédents soient occupés.

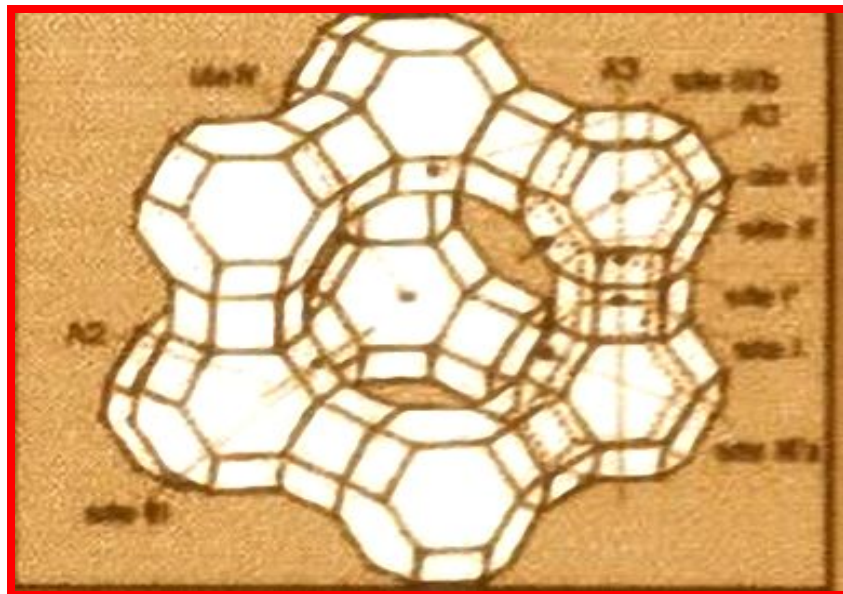
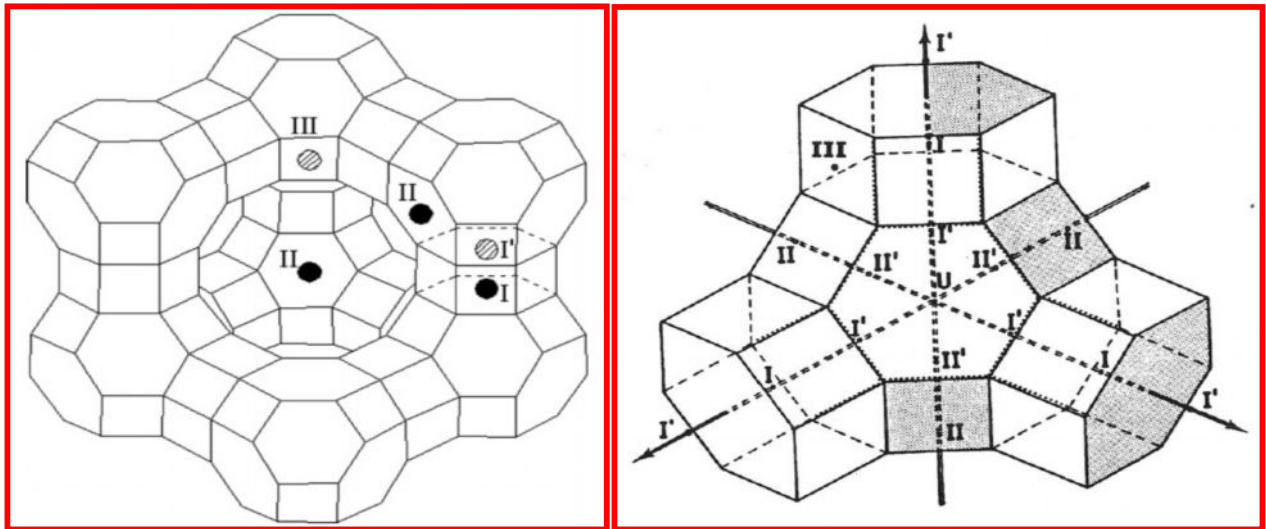
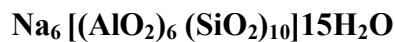


Figure 6. Structure d'une zéolithe type Faujasite et l'emplacement des sites de cation [68]

1.2.1.3 Zéolithe gismondine (NaP1)[GIS]

Elle a pour équivalent naturel la gismondine que l'on peut écrire à l'aide de doubles chaînes crénelées. Les 4 tétraèdres formant les contours tétraonaux de la chaîne peuvent avoir leurs sommets dirigés soit vers le haut ou vers le bas. Les oxygènes latéraux servent alors aux liaisons entre les chaînes.

La gismondine offre des canaux à contours octogonaux (fig. 7). On peut représenter la maille élémentaire de la zéolithe NaP1 par la composition suivante [69-71].



La zéolithe NaP1 est largement utilisée pour l'adsorption des ions métalliques à partir de la boue [72] et les sols [73], elle est considérée comme étant le meilleur adsorbant pour le raffinage d'huile, l'adsorption des gaz. Grâce à sa grande capacité d'échange, elle est utilisée afin de remédier aux problèmes des eaux souterraines [74].

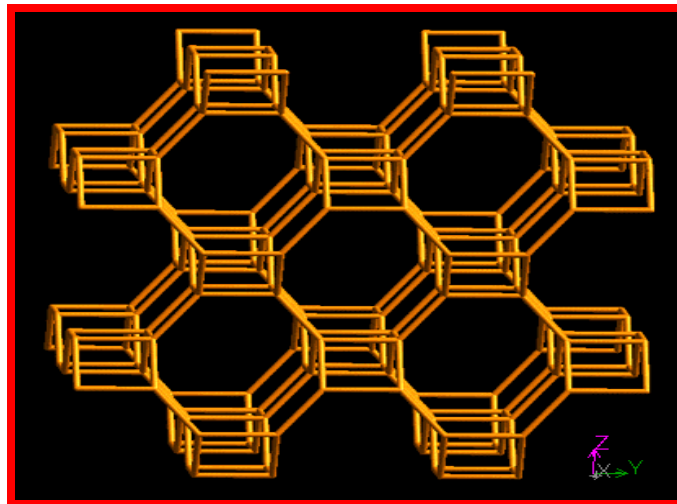
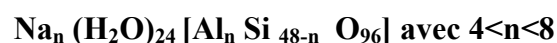


Figure 7. Structure de la charpente de la zéolithe NaP1 selon l'axe [100]

1.2.1.4 Zéolithe Mordenite [MOR]

La formule générale de la zéolithe mordenite est :



Elle cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Cmcm) avec pour paramètres de maille $a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$, $c = 7,5 \text{ \AA}$ [68].

La zéolithe mordenite (MOR) est une zéolithe possédant une gamme de rapport Si/Al comprise entre 4,5 et 10. Sa structure est relativement dense (17 éléments T/1000 \AA^3), avec

deux systèmes de canaux interconnectés. Les premiers sont délimités par des cycles à 12 tétraèdres selon la direction de l'axe cristallographique c, l'ouverture de pores étant de 6,5x7 Å (fig.8). Le deuxième système de canaux orientés dans la direction de l'axe cristallographique b, possède une ouverture de pores délimitée par huit éléments T de 3,4 x 4,8 Å. Le troisième système de canaux à huit éléments T formant des pores de 5,7 x 2,6 Å est parallèle aux canaux à 12 tétraèdres.

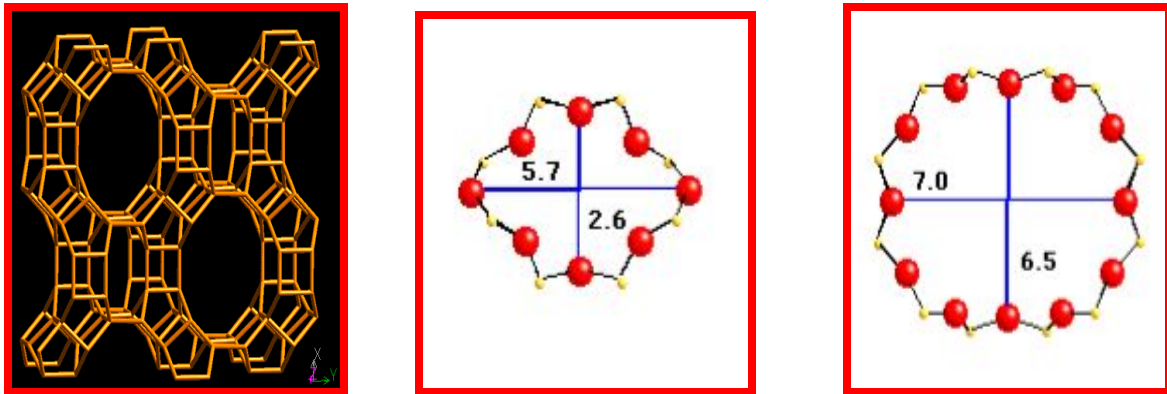


Figure 8. Structure de la charpente Mordenite vue selon l'axe [001] et ouverture des pores selon l'axe [001]

La mordenite (MOR) est l'une des rares zéolithes minérales caractérisée par une structure très ordonnée et stable, elle a été décrite pour la première fois par How [75] en 1864, et par Barrer en 1948. Grâce aux propriétés remarquables de cette zéolithe, elle est exploitée dans beaucoup de domaines, comme la catalyse, grande capacité d'adsorption et ouvertures suffisantes pour les utiliser comme adsorbants sélectifs, une grande stabilité thermique et grande activité catalytique [76-78] pour différentes réactions, hydrocarbon-hydrocracking, hydro-isomérisation, alkylation ...etc [79-82]. La forme et les dimensions des cristaux sont des paramètres critiques pour les réactions catalytiques dans les solides microporeux [83]. La mordenite naturelle est très abondante dans la nature et spécialement dans les tufs vitreux [84], récemment, elle trouve une large application dans le domaine des semi-conducteurs, dans les sondes chimiques et dans l'optique [85].

1.2.1.5 La zéolithe Bêta (BEA)

La zéolithe Bêta est un composé aluminosilicate qui a été synthétisé pour la première fois en 1967 par Wadlinger, Kerr et Rosinski [86], avec un rapport silice/Alumine de la charpente compris entre 10 et 200. Elle présente un réseau de canal tridimensionnel

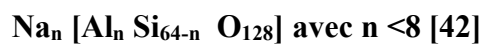
hautement complexe. En réalité, sa structure résulte de l'intercroissance de 2 poly types structuraux proches l'un de l'autre, et notés A pour le poly type tétragonal et B pour le poly type monoclinique.

Son réseau de canaux est en fait l'interconnexion d'un système de canaux monodimensionnels et d'un système à 2 dimensions. Respectivement le premier est parallèle à l'axe [001] et présent des ouvertures de canaux de 12 tétraèdres (7,6x 6,4Å) (fig.9). Quand au deuxième, il est parallèle à l'axe [100] et constitué par des canaux sinusoidaux avec des ouvertures de pores de 12 tétraèdres (4,5 x 5,5 Å) [87].

Cette première synthèse a été effectuée en milieu alcalin, le structurant employé était un mélange de cation sodium et (TEA⁺) tétraéthyl ammonium, avec de la silice amorphe comme source de silicium et de l'aluminate de sodium comme source d'aluminium.

Ces dernières décennies, l'intérêt pour la zéolithe Bêta n'a cessé de croître. En effet, sa structure à larges pores et à larges cavités résultant de l'interconnexion de ses canaux, ses propriétés de sélection de forme et de taille [88], mais également son acidité contrôlable, en font un bon candidat pour des processus en catalyses hétérogènes comme additif pour les réactions de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) [89], hydro isomérisation [90], ainsi que pour des réactions de chimie organique.

La zéolithe Bêta a pour formule générale dans sa forme déshydratée :



Le groupe spatial P4₁22, paramètres de maille a= 12.632 Å, b=12.632 Å, c=26.186Å, la densité de la charpente 15.3 T/1000 Å³.

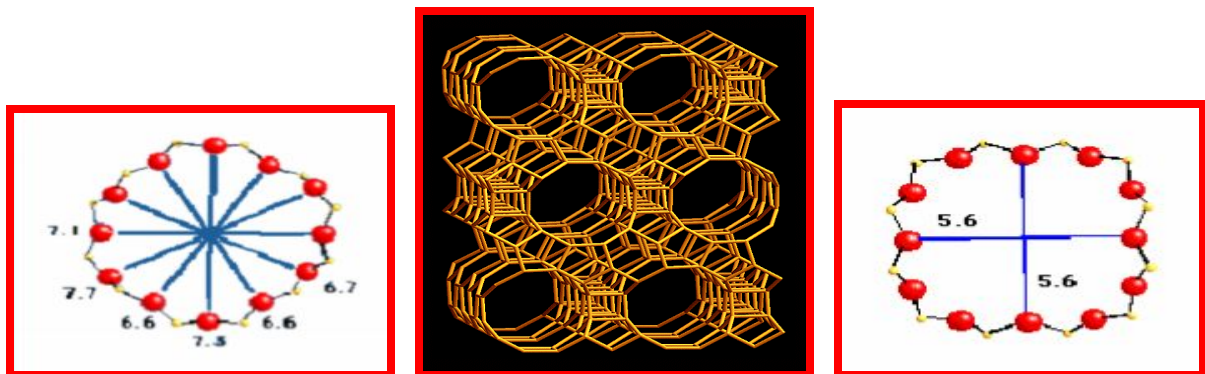


Figure 9. Structure de la charpente zéolithe Bêta selon l'axe [100] et ouverture des pores selon l'axe [100] et [001][42]

1.2.2 Synthèse des zéolithes

Les zéolithes sont généralement préparées par voie hydrothermale [91-94] à partir d'un gel contenant une source de Silicium et d'Aluminium, d'un agent minéralisant généralement (ion hydroxyde ou ion fluorure), un solvant qui est généralement l'eau, avec ou sans structurant. C'est suivant ce principe observé dans la nature que la première zéolithe artificielle a été synthétisée, et depuis la synthèse des zéolithes n'a cessé d'évoluer afin d'obtenir de nouvelles structures et de nouvelles propriétés de sélection de forme et /ou taille. Ces évolutions ont été possibles notamment grâce à l'utilisation de nouveaux structurants comme les cations ammoniums quaternaires et éther [95], mais aussi grâce aux études menées sur le rôle des minéralisants pendant la synthèse des zéolithes [96].

De nombreux facteurs ont une influence déterminante sur le résultat de la synthèse, les paramètres les plus importants étant la composition du gel initial, la température, la durée de cristallisation, l'agitation, la nature des réactifs, le mûrissement, l'ordre d'ajout, le pH (le rôle du minéralisateur) [97].

La représentation schématique de la méthode de synthèse des zéolithes est la suivante:

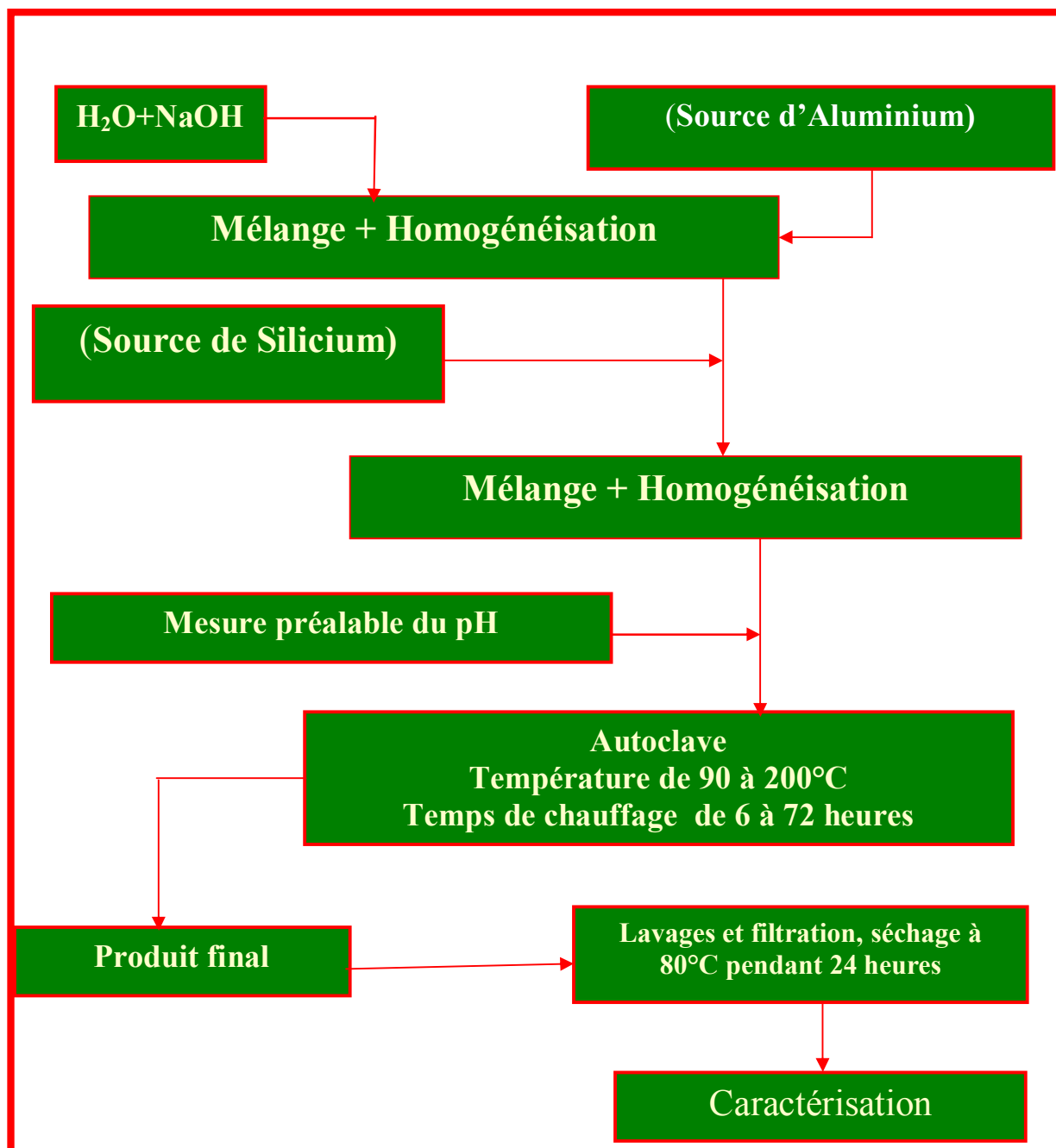


Schéma 1. Procédé d'Elaboration des matériaux solides « zéolithes »

1.2.2.1 Mécanisme de formation des zéolithes

La synthèse des zéolithes nécessite la bonne connaissance des mécanismes de formation des zéolithes. Il existe dans la littérature deux mécanismes qui permettent d'expliquer la formation de zéolithe, composés ordonnés et cristallisés, à partir d'un gel qui est une phase amorphe.

Ces mécanismes sont une suite de processus consécutifs, entrant en compétition les uns avec les autres, et ayant différentes énergies d'activation, cependant ces processus qui dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques, tel le pH, le temps, la nature et la concentration des différents réactifs....etc étant complexes.

Le premier de ces mécanismes consiste en une cristallisation [98-99] depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord, la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisants, comme les ions hydroxyde ou fluorure. Elle permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse, vient ensuite une étape de germination et de croissance. C'est une étape où les premiers cristaux de zéolithes vont apparaître et grandir.

Dans le second mécanisme, Flanigen [100] supposent que la formation des zéolithes peut être expliquée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé. Dans ce mécanisme, la germination aurait lieu à l'intérieur du gel et les cristaux se formeraient par une transformation hydrogel-solide cristallisée.

Toute fois, même si la phase solide du gel semble jouer un rôle important dans la synthèse, la germination se ferait préférentiellement à l'interface gel-solution, ce qui équivaldrait au mécanisme proposé par Barrer [98].

1.3 Traitement des effluents radioactifs uranifères

Une centrale nucléaire est une installation industrielle importante, qui ne génèrent pas de gaz polluants ni toxiques mais produit en parallèle des éléments radioactifs. Une faible partie d'entre eux est rejetée, après traitement, sous forme d'effluents liquides ou gazeux.

La dangerosité des effluents radioactifs a été reconnue dès les premiers pas de la technologie nucléaire, la problématique du traitement de ces derniers est en soi un problème préoccupant, car les impacts négatifs sur l'environnement et la santé humaine peuvent s'avérer extrêmement graves.

La longue quête aboutissant à la récupération de l'uranium du minerai sous forme de « Yellow Cake » ne fait qu'amorcer le cycle du combustible, terme consacré par l'usage. Entre la mine et le réacteur nucléaire lieu de son utilisation pour produire de l'énergie récupérée sous forme électrique, l'uranium naturel subit une succession de traitements industriels.

Dés déchets sont produits tout au long de ce processus industriel, leur élimination ou leur stockage est parti prenante du cycle.

La gestion des déchets radioactifs requiert de véritables opérations industrielles : traitement physico-chimiques, conditionnement, entreposage provisoire et stockage définitif.

Les opérations de traitement physico-chimiques consistent en un tri destiné à séparer les produits à recycler de ceux qui, inutilisables, doivent être entreposés ou stockés.

L'objet du conditionnement est de stabiliser les déchets, sous une forme adaptée à sa toxicité et sa radioactivité pour permettre sa manipulation puis son stockage. Selon sa nature, le déchet radioactif est mis en conteneur tel quel ou après intégration dans une substance chimique, les plus dangereux sont solidifiés et emballés dans un verre spécial.

Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considérée comme déchet radioactif, "toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle" [101]. Certains radionucléides présents dans ces déchets peuvent être revalorisés dans le cycle du combustible. C'est en particulier le cas de l'uranium et du plutonium qui sont séparés des autres radioéléments par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction, [102]) pour être réutilisés en tant que combustible.

Il y a plusieurs façons d'aborder le problème des déchets radioactifs

- Le tri :

Le tri poussé évite de mélanger des déchets peu contaminés à des déchets nécessitant un traitement et /ou un stockage coûteux. Praticué, par la plupart des exploitants aujourd'hui, c'est le seul moyen évitant de créer des déchets secondaires, les déchets créent par le traitement des déchets,.....etc

- Le compactage :

Des presses destinées à diminuer le volume des déchets solides se trouvent sur la plupart des sites de production importants. Les risques sont normalement minimes, mais, selon la nature des déchets compactés, les presses peuvent disperser des effluents gazeux et des liquides qu'il faut piéger et conditionner.

- La décontamination :

Utilisée depuis la création des sites nucléaires, la décontamination consiste en des traitements tels que la coprécipitation des liquides contaminés, le sablage des métaux pour éliminer une contamination de surface, et le trempage de déchets métalliques dans un bain chimique.

Aujourd'hui, on utilise la décontamination pour changer la catégorie de déchets donnés. Ainsi, on peut partir de déchets solides moyennement actifs pour aboutir à des déchets solides dits faiblement actifs, et des effluents en quantité qui sont eux-mêmes traités jusqu'à devenir des boues également faiblement actifs, ou encore des effluents faiblement contaminés qui sont alors rejetés dans l'environnement.

- Traitement thermique :

Le traitement thermique, comprenant des procédés divers, cette voie est de plus en plus utilisée.

1. La fusion des métaux :

La fusion se fait dans des fours.

2. L'évaporation :

L'évaporation des effluents liquides se fait dans des évaporateurs.

3. L'incinération :

Traitement des déchets par incinération.

- Autres procédés :

Comme le traitement par distillation et pyrolyse des solvants organiques et chauffage des déchets.

Les déchets radioactifs sont très divers de par leur radioactivité, leur durée de vie, leur volume ou encore leur nature.

Deux paramètres principaux permettent d'appréhender le risque radiologique : d'une part, l'activité, qui traduit la toxicité du déchet, et d'autre part, la période radioactive, qui est fonction de la décroissance radioactive des radioéléments présents dans les déchets.

On distingue ainsi, d'une part, des déchets de très faible, faible, moyenne ou haute activité et, d'autre part, des déchets de très courte durée de vie.

Sur la base de ces deux critères, on distingue trois catégories de déchets radioactifs :

- Les déchets de type A : à faible et moyenne activité (entre 100 et 1000 becquerels/g) et à vie courte (période de moins de 30 ans), qui proviennent des opérations d'exploitation des centrales ;

- Les déchets de type B : à moyenne activité, mais à vie longue (période supérieure à 30 ans), qui proviennent du fonctionnement des installations de fabrication et de retraitement du combustible ;
- Les déchets de type C : à faible activité et composés d'éléments à la fois à vie courte et à vie longue, qui proviennent des combustibles irradiés.

En l'état actuel des techniques de retraitement, une certaine quantité de radioéléments ne peut être conditionnée sous forme de déchets et se trouve relâchée en mer et dans l'atmosphère.

1.3.1 Effluents gazeux

Les effluents gazeux les plus importants proviennent des opérations de tête du procédé : dégainage et lors des opérations de dissolution. Ces gaz sont traités et filtrés avant leur rejet dans l'atmosphère.

1.3.2 Effluents liquides aqueux ou organique

Les effluents liquides issus des différentes étapes du cycle du combustible peuvent être classés selon leur nature : effluents acides ou basiques et selon leur activité : haute activité, moyenne activité. Ils contiennent la quasi-totalité des produits de fission et des actinides mineurs présents dans les solutions de dissolution.

Ces effluents subissent des traitements par précipitation et par d'autres méthodes, comme un traitement chimique, un traitement thermique ou une incinération.

- Le traitement chimique est un traitement de floculation, par lequel se forment des flocons sur lesquels se fixent les substances radioactives. Décantés, ces flocons produisent des boues résiduelles qui sont filtrées et séchées, tandis que l'eau purifiée est contrôlée avant d'être rejetée.
- Le traitement thermique, lui, consiste à porter les déchets liquides à ébullition, ce qui conduit à un résidu sous forme de boue radioactive et à des vapeurs qui sont condensées puis rejetées après contrôle.
- L'incinération de certains déchets liquides organiques ou gazeux de faible activité se déroule dans le même incinérateur que celui utilisé pour les déchets solides combustibles. Déchets liquides et solides ne sont cependant jamais mélangés durant la combustion.

1.3.3 Déchets solides

Les déchets solides peuvent se classer selon qu'ils proviennent du procédé (déchets de procédé) ou des opérations d'exploitation et de maintenance (déchets technologiques). Ces

déchets solides combustibles sont réduits en cendres dans un incinérateur industriel à une température de 900°C.

- Déchets de procédé

Les déchets solides de procédé comprennent principalement ceux produits dans les opérations de tête : résines échangeuses d'ions du traitement des eaux de piscine, matériaux de structure des combustibles usés, fines insolubles de dissolution, pièges à iode, etc.

- Déchets technologiques

Tout matériau ayant pu être en contact avec des produits radioactifs issus des combustibles irradiés est considéré comme un déchet nucléaire. Ces déchets peuvent être classés en incinérables ou non incinérables.

Plusieurs cycles d'extraction-purification vont permettre d'obtenir des solutions concentrées de produits de fission (contenant également des transuraniens), pour isoler ces produits de fission, on utilise la propriété qu'ont certains adsorbants solides d'extraire sélectivement l'uranium [103-108], Ces adsorbants possèdent des groupements fonctionnels à caractère acide capables de fixer les ions d'une solution en les remplaçant par les ions contenus dans leur structure poreuse.

Ces matériaux solides échangeurs d'ions et adsorbants permettent l'élimination des métaux lourds toxiques, des polluants organiques (pesticides) ou radioactifs [109].

L'adsorption consiste à mettre en contact l'effluent à traiter avec un matériau solide poreux qui va retenir des éléments à sa surface. Les principaux adsorbants utilisés en traitement des effluents uranifères sont le charbon actif, les zéolithes, du fait de leurs structures, ils possèdent une grande capacité de rétention, une grande surface spécifique, une grande stabilité thermique, possibilité de régénération. De plus, ils sont disponibles en grande quantités.

1.3.4 Carte d'identité

L'uranium est le quatrième élément de la série des actinides de la classification périodique. Son numéro atomique est 92. C'est un métal de couleur grise, très électropositif, très réactif, à deux valences principales IV et VI, sa masse atomique est de 238.07g/mole. Sous sa forme métallique, il cristallise dans le système cubique ou orthorhombique ou tétragonal avec un point de fusion situé à 1132°C [110], l'uranium naturel contient un isotope fissile (Uranium 235) et un isotope fertile (Uranium 238). Ce dernier fut découvert par Klaproth en 1789 dans une pechblende, atteint une concentration de 4 g/tonne de l'écorce terrestre. L'uranium est un élément assez abondant sur terre, il se présente sous forme d'un mélange d'uranium 238, d'une faible quantité (0.72 % d'uranium 235 et de traces d'uranium 234 ; seul l'uranium 235 subit la fission en neutron thermique, c'est donc l'élément noble du mélange.

L'impact sur l'homme en cas d'accident est mesuré par la radiotoxicité exprimée en Sieverts (Sv). Le sievert est l'unité de dose absorbée (en J/kg) pondérée d'un facteur Q qui exprime le risque relatif correspondant à la nature du rayonnement qui l'a délivré.

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

II.1 Procédés d'élaboration

Dans cette partie de notre travail, il s'agit de décrire la préparation d'une série d'échantillons de zéolithes de types NaA, la faujasite X et Y, la Gismondine, la Bêta et la Mordenite selon un procédé hydrothermal [37].

Les élaborations hydrothermales ont été effectuées dans des autoclaves en aciers inoxydables équipés d'une chemise en téflon. Les compositions molaires des différents gels utilisés pour la synthèse des zéolithes ainsi que leurs conditions de synthèse, température et durée de chauffage sont reportées dans le tableau 2.

Tableau 2. Compositions molaires des différents gels utilisés pour l'élaboration des zéolithes ainsi que leurs conditions de synthèse.

Zéolithe	Composition molaire des gels de départ	Température /C°	Temps de chauffage/h	Mûrissage/h
NaA	1.1 Na ₂ O Al ₂ O ₃ 1.26 SiO ₂ 92H ₂ O	90	72	-
NaX	4.54 Na ₂ O Al ₂ O ₃ 3.44 SiO ₂ 180 H ₂ O	100	6	24
NaY	4.88 Na ₂ O Al ₂ O ₃ 10 SiO ₂ 202 H ₂ O	100	72	24
NaP1	4.8 Na ₂ O Al ₂ O ₃ 3.8 SiO ₂ 224 H ₂ O	100	18	24
Bêta	1.369 Na ₂ O 5.4(TEA) ₂ O Al ₂ O ₃ 30SiO ₂ 490.90H ₂ O 1HF	155	40	-
Mordenite	2.5 Na ₂ O Al ₂ O ₃ 13SiO ₂ 110 H ₂ O	160	146	-

II.1.1 Réactifs utilisés

Le tableau 3 regroupe tous les réactifs (sources minérales et organiques) utilisés au cours de ce travail.

Tableau 3. Liste des réactifs inorganiques et organiques utilisés.

Source	réactifs	Pureté indiquée	Fournisseur
Silicium	Ludox HS 40 Aérosil 200 Silicate de sodium	40% SiO ₂ 60% H ₂ O > 99 % 30% SiO ₂ 12% Na ₂ O 58 H ₂ O	Aldrich Fluka Fluka
Aluminium	Catapal B Aluminium pur sous forme lamelle	69%Al ₂ O ₃ , 31H ₂ O > 99%	Prolabo Merck
Cation alcalin	Hydroxyde de sodium (NaOH) Hydroxyde de Potassium (KOH)	> 98% > 98%	Fluka Prolabo
Fluor	Acide fluorhydrique (HF)	40% HF, 60 % H ₂ O	CarloErba
Structurant	Hydroxyde de tétraéthyl ammonium TEAOH	20% TEAOH, 80% H ₂ O	Fluka
Réactifs méthode ArsenazoIII	ArsenazoIII Paranitrophenol Acide ChloroAcétique EDTA Sel UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	- - 99% 99% 99%	Prolabo Prolabo BDH Labosi Merck

II.1.2 Synthèse de la zéolithe NaA

La préparation du gel se fait de la manière suivante : de l'eau distillée et l'hydroxyde de sodium et de la silice sont mélangés et laissés sous agitation jusqu'à dissolution de la silice, puis on rajoute la source d'aluminium, ce dernier est mélangé sous agitation afin d'obtenir un gel homogène, le mélange réactionnel est placé dans un autoclave chemisé de téflon et la cristallisation se fait à une température de 90°C pendant 72 heures sans mûrissage. Après chauffage, le produit est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée et ensuite séché dans une étuve.

II.1.3 Synthèse de la zéolithe NaX

Le gel réactionnel est préparé à partir de la composition molaire, on mélange l'eau distillée et de la soude après agitation, on rajoute la source d'aluminium, après dissolution le mélange est filtré puis on rajoute du silicate de sodium qu'on laisse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un gel dense, ce dernier est laissé mûrir à la température ambiante pendant 24 heures puis placé dans un autoclave chemisé en téflon, on le porte au chauffage à 100°C pendant 6 heures.

II.1.4 Synthèse de la zéolithe NaY

Dans un autoclave en acier inoxydable chemisé en téflon, on dissout la soude dans l'eau distillée, puis on ajoute la source d'aluminium et après la silice. Le mélange est soumis à une agitation jusqu'à l'homogénéité du système, après un mûrissage de 24 heures à la température ambiante, on porte le gel à la température de 100°C dans un four pendant 72 heures. Le produit de synthèse ainsi récupéré est filtré et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation (pH =7), ensuite séché dans une étuve à 80°C pendant 24 h, avant de le soumettre aux différentes analyses et caractérisations.

II.1.5 Synthèse de la zéolithe NaP1

La zéolithe NaP1 a été préparée en mélangeant de l'eau distillée et de l'hydroxyde de sodium puis la silice et de l'aluminium (Catapal B), la cristallisation du gel a été réalisée dans un autoclave en acier inoxydable chemisé en téflon à une température de 100°C pendant environ 24 heures avec un mûrissage de 24 heures.

II.1.6 Synthèse de la zéolithe Bêta

Le gel réactionnel est préparé de la manière suivante, on mélange le structurant organique (TEA)₂O et de l'eau et l'hydroxyde de sodium qu'on laisse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un gel dense, on ajoute ensuite la source d'aluminium et après la silice, on ajoute ensuite la solution d'acide fluorhydrique nécessaire. Il se forme un gel blanc, ce dernier est placé dans un autoclave chemisé en téflon puis chauffé à 155°C pendant 40 heures.

La synthèse terminée, le produit récupéré après filtration et lavé avec de l'eau distillée puis séché.

II.1.7 Synthèse de la zéolithe Mordenite

La préparation du gel de la zéolithe a été réalisée en mélangeant de l'eau distillée avec de l'hydroxyde de sodium, la silice et de l'aluminium. Le gel amorphe a été cristallisé dans un autoclave à une température de 160°C pendant 146 heures.

II.2 Techniques Analytiques utilisées

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus lors des différentes synthèses. Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont la diffraction des rayons X, l'analyse par microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge, la thermogravimétrie et l'analyse thermo différentielle (TG/ ATD), et les mesures d'adsorption- désorption de l'azote par la méthode BET, la spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) et la fluorescence X, la spectrophotométrie UV/Visible).

II.2.1 Diffraction des rayons X

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique Bruker axS D8 Advance, à 40 kVx40mA travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre (1,54 Å). Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 1mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0,1 mm. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation (0.1 °/mn) avec un pas de 0,1 ° et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 80 °. Le diffractogramme obtenu est comparé à ceux des bases de données du fichier ICDD (International Centre of diffraction Data).

II.2.2 Microscope électronique à Balayage (MEB)

L'observation a été réalisée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (ESEM XL 30 FEG) pour la caractérisation de nos échantillons solides. Cet appareil a une tension d'accélération allant jusqu'à 40 KV. Ce microscope est couplé à un système de Microanalyse X fonctionnant en dispersion d'énergie (EDS) permettant l'analyse chimique des matériaux.

II.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse infra rouge a été effectuée sur un appareil NICOLET 380 entre 400 et 4000 cm^{-1} , le nombre de balayage ainsi que la résolution utilisés sont respectivement de 64 et 4 cm^{-1} . L'échantillon est une poudre blanche que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infra rouge. La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangé avec du KBr, le mélange solide sous forme de poudre fine est alors pressé de façon à obtenir une pastille très fine.

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

II.2.4 Analyse thermique

II.2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique bien adaptée à l'étude des systèmes solides. Il s'agit de l'étude du comportement de l'échantillon en fonction de la température. Son utilisation en chimie du solide pour caractériser des transformations de phases. On peut mesurer le gain ou la perte en poids d'un matériau en fonction de la pression atmosphérique et de la température, le principal paramètre est souvent la température. Il faut noter que la variation de masse de certains matériaux est souvent due à la déshydratation, à l'oxydation ou à la décomposition. Ce qui est le cas pour les zéolithes, l'instrument de mesure est donc un outil de pesage qui permet de prédire la stabilité thermique des matériaux à des températures élevées.

Les mesures ont été effectuées sur un thermoanalyseur SETARAM – LABSYS. Il est équipé d'une unité de gestion d'un système informatique qui fournit la courbe thermogravimétrique, ainsi que sa dérivée. Le logiciel de traitement permet de connaître les températures des phénomènes et les variations de masse qu'ils engendrent avec une précision de l'ordre du microgramme. La quantité de produit utilisée pour les analyses de poudres est toujours de l'ordre de 40 mg.

La thermo balance est équipée de deux fours symétriques, l'un contenant la référence et l'autre l'échantillon, les creusets utilisés lors de nos mesures sont en platine. Le cycle thermique utilisé est le suivant une vitesse de montée en température de 15°C/min de 20 jusqu'à 900°C puis une descente à 20°C/min jusqu'à la température ambiante. La teneur en eau a été déterminée.

II.2.4.2 Analyse thermodifférentielle (ATD)

Les mesures d'analyse thermique différentielle ont été effectuées sur le même appareil SETARAM-LABSYS. Celui-ci permet de mesurer, en fonction de la température, la différence ΔT entre l'échantillon à étudier et un corps de référence, placé à côté et soumis au même traitement thermique. Tant qu'il n'y a pas de transformation les températures $T_{éch}$ et $T_{réf}$ sont identiques ou très voisines. Sinon un écart de température apparaît et la différence ΔT se traduit par un pic exothermique si $\Delta T > 0$ et par un pic endothermique si $\Delta T < 0$.

La quantité de produit analysé est de l'ordre de 40 mg, les analyses ont été réalisées sous atmosphère d'Argon en procédant à une montée de température de 20 jusqu'à 900°C à la vitesse de 15°C/min.

II.2.5 Mesure des surfaces spécifiques des zéolithes

La méthode la plus connue pour mesurer l'aire de surface des solides est la méthode BET développée par Brunauer, Emmett et Teller [111]. La méthode est basée sur l'adsorption physique des gaz en particulier l'azote. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (78 K). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil automatique de type MICROMERITICS ASAP 2010, par construction de l'isotherme en points. Les échantillons sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($P < 10^{-4}$ bar).

II.2.6 L'analyse chimique par Fluorescence X des solides

La composition en éléments Si, Al, et Na des zéolithes synthétisées a été déterminée par fluorescence X sur un appareil de type MAGIX Pro (Panalytical ex. Philips), avec un tube à fenêtre frontale (anode Rh). L'instrument est piloté par un micro-ordinateur qui supporte également le logiciel d'analyse.

II.2.7 L'analyse par UV/visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre AGILENT modèle 8543 piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV/visible. Nous établissons ainsi une droite d'étalonnage représentant la densité optique D_0 , au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C .

II.3 Procédure expérimentale de l'étude paramétrique de l'adsorption de l'ion uranyle sur les matériaux élaborés

La solution uranifère utilisée dans ces expériences a été préparée par dissolution d'une quantité de sel de Nitrate d'Uranyle hexahydraté ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$) dans de l'eau distillée avec l'ajout d'un millilitre d'acide nitrique concentré à la solution. La concentration de la solution mère préparée est de 1 g/L. L'efficacité des six matériaux élaborés pour cette étude a été évaluée par des essais d'adsorption effectués en duplicata.

Les expériences en batch sont réalisées dans une série de flacons fermés de 100 ml de capacité où nous introduisons des masses identiques de chaque matériau. A chaque flacon, nous ajoutons un volume fixe d'une solution de nitrate d'uranyle de différentes concentrations de 5 à 100 ppm en Uranium. Le mélange est soumis à une agitation durant 5 h à l'aide d'une secoueuse à une vitesse de 350 tr/min à la température ambiante ($20 \pm 2^\circ C$). Les deux phases solide et liquide sont séparées par centrifugation, ou sur des filtres Whatman. Les filtrats obtenus (solution de nitrate d'uranyle après fixation) sont analysés pour la détermination de la concentration de l'uranium après adsorption par (spectrophotométrie UV/Visible) la méthode Arsenazo-III [112-114].

II.3.1 Essais avec différentes concentrations initiales de la solution uranifère

Des essais d'adsorption de l'uranium ont été réalisés à diverses concentrations initiales en uranium 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L. Les autres conditions expérimentales sont identiques à celles présentées précédemment (Rapport solide/liquide= 1/100 g/ml) ; pH fixe; vitesse d'agitation 350 tr/min ; temps d'agitation 5 heures ; température ambiante). Une concentration de 100 mg/L en uranium a été maintenue tout au long du cycle de traitement.

II.3.2 Essais avec différentes zones de pH

Des essais d'adsorption de l'uranium ont été réalisés en présence de solutions uranifères à différente zone de pH allant de 0.5 à 11±0.5. Le pH des solutions a été ajusté avec une solution de KOH et HNO₃. Les autres paramètres sont identiques à celles précédemment.

Les lectures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre « Hanna » muni d'une électrode Canlab à référence interne et d'une double jonction de verre. L'étalonnage a été effectué aux trois zones de pH, acide, neutre et basique.

II.3.3 Essais avec différentes concentrations d'adsorbants

Des essais d'adsorption de l'uranium ont été réalisés en présence de diverses concentrations des six adsorbants (1/10, 1/50, 1/100, 1/200, 1/1000 g/ml). Ces tests ont été effectués avec des volumes fixes et en variant la masse du matériau. Les autres conditions expérimentales sont identiques aux précédentes.

II.3.4 Essais avec différents temps de contact

Afin de voir la cinétique d'adsorption, des essais d'adsorption de l'uranium ont été réalisés avec des volumes de 100 ml de solution uranifères lesquels ont été placés dans des fioles de 200 ml de capacité, des quantités de 1 g d'adsorbants ont été ajoutées aux solutions.

Les mélanges ont été agités à une vitesse de 350 tr/min à la température ambiante (20°C) pendant 5 heures. Des échantillons de 1 ml ont été prélevés à différentes temps (5, 10, 15.....300 min), puis filtrés avant d'être analysés pour la détermination de la concentration de l'uranium adsorbée.

II.3.5 Essais avec différentes températures

Afin de voir l'effet de la température sur l'adsorption de l'uranium, des essais d'adsorption à différentes températures ont été effectués dans des fioles d'Erlenmeyer de 50 ml de capacité, hermétiquement fermées et placées dans un bain thermostaté réglé à la température choisie et en fixant les autres paramètres opératoires.

II.3.6 Détermination du pourcentage et de la capacité d'adsorption

Le pourcentage d'adsorption (%) est calculé à partir de l'équation suivante

$$\% \text{ d'adsorption} = [C_0 - C_f / C_0] \times 100 \dots \dots \dots (25)$$

C_0 et C_f sont les concentrations de l'uranium dans la solution initiale et finale (mg/L)

La capacité d'adsorption Q_e est calculée à partir de l'équation suivante

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \dots \dots \dots (26)$$

C_e : concentration de l'uranium à l'équilibre mg/L, V est le volume de la solution (ml), m est la masse de l'adsorbant (g).

CHAPITRE III
IDENTIFICATION DES
DIFFERENTS MATERIAUX
ELABORES

III.1 Caractérisation de la Zéolithe NaA

Les différentes expériences réalisées nous ont permis, en s'appuyant sur les différents travaux publiés et réalisés, d'avoir des matériaux purs après variation de certaines conditions opératoires notamment, l'ordre d'ajout, la façon d'introduire les réactifs, la température, le temps de chauffage, et surtout l'agitation du mélange [49,52].

Le tableau 4 montre les conditions opératoires et d'obtention de la phase NaA pure.

Tableau 4. Description représentative de l'élaboration du matériau NaA

Matériaux	Rapport molaire des gels			Température (°C)	Temps de chauffage (h)	Résultats DRX
	Si/Al	Na/Si	H ₂ O/Si			
NaA (1)	1.26	0.43	73	90	24	Amorphe
NaA (2)	1.26	0.43	73	90	48	Amorphe
NaA (3)	1.26	0.43	73	90	72	Zéolithe NaA

A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que les temps de chauffage 24 h et 48 h ne sont pas suffisants pour obtenir un produit final pur. Par contre, à 90°C et un temps de chauffage de 72 h, la cristallisation a eu lieu, le produit récupéré est une phase pure.

La figure 10 montre le spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré. Ce diffractogramme est identifié comme étant celui de la zéolithe NaA par comparaison avec ceux des échantillons standards.

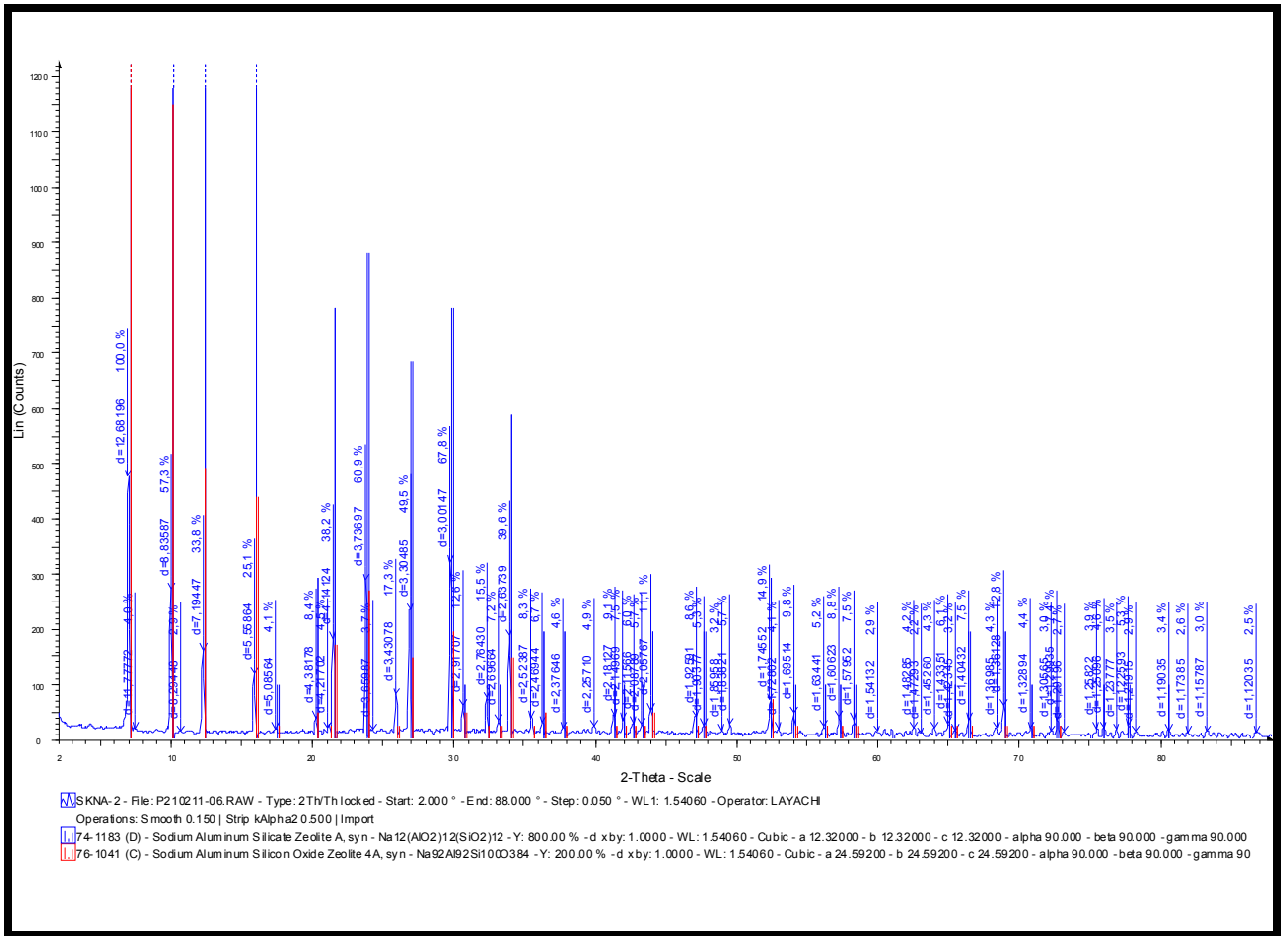


Figure 10. Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré NaA.

Généralement la zéolithe de type NaA se présente sous forme cubique [115-117], avec une dimension des grains de l'ordre de 4 μm [118-119]. La micrographie du matériau élaboré obtenue par microscopie électronique à balayage est montrée par la figure 11. La forme des cristaux obtenus est cubique. Ces petits cubes ont des dimensions comprises entre 1.5 et 4 μm .

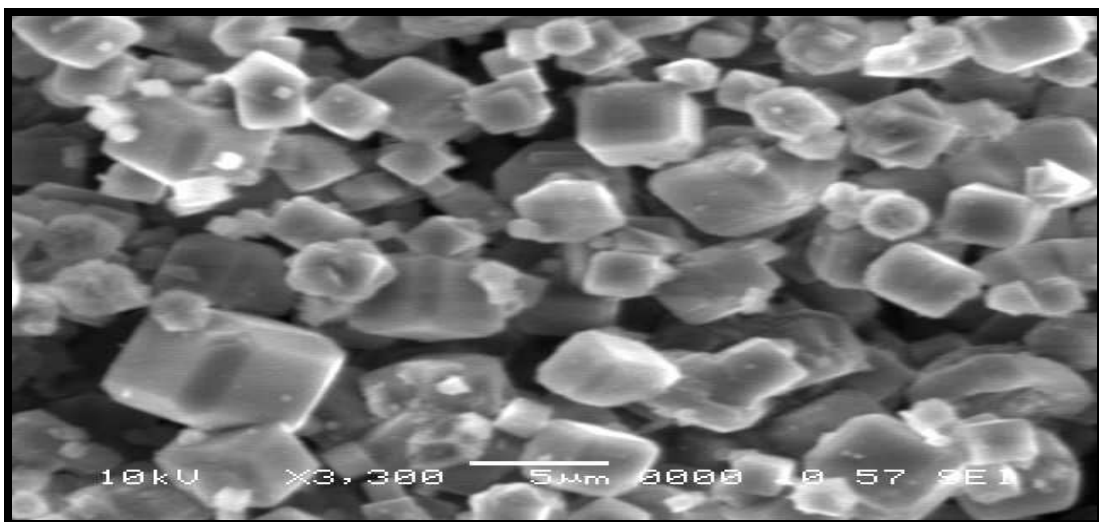
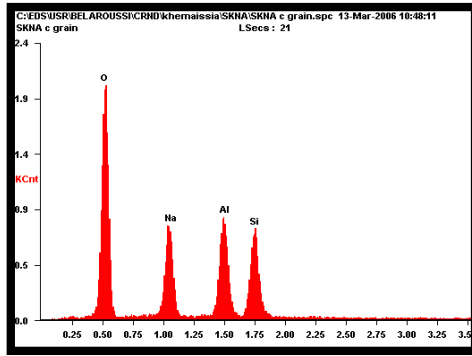
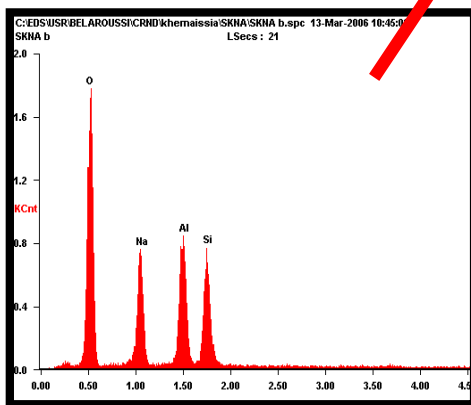
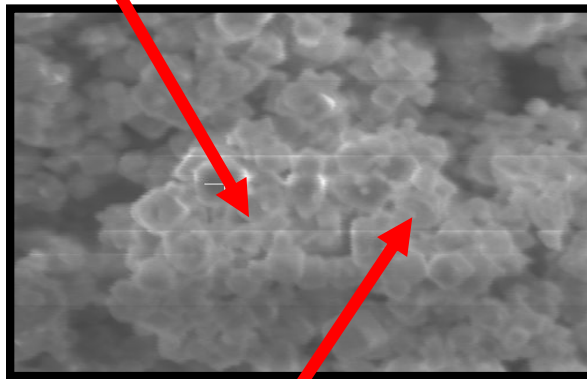


Figure 11. Micrographie du matériau élaboré NaA.



Element	Wt %	At %
O	52.40	64.19
Na	13.69	11.67
Al	16.69	12.12
Si	17.21	12.01



Element	Wt %	At %
O	51.31	63.19
Na	13.89	11.90
Al	17.09	12.48
Si	17.71	12.43

Figure 12. Spectres d'énergie et compositions chimiques du matériau NaA.

La microanalyse du matériau élaboré par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) a permis la détermination qualitative de sa composition chimique comme le montre la figure 12. L'analyse quantitative du même matériau a été réalisée par fluorescence X (tableau 5).

Tableau 5. Composition chimique du matériau élaboré NaA

Matériau élaboré NaA	% massique en oxyde			% massique en éléments			Rapport massique		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Si	Al	Na	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Si/Al	Na/Al
	32.28	28.26	17.80	15.064	14.91	6.60	1.14	1.01	0.44

La valeur du rapport massique SiO₂/ Al₂O₃ du matériau élaboré NaA est de 1.14, ce rapport est en concordance avec le rapport massique du gel de départ 1.27 et aussi avec ceux des travaux antérieurs [120-121].

D.W. Breck [91] fût le premier à classer et à identifier les différentes liaisons constituant la charpente des zéolithes à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Nous pouvons observer plusieurs bandes d'absorption infrarouges du matériau élaboré NaA illustrées par la figure 13.

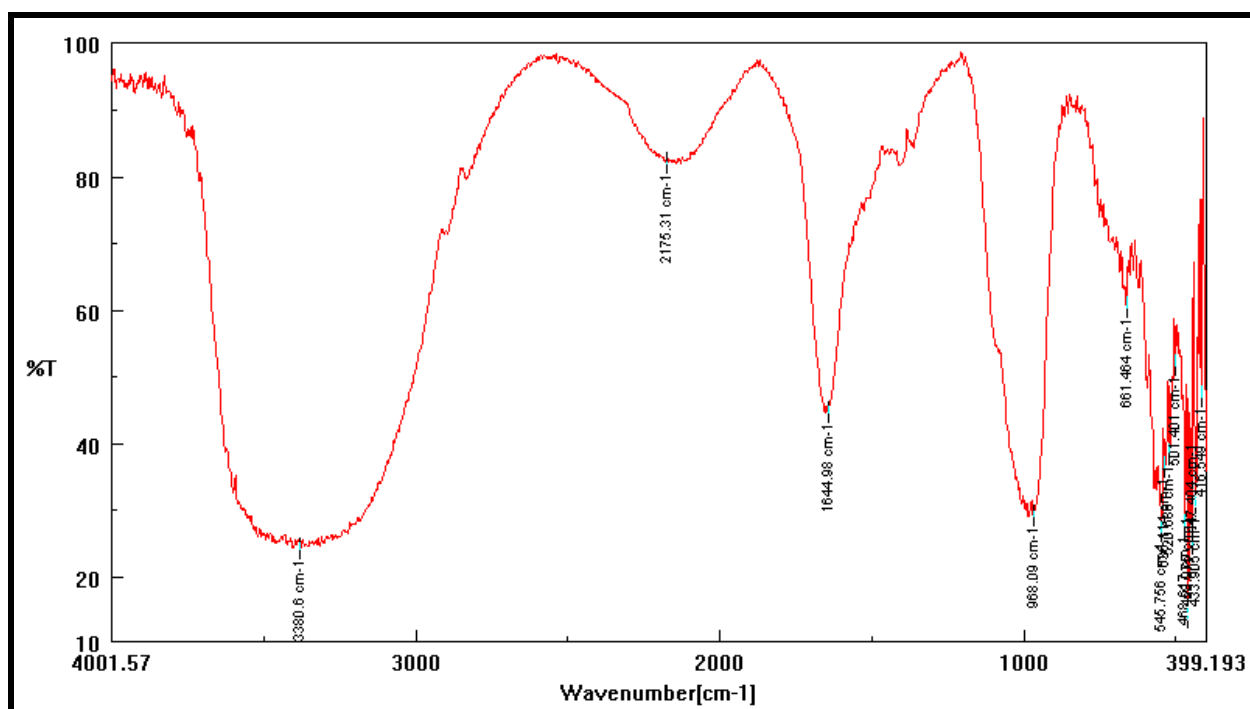


Figure 13. Spectre infrarouge du matériau NaA élaboré

Une série de bandes d'absorption infrarouge entre 1250- 400 cm^{-1} caractérisant le mode de vibration des différentes liaisons existantes dans la charpente de base des zéolithes NaA. Nous avons représenté ces derniers dans le tableau 6, nous avons ainsi comparé nos résultats à ceux donnés par D.W. Breck [91].

Tableau 6. Caractérisation par absorption infrarouge du matériau NaA dans le domaine 1300-400 cm^{-1}

	Type de liaisons	Fréquences cm^{-1} [91]	Matériau NaA
1. Vibrations des liaisons internes	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	968
	Elongation symétrique Al-O	720-650	661
	Déformation T-O	500-420	416-433
2. Vibrations des liaisons externes	Vibrations des sommets des tétraèdres Si, Al-O	650-500	545-520-501
	Ouverture des pores	420-300	404-416
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	-
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	1050

D'après le tableau 6, nous pouvons remarquer que l'échantillon élaboré NaA présente les mêmes types de modes de vibration des liaisons internes et externes que ceux rapportés par la littérature [52,122-125].

L'examen du spectre de l'échantillon NaA fait apparaître en plus, des bandes d'absorption situées entre 3200-3400 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} . La bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée H₂O.

La bande située dans l'intervalle 3700-3400 cm^{-1} , avec un pic intense, correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles Si-OH.

Le résultat d'analyse de thermogravimétrie (ATG) du matériau NaA effectuée sous courant d'hélium (fig.14) montre une perte de masse de 19 % localisée entre 100 et 200°C. Cette dernière correspond en général, au départ de l'eau libre d'hydratation à partir de 100°C. La perte de masse totale enregistrée pour ce matériau NaA est de l'ordre de 27 %.

La courbe ATD indique clairement que le matériau NaA est stable thermiquement jusqu'à une température de 900°C.

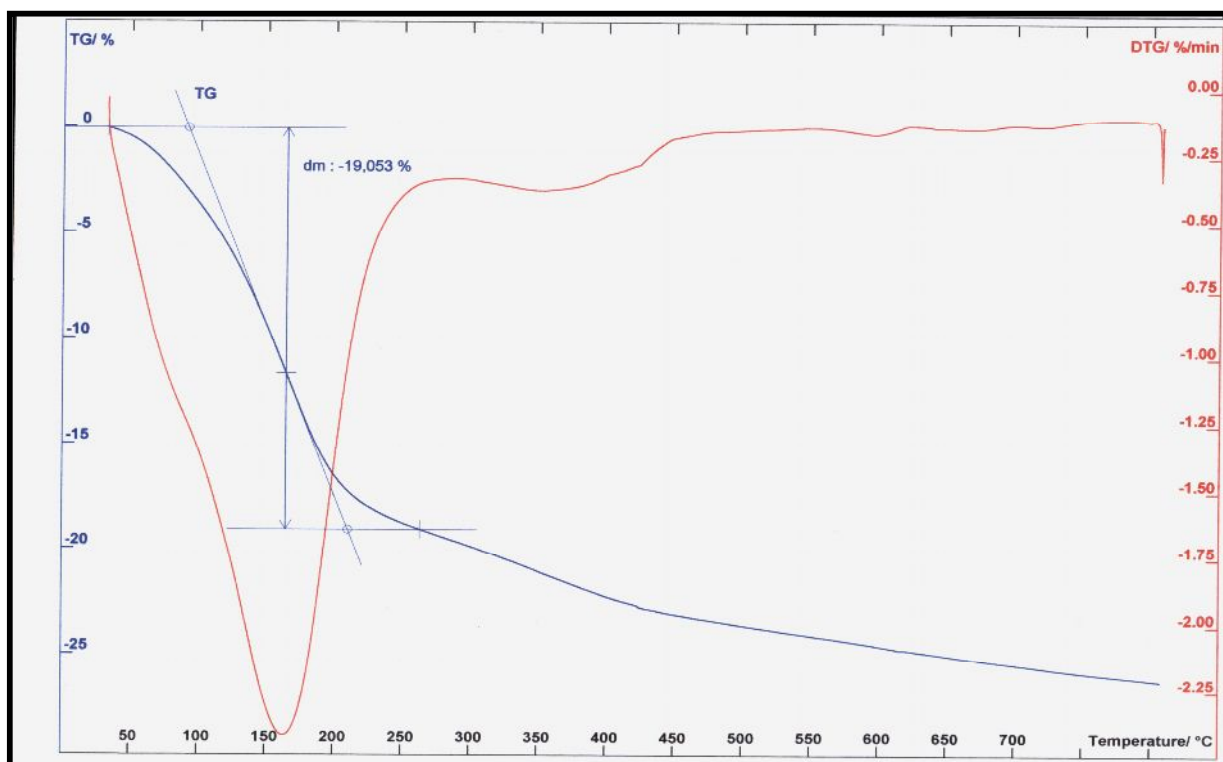


Figure 14. Spectre TG et ATD du matériau élaboré NaA.

Le thermogramme présente un effet de nature endothermique aux environs de 160°C. Ce pic est plus intense et bien visible traduit toujours la perte de l'eau d'hydratation hygroscopique (déshydratation) et montre encore le caractère hydrophile de ce matériau en parfait accord avec les résultats de la spectroscopie infrarouge.

La caractérisation physique de la zéolithe NaA étudiée par la méthode du BET a abouti à la réalisation des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77°K et a permis d'évaluer sa surface spécifique et son volume microporeux. La valeur de la surface spécifique est d'environ 4 m²/g et celle du volume microporeux de 10⁻³ cm³/g.

D'après l'allure des isothermes (fig.15), nous pouvons connaître la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant (adsorption en monocouche ou en multicouche). L'isotherme d'adsorption obtenue est de type II et correspond à l'adsorption en multicouche sur des surfaces ouvertes du matériau NaA. Elle peut aussi résulter d'une somme d'isothermes de types I + II qui correspondent à un remplissage de micropores suivi d'une adsorption en multicouche sur une surface externe.

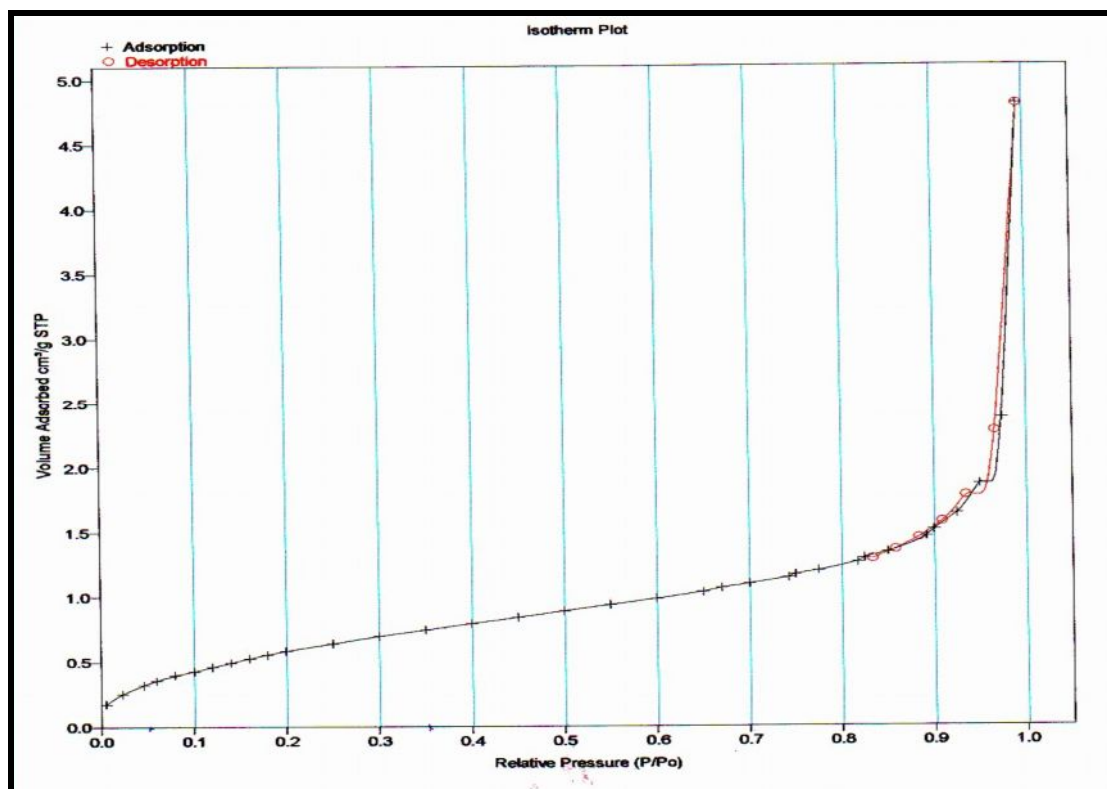


Figure 15. Isothermes d'adsorption (+) et de désorption (o) de l'azote sur la zéolithe NaA.

III.2 Elaboration de la Zéolithe NaX et la zéolithe NaP1

III.2.1 Effet des sources de réactifs sur l'obtention de la zéolithe NaX

La zéolithe NaX est synthétisée par voie hydrothermale en variant les sources de silicium et Aluminium et d'autres paramètres opératoires. Plusieurs synthèses ont été réalisées afin d'obtenir la phase NaX (tableau 7), mais la plupart de ces synthèses aboutissent à des phases pures caractérisant la zéolithe gismondine NaP1 [91,126-127] car cette dernière est plus stable que la zéolithe NaX qui est très difficile à obtenir [128].

Tableau 7. Effet des sources de réactifs sur l'obtention de la zéolithe NaX à T=100°C et temps de chauffage = 6 h

Echantillon	Source de silicium	Source d'Aluminium	Temps de mûrissement /h	Identification
1	Ludox 40%	Catapal B	43	NaP1
2	Ludox 40%	Catapal B	24	NaP1
3	Ludox 40%	Aluminium Métallique	43	NaP1
4	Ludox 40%	Aluminium Métallique	24	NaP1
5	Silicate de sodium (30%)	Aluminium Métallique	24	NaX

Un temps de mûrissement de 24 h est favorable pour l'obtention du matériau NaX (échantillon 5) dans ces conditions de synthèse.

Dans les mêmes conditions de synthèse, nous avons aussi obtenu le matériau NaP1 (échantillon 2) pur et avec un taux de cristallinité de l'ordre de 75%. Afin d'améliorer ce taux de cristallinité, nous avons fait varier le temps de chauffage (Tableau 8). Un temps de chauffage de 18 h semble être optimal dans nos expériences pour l'obtention du matériau NaP1.

Tableau 8. Description représentative de l'élaboration du matériau NaP1 à T=100°C, mûrissement : 24 h

Echantillon	Temps de chauffage /h	Résultats DRX
1	18	P1
2	24	P1
3	36	P1
4	48	P1
5	72	P1

III.2.2 Caractérisation de la zéolithe NaX et la zéolithe NaP1

L'échantillon 5 du tableau 7 et l'échantillon 1 du tableau 8 ont été identifiés comme étant des phases pures de zéolithe NaX et NaP1 respectivement. Les figures 16 et 17 montrent les diffractogrammes de ces échantillons.

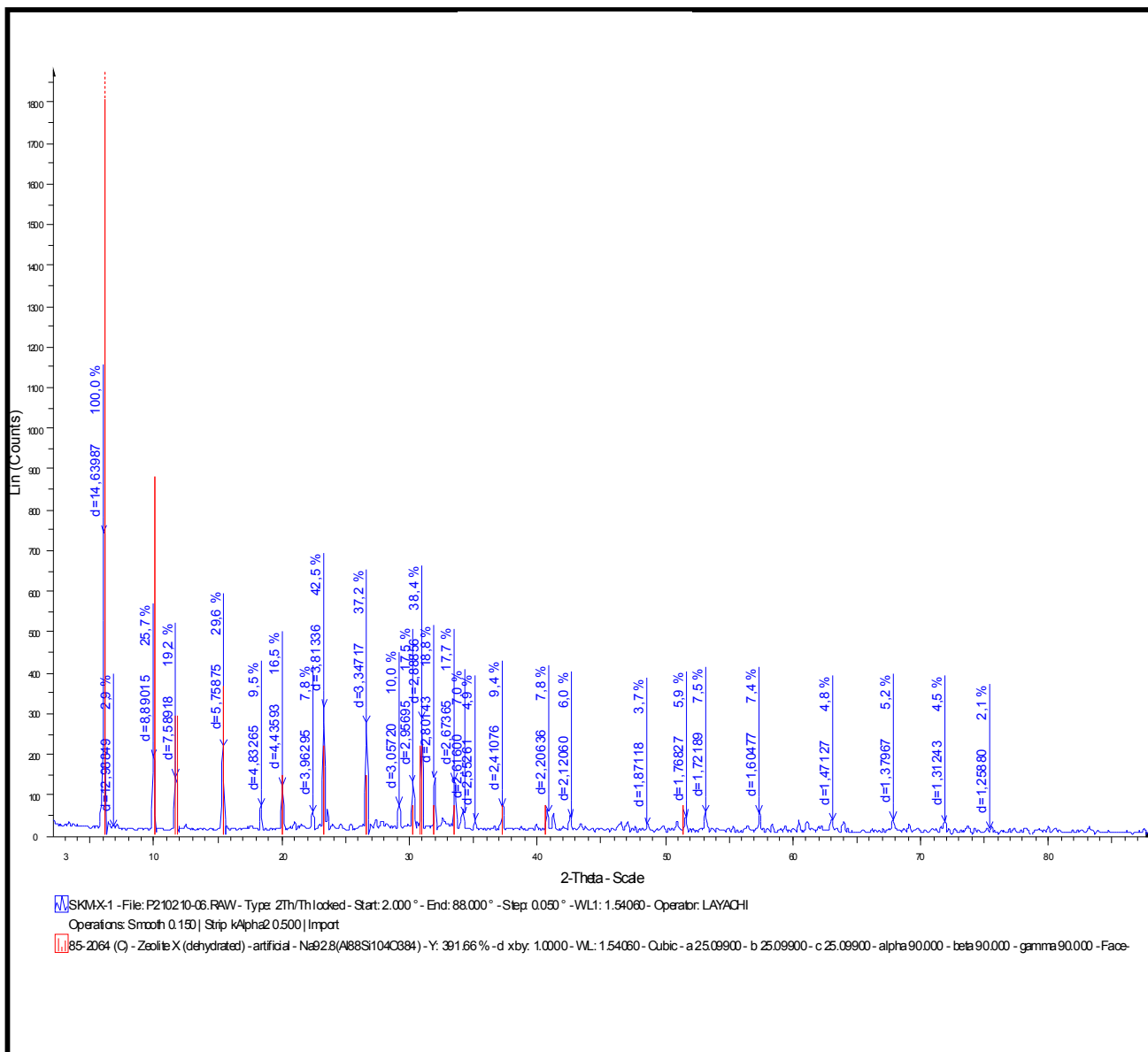


Figure 16. Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré NaX (échantillon 5).

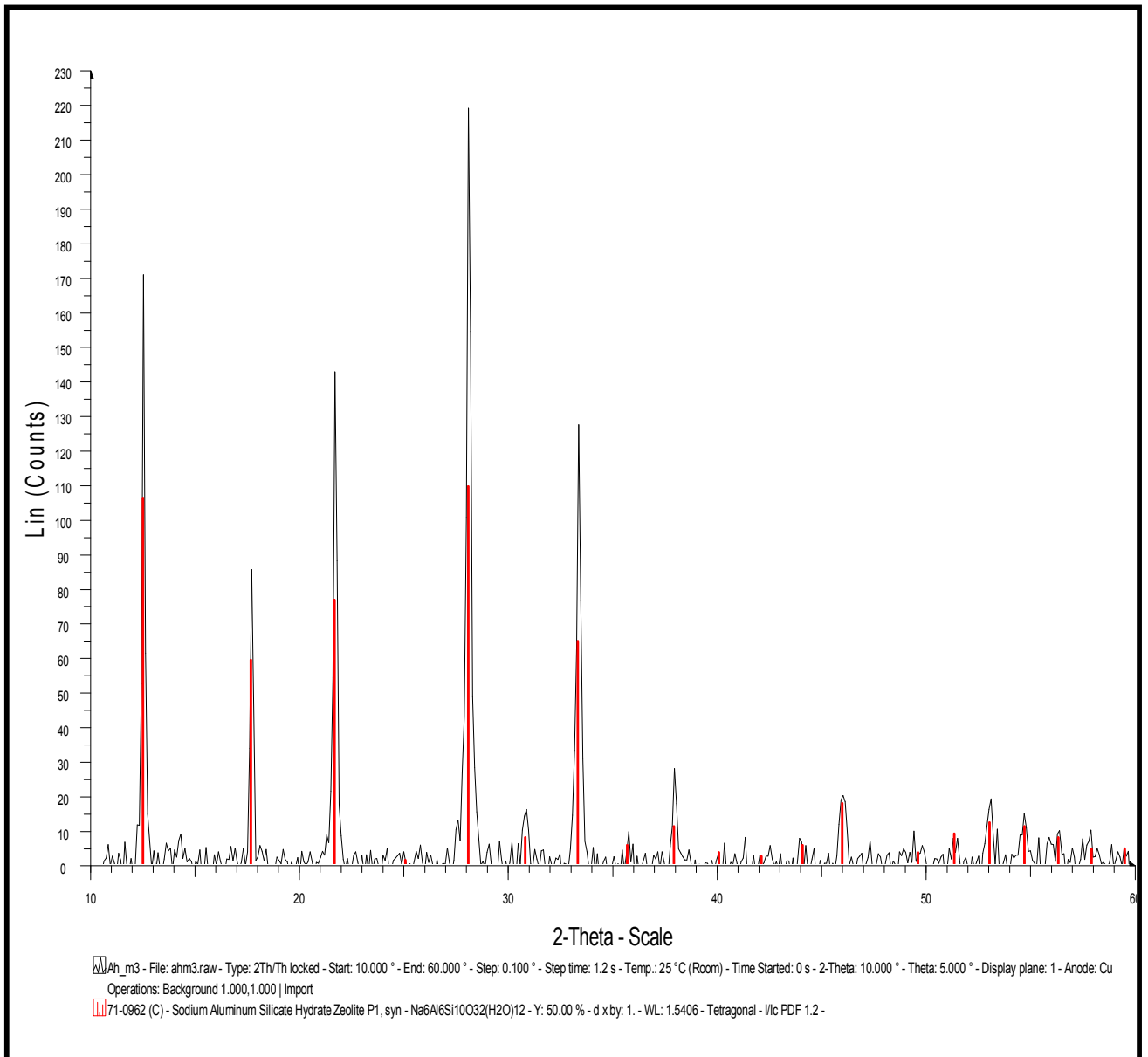


Figure 17. Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré NaP1 (échantillon 1)

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (figure 18 et 19) illustrent la morphologie des produits élaborés. Les cristaux des matériaux NaX et NaP1 se présentent sous forme de cubes [129-130] ayant une dimension comprise entre 1-3 et 1-2 μm respectivement.

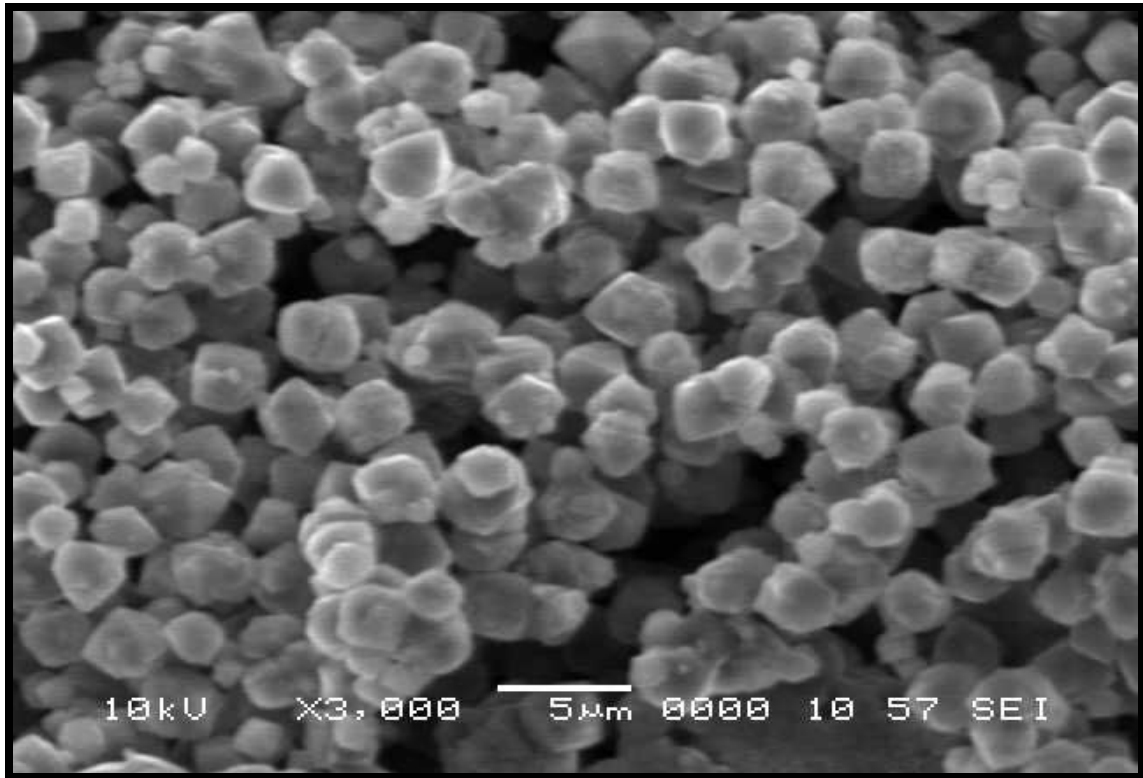


Figure 18. Micrographie du matériau élaboré NaX.

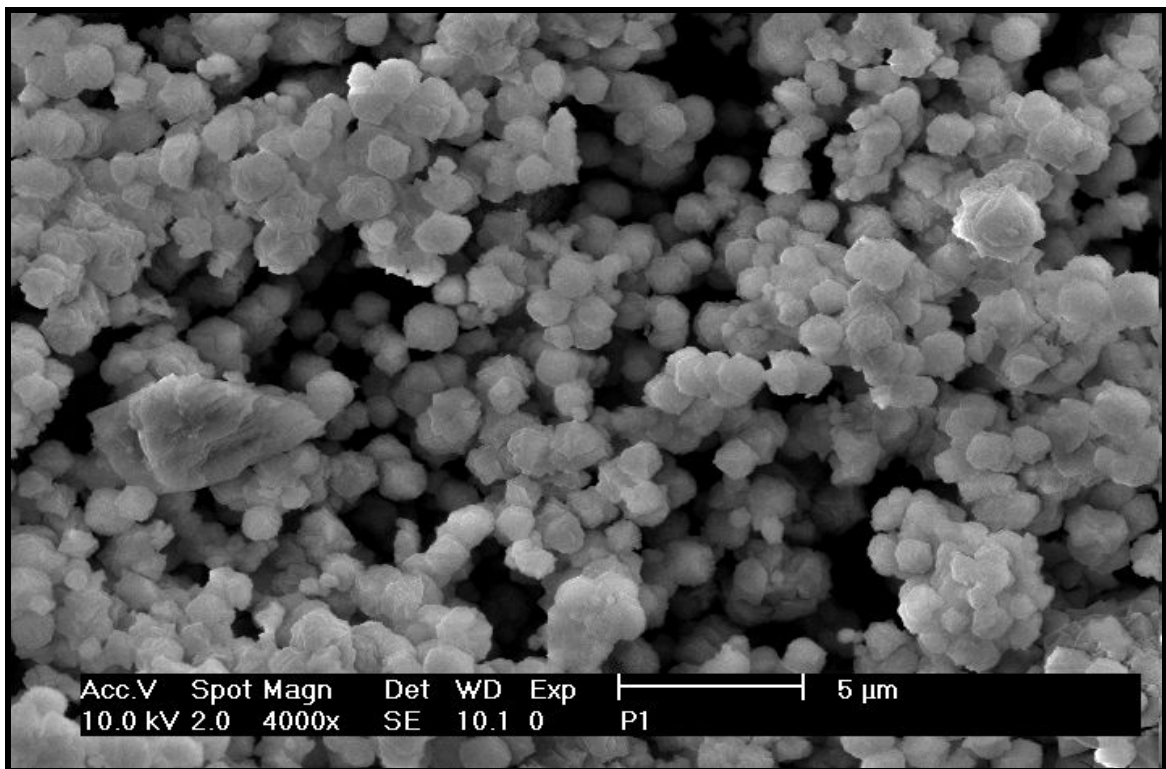


Figure 19. Micrographie du matériau élaboré NaP1.

L'analyse quantitative des matériaux NaX et NaP1 a été réalisée par fluorescence X (tableau 9).

Tableau 9. Composition chimique des matériaux NaX et NaP1 élaborés

Matériaux élaborés	% massique en oxydes			% massique en éléments			Rapport massique		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Si	Al	Na	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Si/Al	Na/Al
NaX	44.02	25.18	10.76	20.54	13.33	7.98	1.74	1.5	0.6
NaP1	52.98	29.14	7.32	24.72	15.42	5.43	1.8	1.6	0.35

La valeur du rapport molaire Si/Al du matériau élaboré NaX est de 1.5, ce rapport est en concordance avec le rapport du gel de départ 1.74. De même, celui de la NaP1 est de 1.6 correspondant ainsi à celui de départ 1.8.

La microanalyse par EDS du matériau NaX élaboré a permis aussi la détermination qualitative de sa composition chimique comme le montre la figure 20.

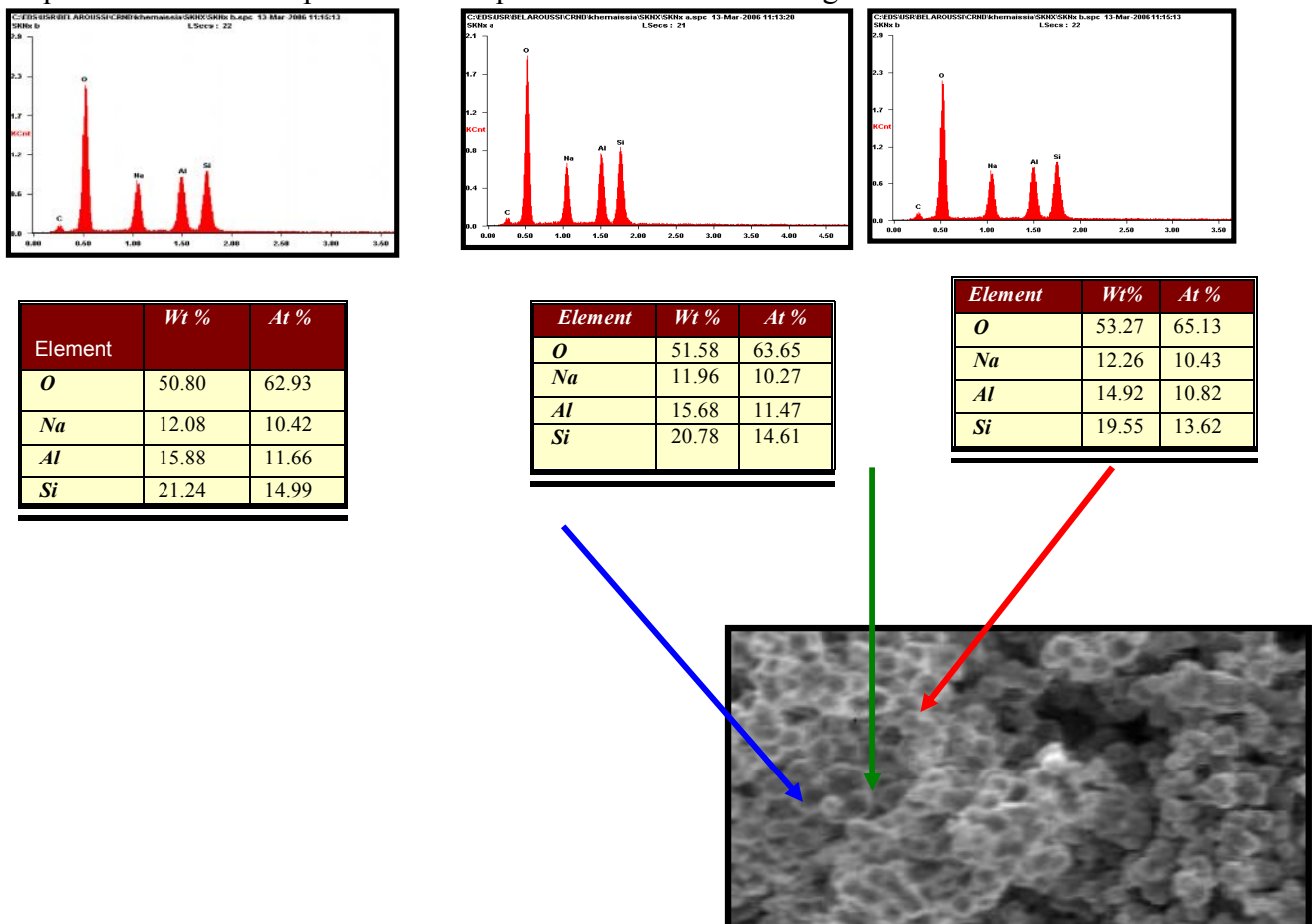


Figure 20. Spectres d'énergie et compositions chimiques du matériau NaX.

La microanalyse par EDS du matériau NaP1 élaboré a permis aussi la détermination qualitative de sa composition chimique comme le montre la figure 21.

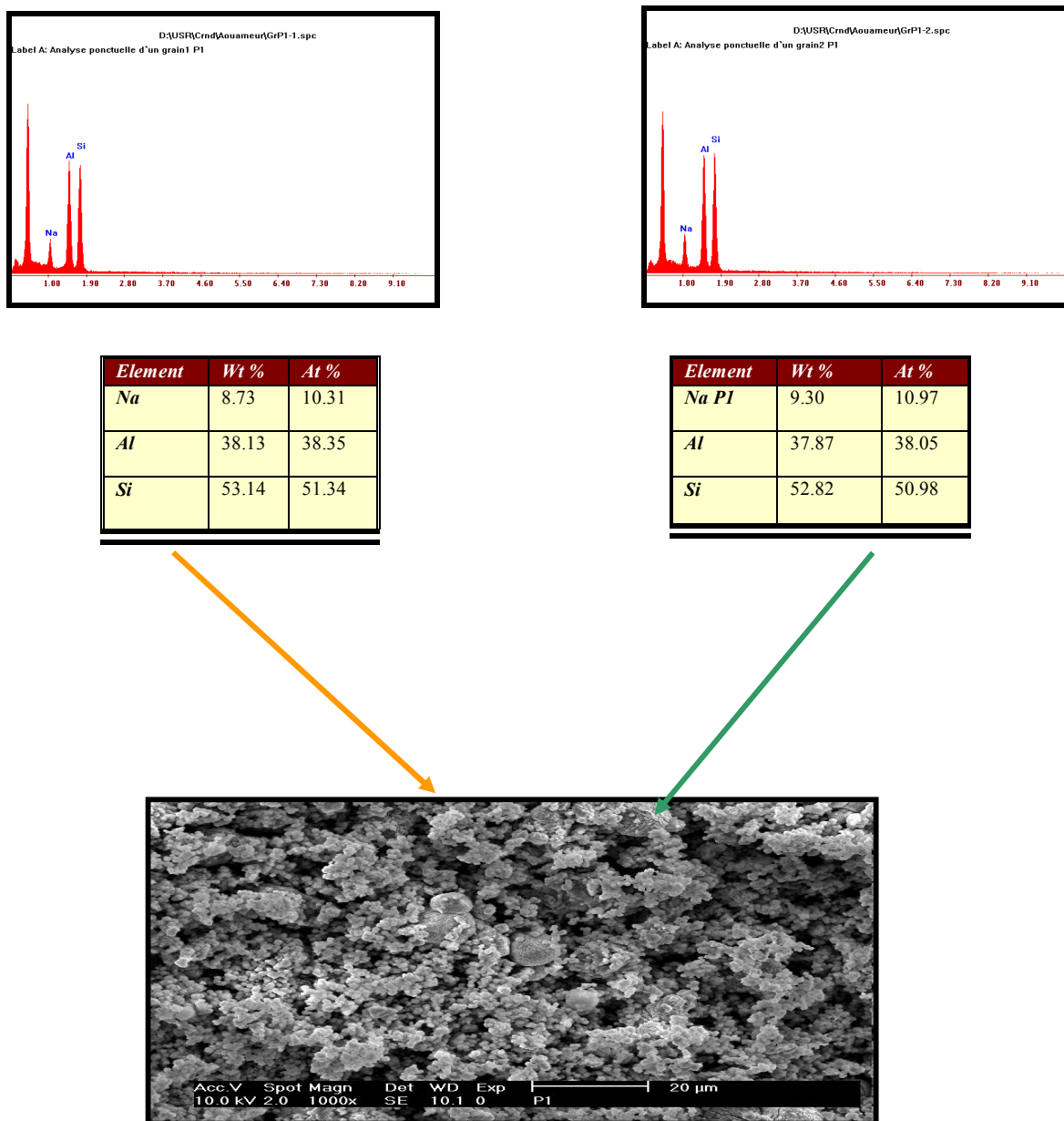


Figure 21. Spectres d'énergie et compositions chimiques du matériau NaP1.

La caractérisation des matériaux élaborés NaX et NaP1 par spectroscopie infrarouge a permis d'observer les bandes d'absorption regroupées dans le tableau 10 et illustrées par les figures 22 et 23.

Tableau 10. Caractérisation par absorption infrarouge des matériaux NaX et NaP1 dans le domaine 1300-400 cm^{-1}

	Type de liaisons	Fréquences cm^{-1} [132]	Matériau NaX	Matériau NaP1
1. Vibrations des liaisons internes	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	970	997.07
	Elongation symétrique Al-O	720-650	694-673	660
	Déformation T-O	500-420	446-480	435
2. Vibrations des liaisons externes	Vibrations des sommets des tétraèdres Si, Al-O	650-500	518-566	546-570-597
	Ouverture des pores	420-300	422	435
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	748	740
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	-	-

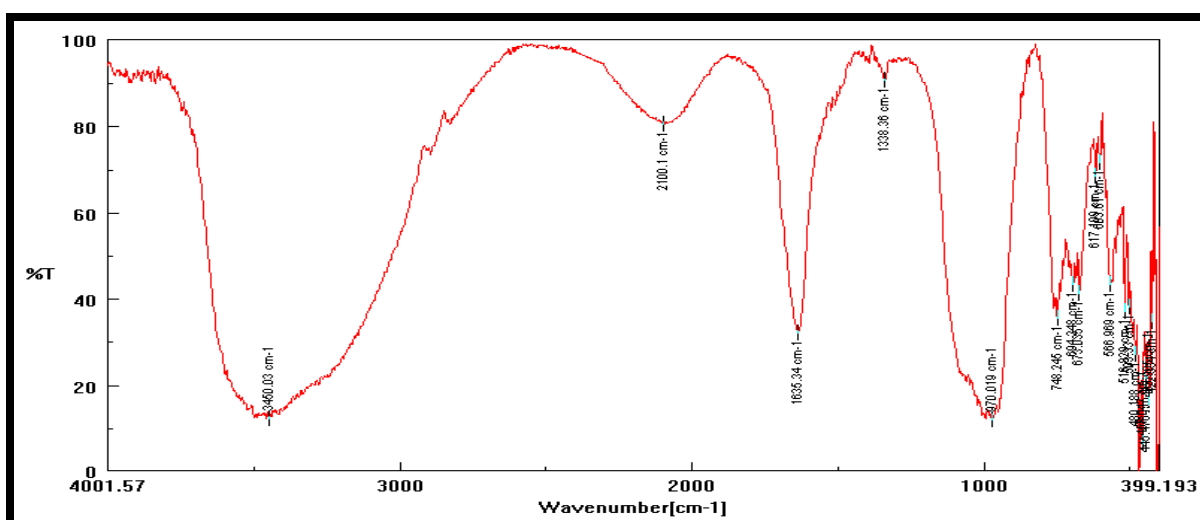


Figure 22. Spectre infrarouge du matériau élaboré NaX.

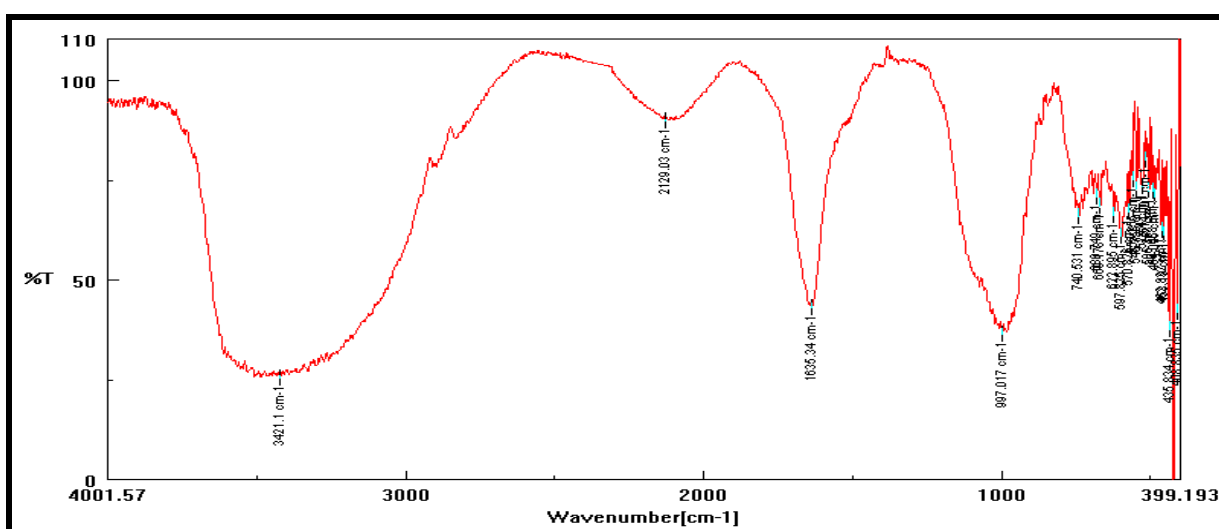


Figure 23. Spectre infrarouge du matériau élaboré NaP1.

L'examen des spectres des échantillons NaX et NaP1 fait apparaître aussi une bande d'absorption très large située à 3450 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles Si-OH. La bande d'absorption à 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons de l'eau adsorbée H_2O .

Le résultat d'analyse de thermogravimétrie (ATG) des matériaux NaX et NaP1 effectuée sous courant d'hélium (fig.24 et 25) montre une perte de masse totale de l'ordre de 28 et 22 % respectivement.

La courbe ATD (fig.24) indique clairement que le matériau NaX est stable thermiquement jusqu'à une température de 900°C .

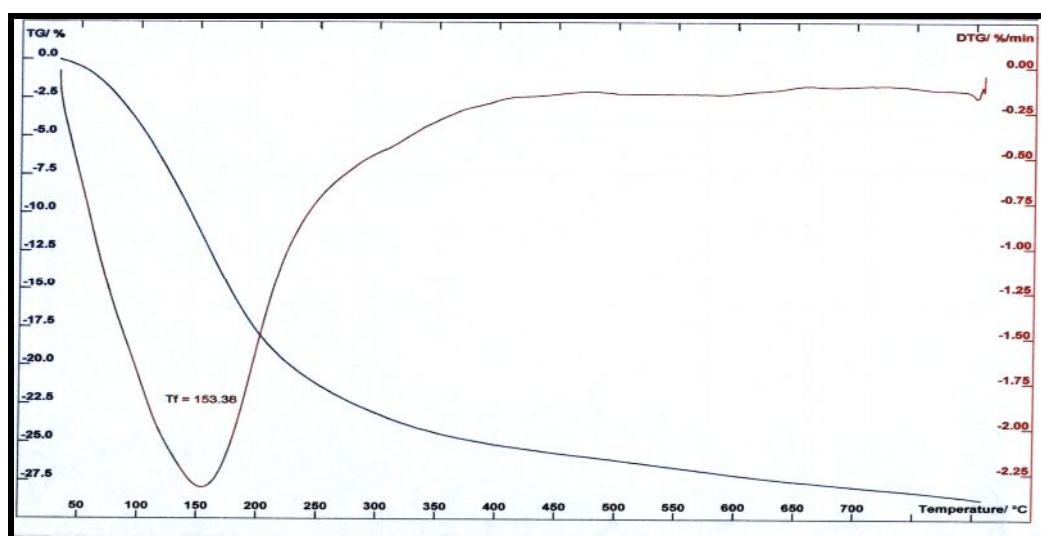


Figure 24. Spectre TG et ATD du matériau élaboré NaX.

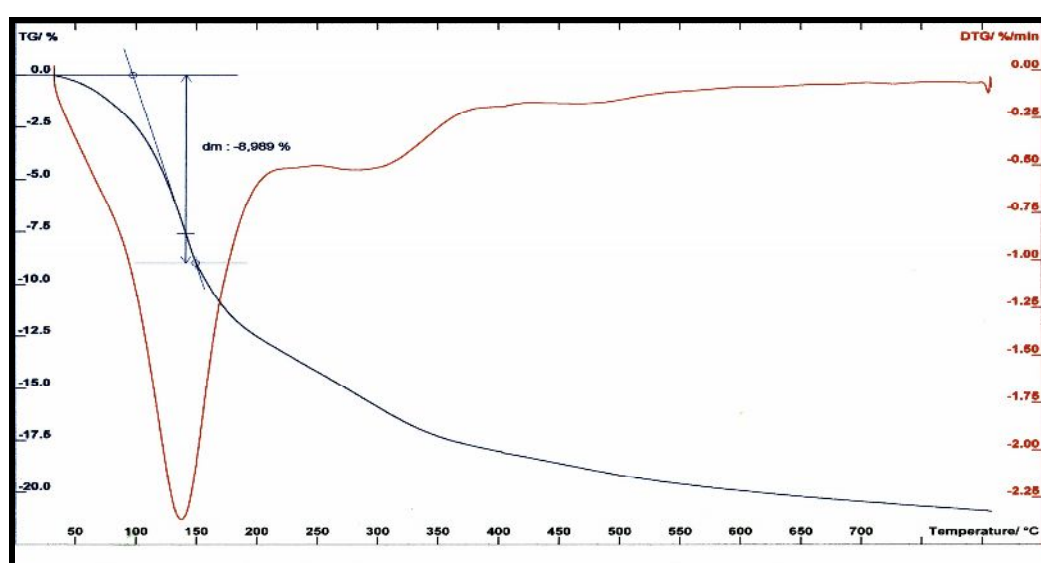


Figure 25. Spectre TG et ATD du matériau élaboré NaP1.

Le thermogramme présente un seul effet de nature endothermique localisé à 150°C qui traduit la perte de l'eau d'hydratation (déshydratation) et montre encore le caractère hydrophile de ce matériau [126]. Par contre, La courbe ATD (fig.25) du matériau NaP1 présente un deuxième pic endothermique à partir de 250°C attribué au départ des espèces hydroxylées liées aux groupements d'aluminium. Ce phénomène est connu sous le nom de déshydroxylation de la surface entre une température allant de 250 jusqu'à 370°C [131].

L'adsorption d'azote a permis d'évaluer les surfaces spécifiques et les volumes microporeux des cristaux des zéolithes NaX (fig. 26) et NaP1 (fig.27). Pour le matériau NaX, la valeur de la surface spécifique est d'environ 460 m².g⁻¹ (une surface externe de 35,9 m².g⁻¹) et celle des micropores de 420.7 m².g⁻¹. Son volume microporeux est de 0,207 cm³.g⁻¹. L'isotherme d'adsorption de l'azote obtenue sur la zéolithe NaX est de type II.

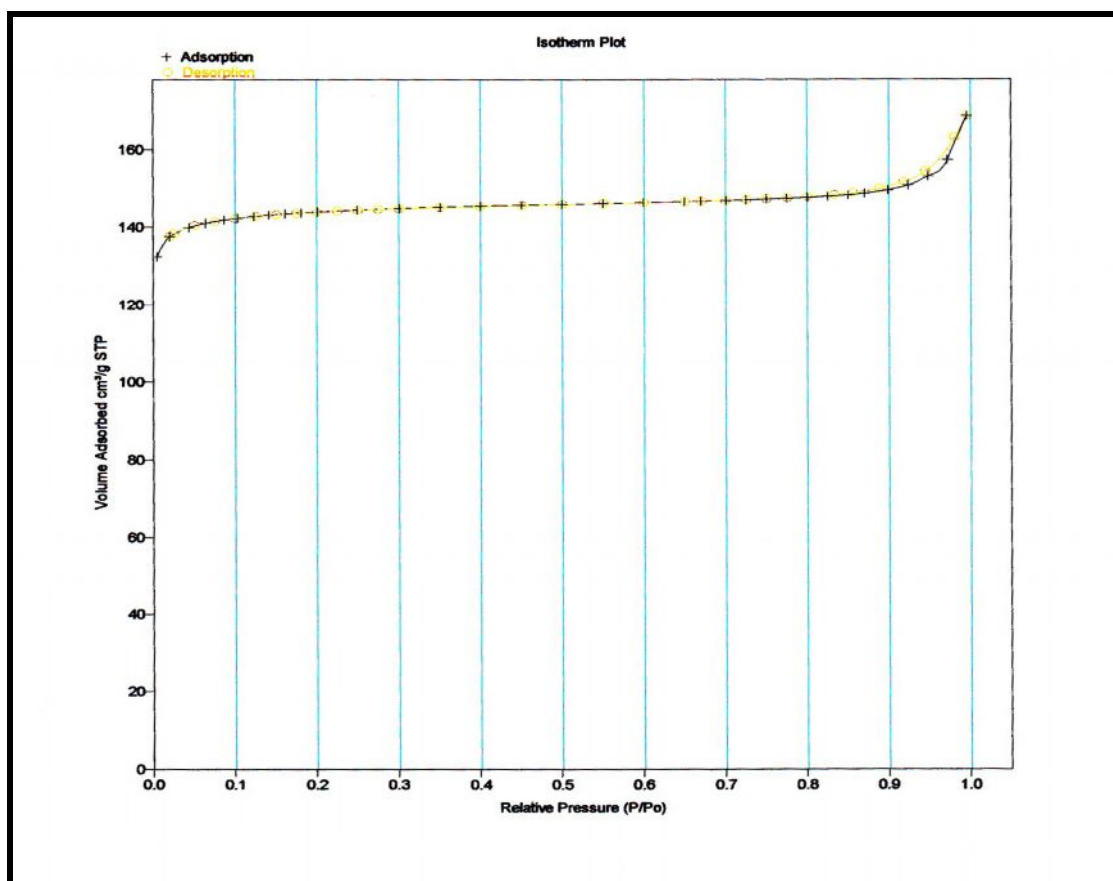


Figure 26. Isothermes d'adsorption (+) et de désorption(o) d'azote de la zéolithe NaX.

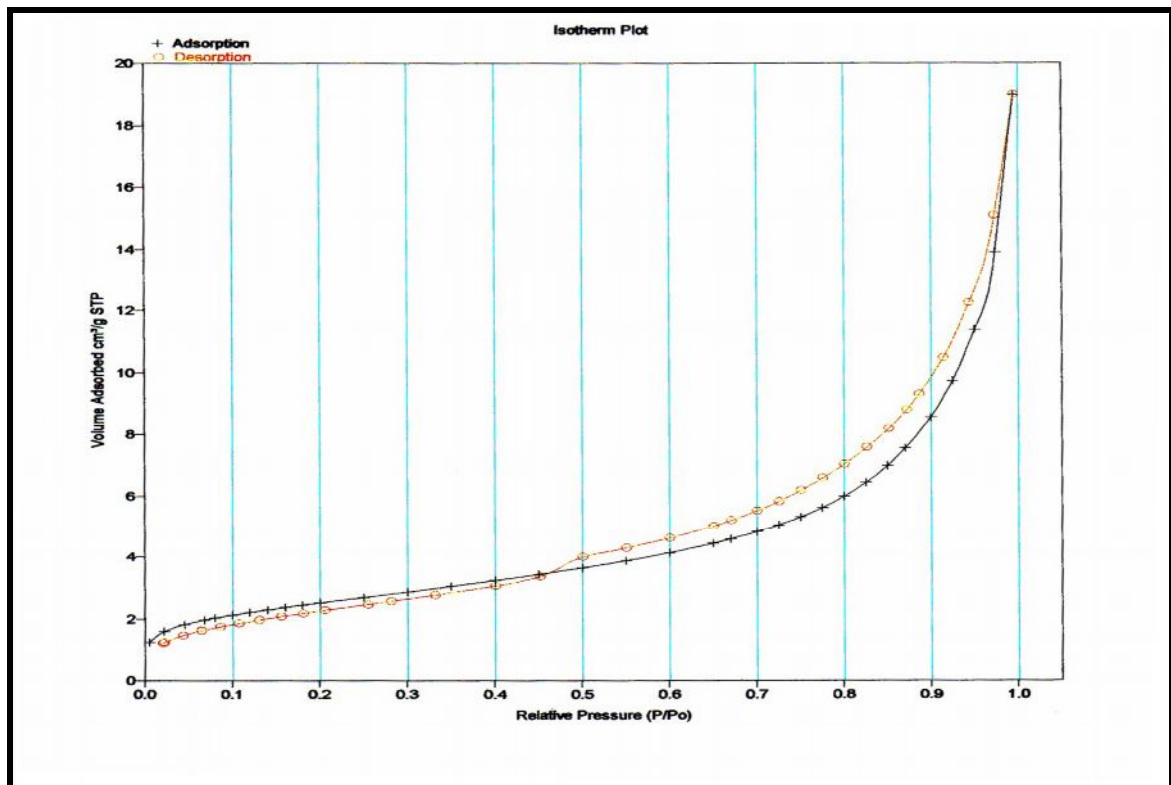


Figure 27. Isothermes d'adsorption (+) et de désorption(o) d'azote de la zéolithe NaP1

Par contre, la valeur de la surface spécifique du matériau NaP1 est d'environ $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et celle du volume microporeux de $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur de surface est proche à celle trouvée par la littérature [133]. L'isotherme du matériau NaP1 est une isotherme de type II, ce dernier en général est caractéristique à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Cette isotherme est aussi caractéristique aux adsorbants microporeux. En conséquence, le matériau NaP1 représente un mélange d'isotherme de type I et II, avec une adsorption faible des molécules d'azote.

III.3 Caractérisation de la Zéolithe Bêta

Les différentes et nombreuses expériences réalisées nous ont permis en s'appuyant sur les différents travaux publiés et réalisés d'avoir des matériaux purs après variation de certaines conditions opératoires notamment, l'ordre d'ajout, la façon d'introduire les réactifs, la température de cristallisation, le temps de chauffage [134], l'ajout de l'acide fluorhydrique et surtout l'agitation du mélange. Les rapports molaires ainsi que la température de chauffage sont donnés comme suit : (Si/Al=30, Na/Si=0.045, H₂O/Si=16.36, Température = 155°C). Le tableau 11 suivant regroupe quelques résultats de différentes synthèses effectuées.

Tableau 11. Description représentative de l'élaboration du matériau Bêta

Matériaux	Temps de chauffage (h)	Réactif	Résultats DRX
Bêta (1)	24	Avec HF	Amorphe
Bêta (2)	24	Sans HF	Amorphe
Bêta (3)	40	Avec HF	Bêta
Bêta (4)	40	Sans HF	Amorphe
Bêta (5)	48	Avec HF	Bêta
Bêta (6)	48	Sans HF	Amorphe
Bêta (7)	72	Avec HF	Bêta

A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que la présence de l'acide fluorhydrique HF ainsi que la durée de chauffage sont important pour avoir le matériau Bêta.

L'ajout d'ions fluorure dans le milieu de synthèse a favorisé la cristallisation du gel et l'obtention d'une phase pure. D'après la littérature [135] la synthèse en milieu fluoré est plus rapide car ces ions jouent un rôle crucial dans la diminution du temps de cristallisation dans la synthèse de la zéolithe Bêta. Koller et al [136] ont rapporté aussi que la présence de l'ion F⁻ dans la structure d'une aluminosilicate ou zéolithe accélère la formation de la liaison Si-O-Si.

La figure 28 représente un diagramme obtenu pour une zéolithe Bêta synthétisée et nous reportons également sur la figure un diagramme de diffraction des rayons X d'une zéolithe Bêta commerciale [137].

Les échantillons 3, 5 et 7 du tableau 11 ont été identifiés et comparés à ceux de la littérature [137-141] comme étant des phases pures de zéolithe Bêta. La figure 28 montre le diffractogramme de l'échantillon 3.

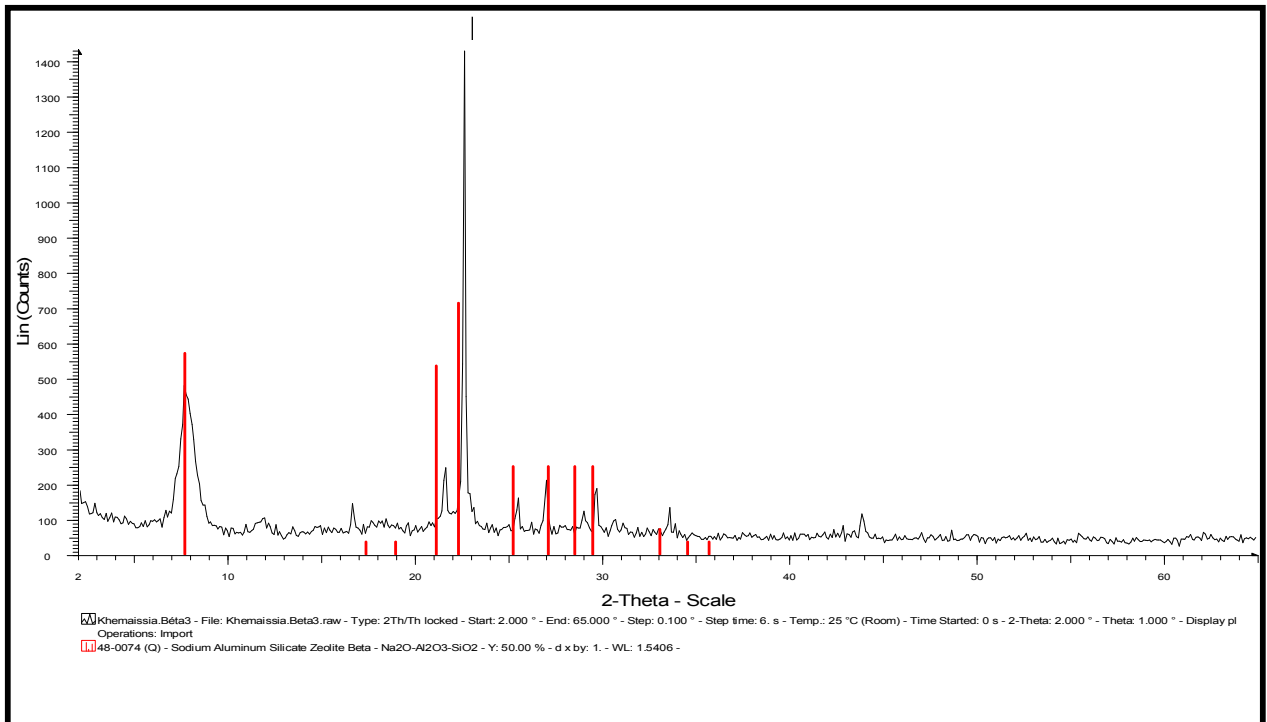


Figure 28. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Bêta.

Généralement la zéolithe de type Bêta se présente sous forme cubique dans les milieux alcalins. La micrographie du matériau élaboré obtenue par microscopie électronique à balayage est montrée par la figure 29. La forme des cristaux obtenus est de forme bipyramidale. Ces petites pyramides ont des dimensions comprises entre 0.1 et 0.3 μm . La synthèse conventionnelle de la zéolithe Bêta dans le milieu fluoré donne des cristaux avec une morphologie similaire [142-143] et avec des tailles des cristaux plus grandes [144].

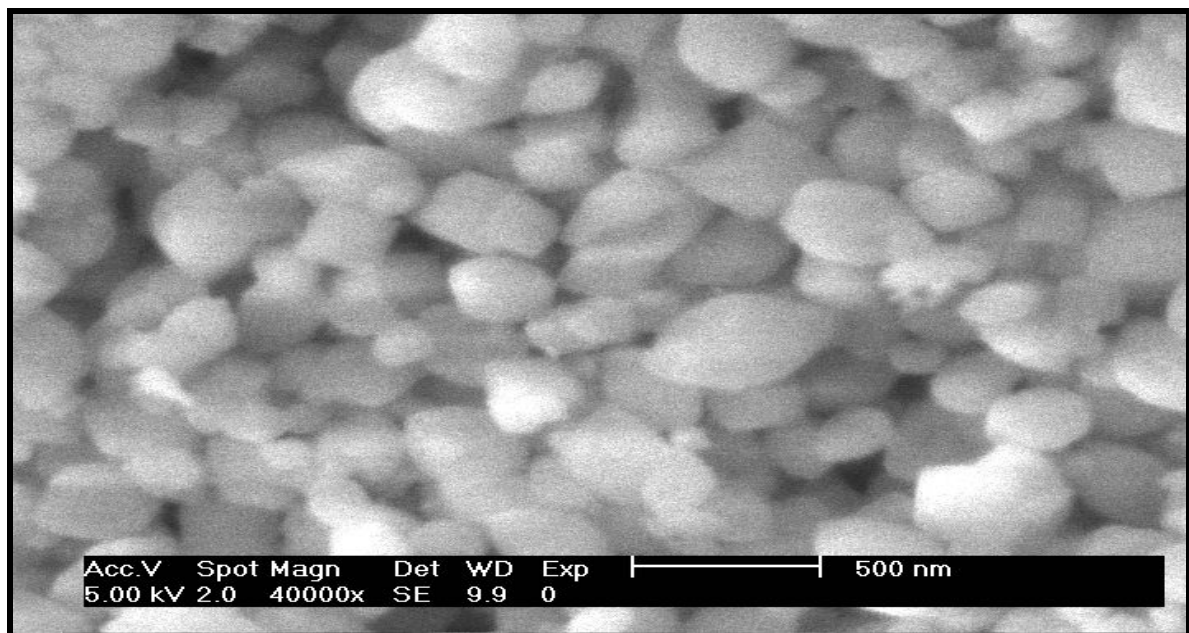
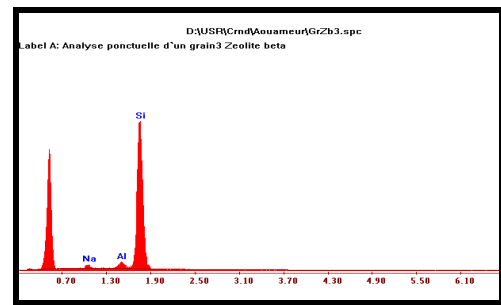
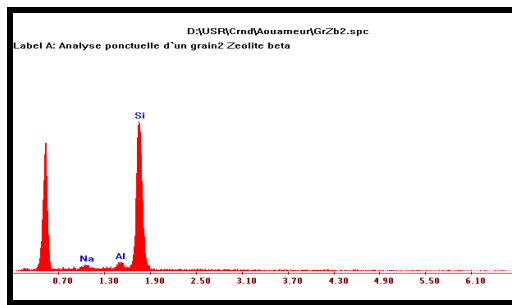


Figure 29. Micrographie du matériau élaboré Bêta



Element	Wt %	At %
Na	2.03	2.46
AlK	4.45	4.61
SiK	93.52	92.93

Element	Wt %	At %
Na	2.17	2.63
AlK	3.94	4.07
SiK	93.90	93.30

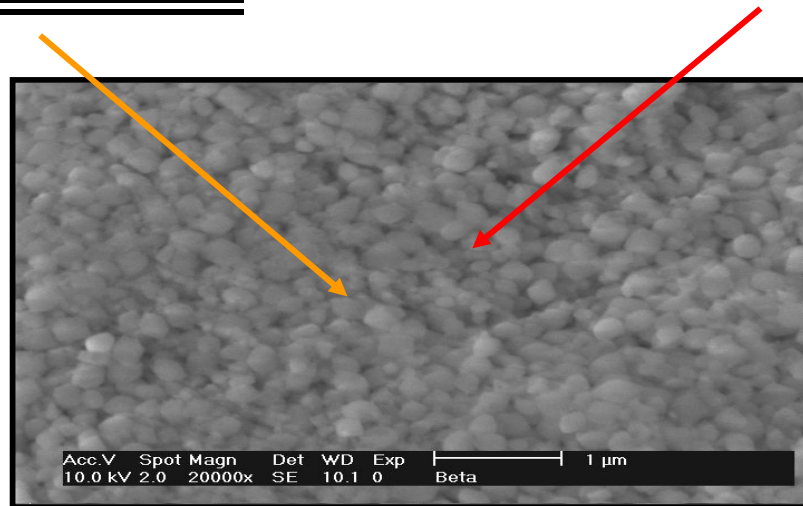


Figure 30. Spectres d'Emission X obtenus en différents points du cristal Bêta.

Les résultats de la microanalyse par EDS du matériau élaboré réalisée en différents points sont représentés ci-dessus. La figure 30 montre les spectres d'émission X obtenus en différents points du matériau Bêta.

Nous pouvons observer plusieurs bandes d'absorption infrarouge du matériau élaboré Bêta illustrées par la figure 31.

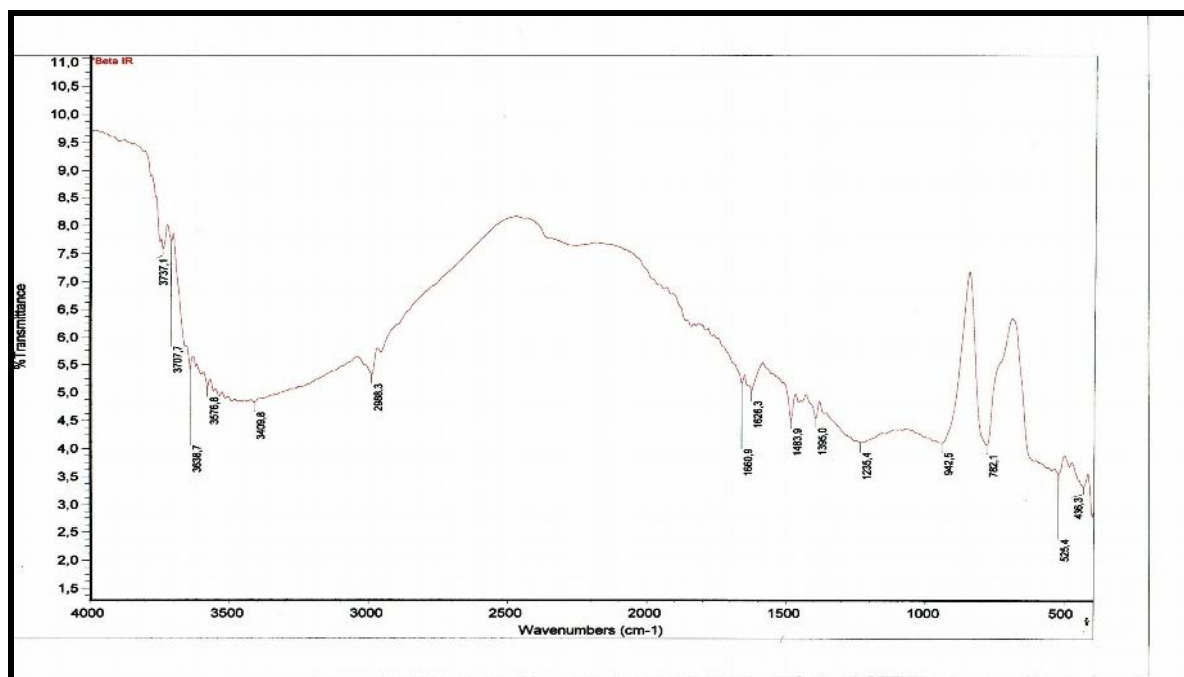


Figure 31. Spectre infrarouge du matériau élaboré Bêta.

Les bandes d'adsorption infrarouge entre $1400-400\text{ cm}^{-1}$ caractérisant le mode de vibration des différentes liaisons existantes dans la charpente de base et rapportées par D.W.Breck [91] sont résumées dans le tableau 12.

Tableau 12. Caractérisation par absorption infrarouge du matériau Bêta dans le domaine $1400-400\text{ cm}^{-1}$

	Type de liaisons	Fréquences cm^{-1}	Matériau Bêta
1. Vibrations des liaisons internes	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	942.5
	Elongation symétrique Al-O	720-650	-
	Déformation T-O	500-420	436.3
2. Vibrations des liaisons externes	Vibrations des sommets des tétraèdres Si, Al-O	650-500	525.4
	Ouverture des pores	420-300	425
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	782.1
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	-

Les bandes d'absorption observées entre 1483.9 et $2988,3\text{ cm}^{-1}$ appartiennent aux modes de vibration des molécules organiques. Des bandes d'absorption des groupements hydroxyles $-OH$ apparaissent aussi à 3638.7 et 3576.8 cm^{-1} et sont responsables à l'acidité de type Bronsted [145].

Le diagramme de thermogravimétrie (fig.32) montre trois étapes de 30 à 150°C, de 200 à 300°C et de 350 à 450°C. La première étape correspond au départ de molécules d'eau (désorption d'eau). Ceci explique que le matériau élaboré dans ce travail est siliceux.

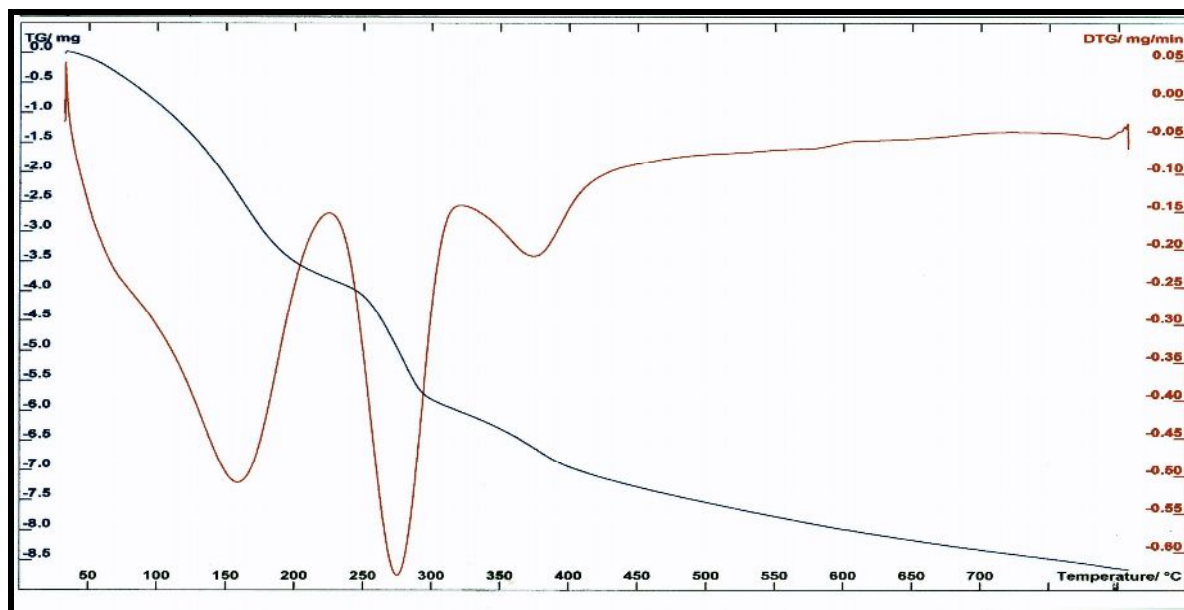


Figure 32. Diagrammes TG et ATD du matériau élaboré Bêta.

La perte en masse observée au dessus de 180°C est assignée à la décomposition du structurants TEA^+ occlus dans la structure. La deuxième étape est associée à la réaction d'élimination d'Hoffmann et la troisième étape est due à la réaction de β -élimination [146].

A partir du digramme ATD de la même figure, nous pouvons observer trois pics endothermiques, le premier correspond au départ des molécules d'eau et les deux autres pics à 270 et à 380°C correspondent à la décomposition du structurant TEA^+ [147].

La surface spécifique des cristaux de zéolithe Bêta a été déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote (fig.33), elle est d'environ $232.54 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Le volume microporeux de ce matériau est de $0.0787\text{cm}^3/\text{g}$. L'isotherme d'adsorption obtenue pour ce matériau est de type II où nous pouvons observer une boucle d'hystérésis très nette qui témoigne de l'existence de méso pores.

Il est cependant très délicat de donner une interprétation solide et sûre de la forme des boucles d'hystérise. En effet, cette dernière est influencée par de nombreux facteurs souvent difficiles à maîtriser tels que :

- L'existence de différents types de pores dans le même adsorbant ;
- La difficulté de différencier les pores situés à l'intérieur des particules des espaces inter particulaires souvent irrégulier, cela est dû à la formation d'agrégats.

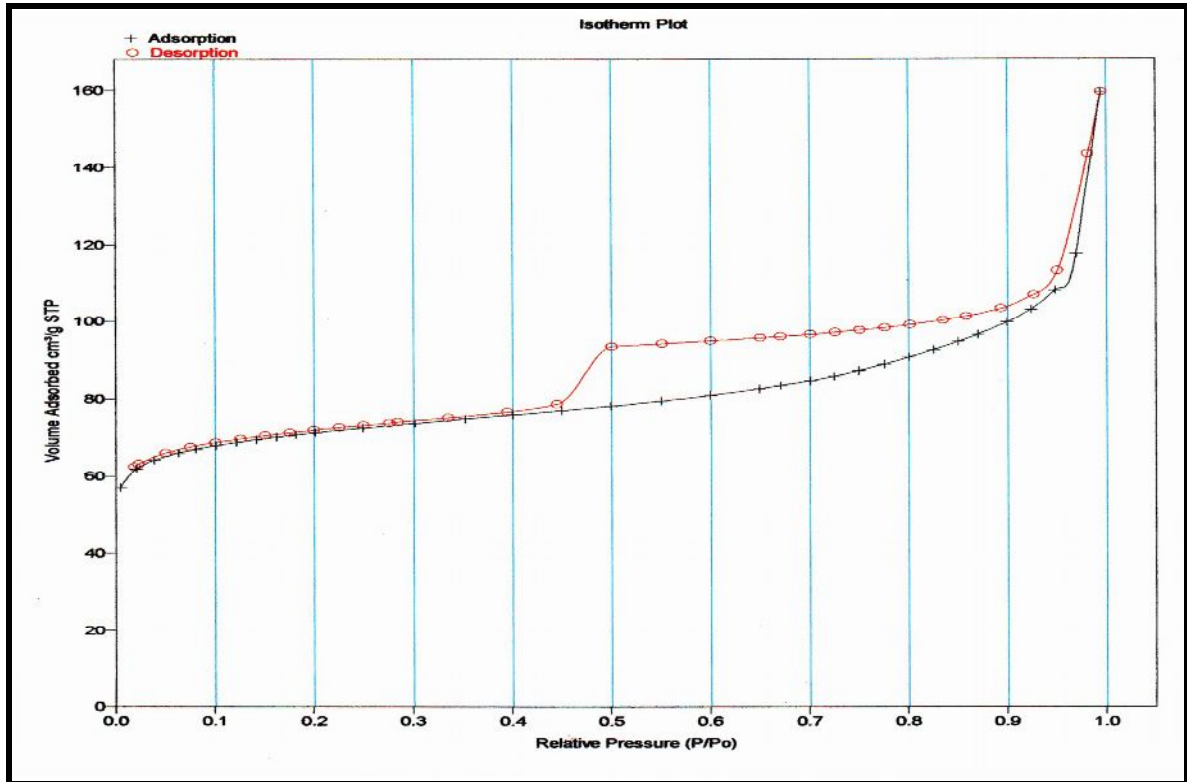


Figure 33. Isothermes d'adsorption (+) et de désorption(o) d'azote de la zéolithe Bêta.

III.4 Caractérisation de la Zéolithe NaY

Les échantillons de zéolithes ont été préparés par cristallisation hydrothermale (tableau13) à partir du gel de composition molaire suivante :

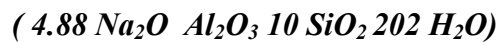


Tableau 13. Conditions de synthèse et les phases obtenues :
température de synthèse 100°C, temps de mûrissage 24heures.

Matériaux	Température (°C)	Temps de chauffage (h)	Résultats DRX
NaY (1)	100	24	Amorphe
NaY (2)	100	48	Amorphe
NaY (3)	100	72	Zéolithe NaY

Le tableau 13 montre les conditions utilisées pour l'obtention de la phase NaY avec la variation du temps de chauffage de 24 à 72 h. Parmi toutes ces conditions, la phase NaY a été obtenue pure pour un temps de contact de 72 h. Pour les autres temps, les phases obtenues sont amorphes.

Le spectre de diffraction des rayons X du solide après synthèse est présenté sur la figure 34 et montre la présence des raies de diffraction correspondant à la phase faujasite NaY cristallisée dans le réseau cubique et les phases majeures exhibées par le spectre sont similaires à celles du spectre de référence [148] et celui publié dans la collection des spectres de DRX simulés des zéolithes [149].

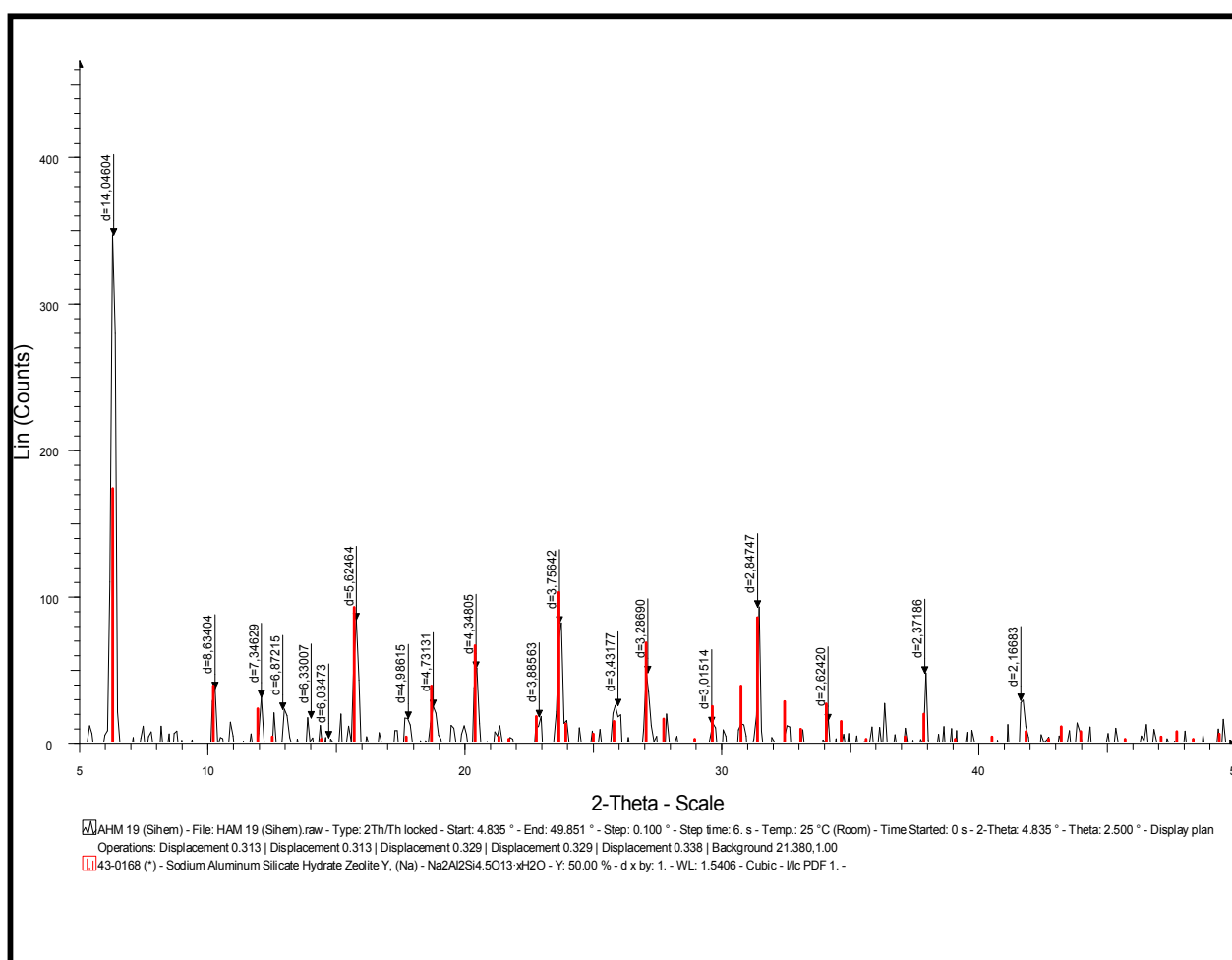


Figure 34. Spectre de diffraction des rayons X de la faujasite NaY.

Généralement la zéolithe de type NaY se présente sous forme cubique. La micrographie du matériau élaboré obtenue par microscopie électronique à balayage est montrée par la figure 35. La forme des cristaux obtenus est de forme cubique régulière. Ces petits cubes ont des dimensions comprises entre 0.3 et 0.7 μ m [150].

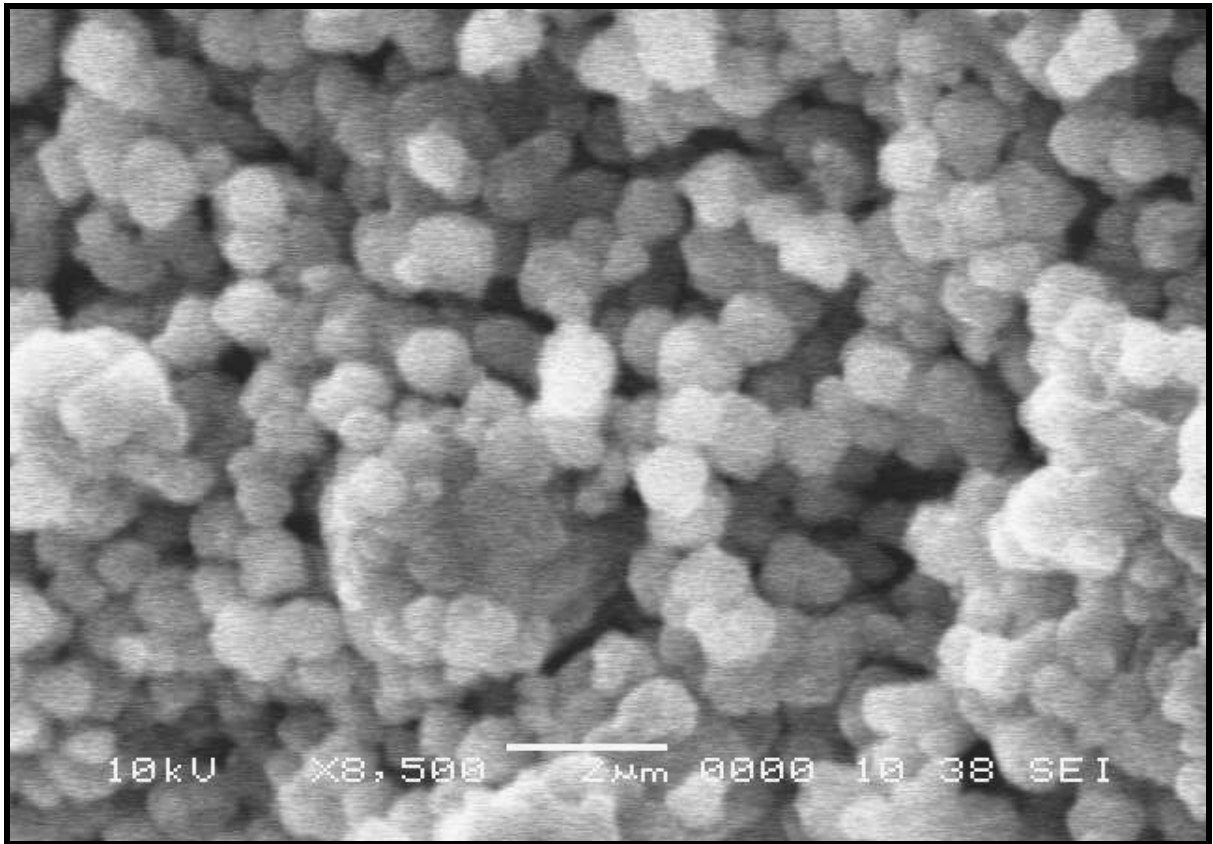
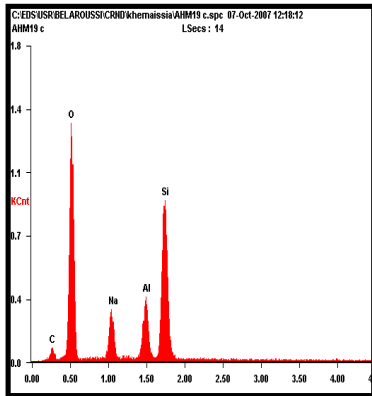
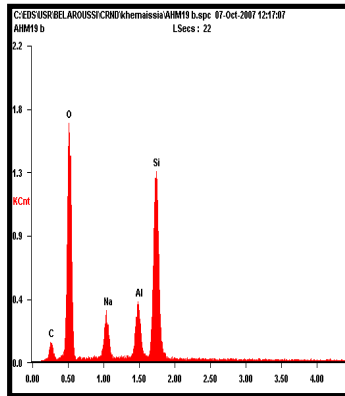


Figure 35. Micrographie du matériau élaboré NaY.

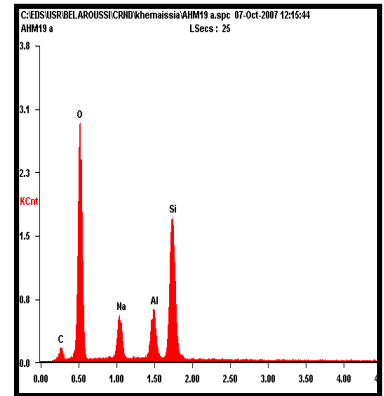
Les résultats d'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie sont représentés ci-dessous. La figure 36 montre les spectres d'émission X obtenu en différents points du matériau NaY.



Element	Wt %	At %
Na	10.84	12.84
Al	16.89	17.06
Si	72.27	70.10



Element	Wt %	At %
Na	12.80	15.08
Al	19.60	19.69
Si	67.60	65.23



Element	Wt %	At %
Na	13.25	15.61
Al	18.58	18.65
Si	68.17	65.74

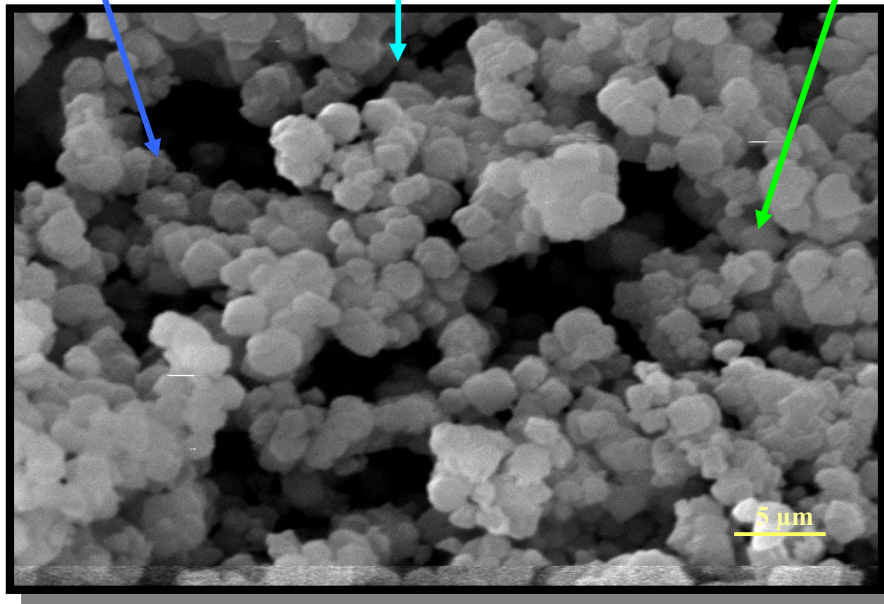


Figure 36. Spectres d'Emission X obtenus en différents points du cristal NaY.

Les différents résultats des analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle effectuées sur le matériau NaY sont représentés par la figure 37. Le profil thermogravimétrique montre une perte de masse totale de l'ordre de 27%.

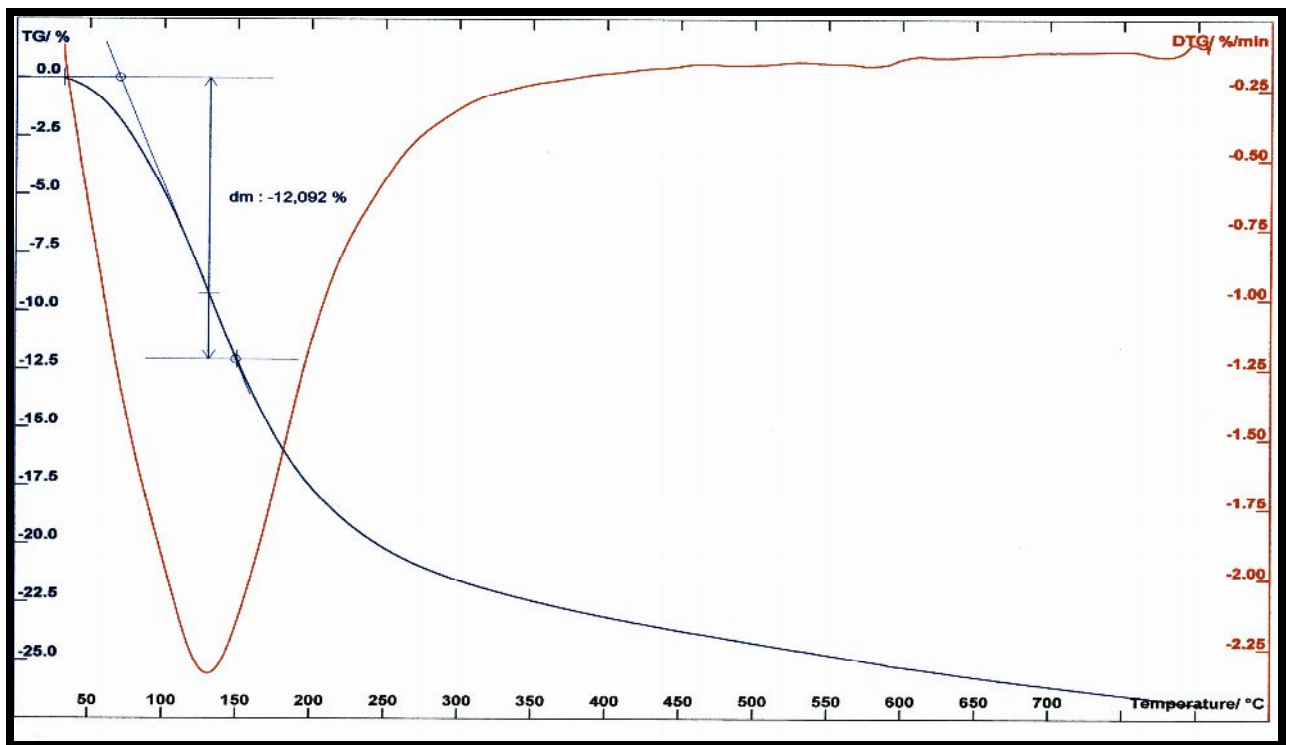


Figure 37. Diagrammes TG et ATD du matériau élaboré NaY.

L'analyse thermodifférentielle du même matériau a permis de mettre en évidence un pic endothermique correspondant à la désorption des molécules d'eau et une stabilité thermique du matériau NaY jusqu'à 900°C.

Nous pouvons observer plusieurs bandes d'absorption infrarouge du matériau élaboré NaY dans la région 4000-400 cm^{-1} (fig.38) et dans la région 4000-400 cm^{-1} (tableau 14) caractéristique du squelette de base des zéolithes.

Tableau 14. Caractérisation par absorption infrarouge du matériau NaY dans le domaine 1400-400 cm^{-1}

	Type de liaisons	Fréquences cm^{-1}	Matériau NaY
1. Vibrations des liaisons internes	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	1017.9
	Elongation symétrique Al-O	720-650	719.2
	Déformation T-O	500-420	452.2
2. Vibrations des liaisons externes	Vibrations des sommets des tétraèdres Si, Al-O	650-500	577.6
	Ouverture des pores	420-300	-
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	750
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	1017.9

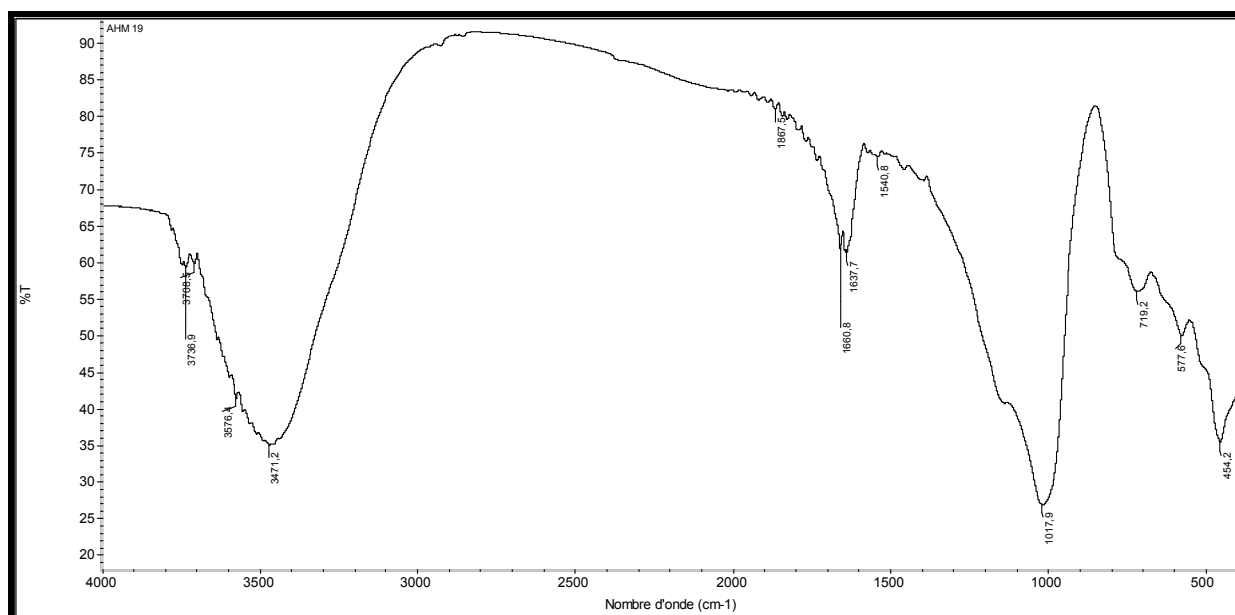


Figure 38. Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon élaboré NaY

Nous pouvons observer la bande –OH des groupements hydroxyles Si-OH à 3500 cm^{-1} . Celle à 1600 cm^{-1} appartenant au mode de vibration de la molécule d'eau H_2O .

Les cristaux obtenus présentent une surface spécifique relativement faible par rapport à la littérature. Elle est d'environ 362 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le volume microporeux enregistré est de 0.1184 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

L'isotherme d'adsorption de l'azote (fig.39) du matériau NaY est une isotherme de type IV, cette dernière en général est aussi caractéristique aux adsorbants microporeux [151].

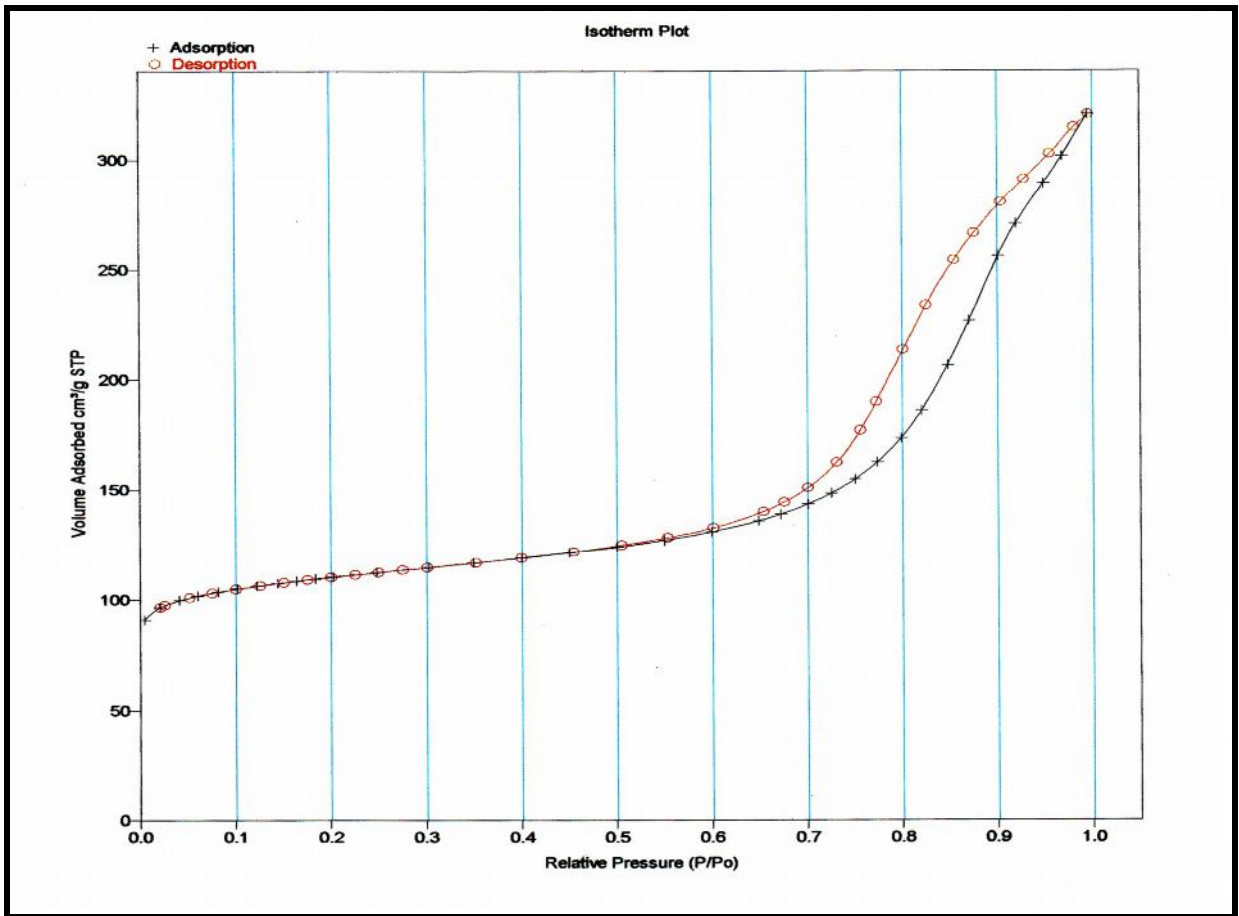


Figure 39. Isothermes d'adsorption (+) et de désorption (o) d'azote de la zéolithe NaY

Cette isotherme (type IV) témoigne de la présence de mésopores. Ce résultat traduit la présence de pores plus large puis complètement leur remplissage par condensation capillaire, la diminution de la microporosité au profit de la mésoporosité explique les valeurs plus faibles des surfaces spécifiques de ce produit. Nous pouvons voir une boucle d'hystérèse très nette qui témoigne de l'existence de mésopores. Il est cependant très difficile de donner une interprétation solide et sûre de la forme des boucles d'hystérèse.

L'analyse quantitative du matériau NaY a été aussi réalisée par fluorescence X (tableau 15).

Tableau 15. Composition chimique du matériau NaY élaboré

Matériaux élaborés	% massique en oxydes			% massique en éléments			Rapport massique		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Si	Al	Na	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Si/Al	Na/Al
NaY	63,37	16,55	5,63	30,50	8,76	4,17	3,94	3,48	0,47

La valeur du rapport molaire Si/Al du matériau élaboré NaY est de 3.48, ce rapport est en concordance avec le rapport du gel de départ 3.94. Ce rapport confirme bien que l'on est en présence de la zéolithe NaY dont la valeur de Si/Al est supérieure à 1.5 [152-154]. Cette différence de valeur entre le rapport molaire initial et final est due à l'épuisement de la fraction de silicium par la solution alcaline, le rapport diminue durant la synthèse, ceci correspond à l'augmentation du pH de la solution durant la cristallisation [155].

III.5 Caractérisation de la zéolithe Mordenite

La zéolithe mordenite est largement synthétisée en présence d'agent structurant ou autre [156-158], nous avons élaboré ce matériau dans un milieu alcalin en absence d'agent structurant avec la variation du temps de cristallisation. Le tableau 16 résume quelques conditions de synthèse de la mordenite.

Tableau 16. Description représentative de l'élaboration du matériau Mordenite (2.5 Na₂O 1 Al₂O₃ 13 SiO₂ 110 H₂O)

Matériaux	Température / (°C)	composition molaire du gel		Temps de chauffage (h)	Résultats DRX
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃		
MOR (1)	160	13	2.5	24	Amorphe
MOR (2)	160	13	2.5	48	Amorphe
MOR (3)	160	13	2.5	72	Amorphe
MOR (4)	160	13	2.5	96	Amorphe
MOR (5)	160	13	2.5	146	Mordenite

Le diffractogramme de la figure 40 est celui de l'échantillon brut de synthèse MOR (5). Il a été identifié comme une phase mordenite pure [159]. Tous les pics de cristallisation ont été attribués à la structure de cette zéolithe [160-161].

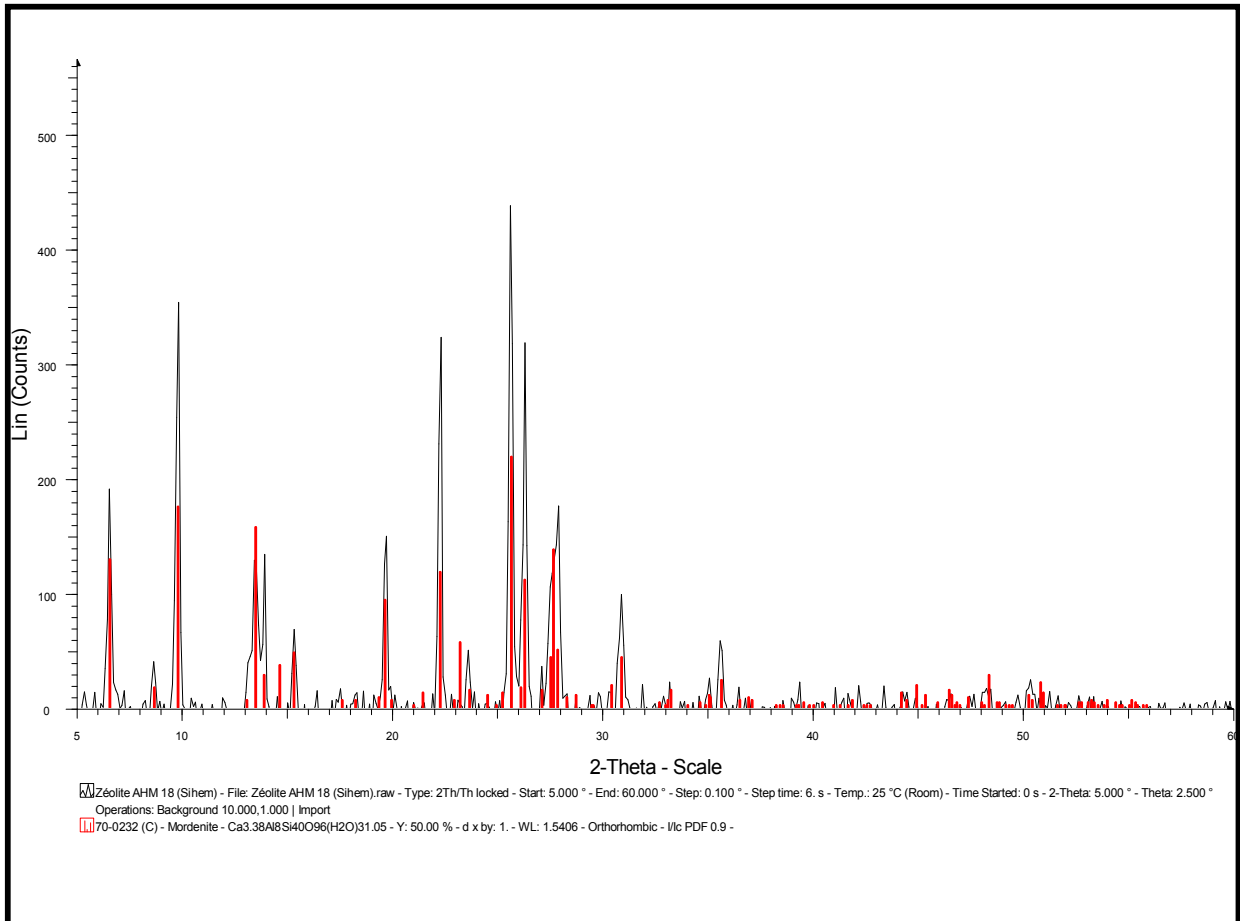


Figure 40. Spectre de diffraction des rayons X du matériau Mordenite élaboré.

Les figures 41 et 42 présentent les micrographies de la mordenite élaborée. Les cristaux de la mordenite ont généralement une morphologie sous forme d'aiguilles plus ou moins allongés (prismatiques) [50,162-163], sphériques ou cubiques [164] d'après les conditions opératoires de synthèse. Ces cristaux de mordenite sont obtenus dans nos conditions de synthèse sous forme de prismes [165]. La figure 41 montre des cristaux sous forme de prismes individuels ayant des tailles de l'ordre de $0.1 \times 10 \mu\text{m}$.

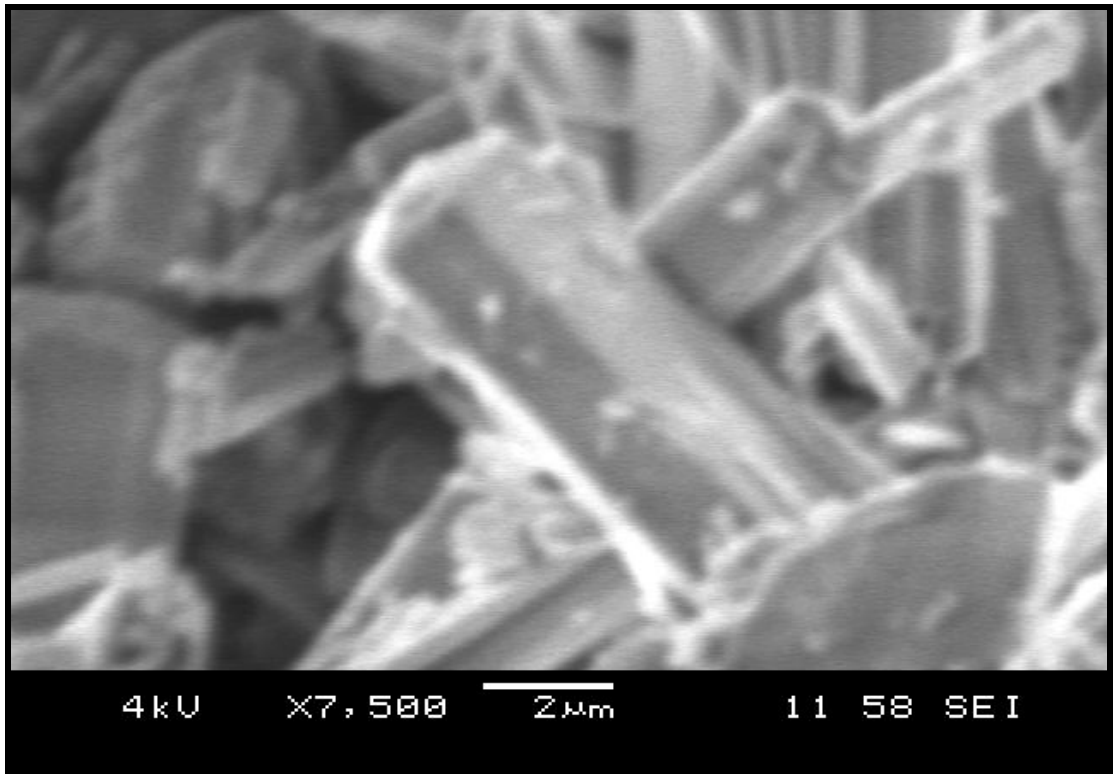


Figure 41. Micrographie du matériau élaboré Mordenite (Prismes individuels)[162]

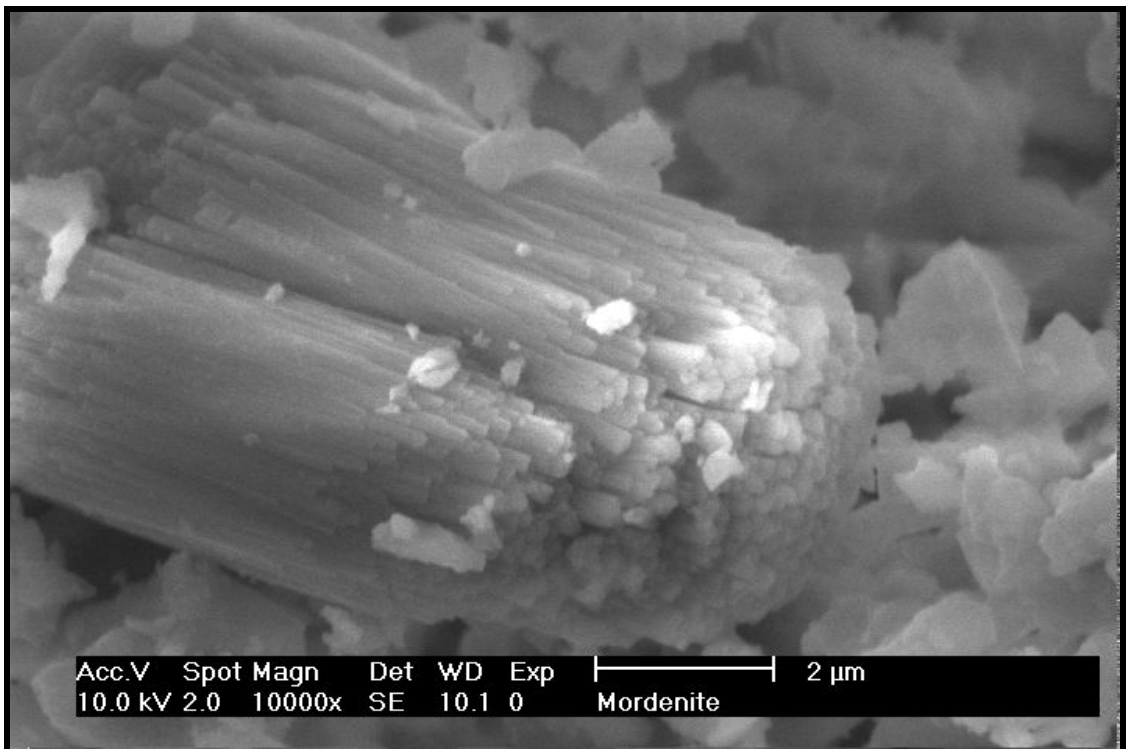


Figure 42. Micrographie du matériau élaboré Mordenite (Prismes sous forme d'agrégats)

Par contre la figure 42, montre des cristaux sous forme d'agrégats. Cette caractéristique est typique pour les zéolithes de types mordenite. Ces résultats sont en concordance avec ceux de la littérature [166].

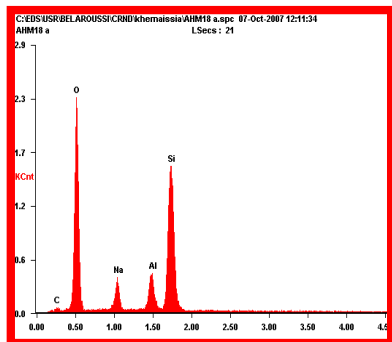
La composition chimique anhydre par fluorescence X du matériau élaboré est donnée dans le tableau 17.

Tableau 17. Composition chimique du matériau Mordenite élaboré

Matériau élaboré	% massique en oxydes			% massique en éléments			Rapport massique		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Si	Al	Na	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Si/Al	Na/Al
Mordenite	74.10	11.25	5.31	34.58	5.95	3.94	6.58	5.81	0.7

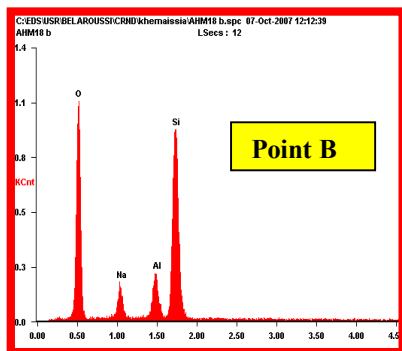
La valeur obtenue du rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ du matériau élaboré est de 5.81, et celle du gel de départ est de 6.58. Ce rapport confirme la présence de la zéolithe mordenite dont Si/Al est bien supérieur ou égale à 5 [167].

Les résultats de la microanalyse en différents points par EDS du matériau élaboré sont montrés par la figure 43. Ils montrent que la composition du matériau mordenite est constante en chaque point analysé.



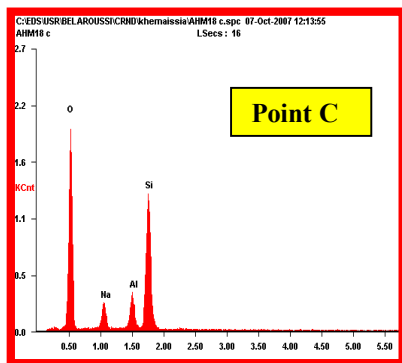
Point A

Element	Wt %	At %
Na	09.88	11.73
Al	15.18	15.37
Si	74.95	72.90



Point B

Element	Wt %	At %
Na	08.80	10.48
Al	14.79	15.01
Si	76.41	74.51



Point C

Element	Wt %	At %
Na	09.78	11.62
Al	15.12	15.32
Si	75.10	73.07

Point C

Point A

Point B



Figure 43. Spectres d'Emission X obtenus en différents points du matériau Mordenite.

Les différents résultats des analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle effectuées sur le matériau mordenite sont représentés par la figure 44. Le profil thermogravimétrique montre une perte de masse totale de l'ordre de 18 %.

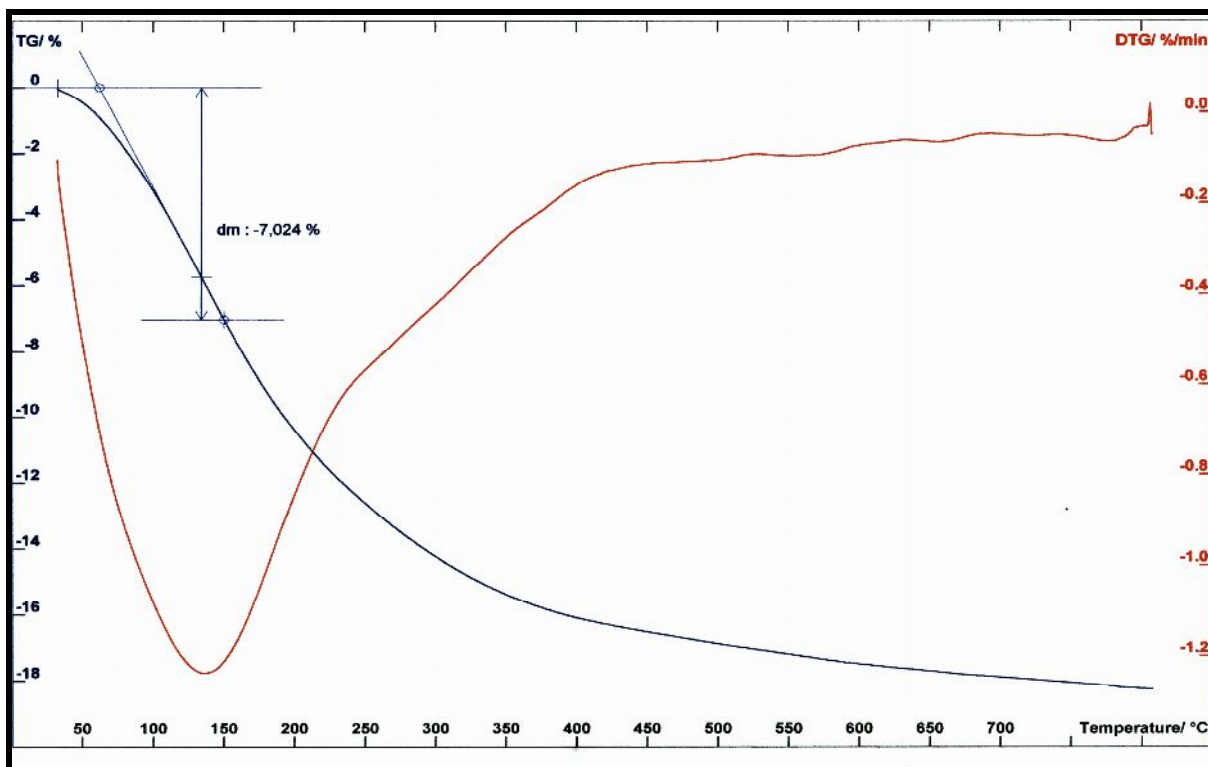


Figure 44. Diagrammes TG et ATD du matériau élaboré Mordenite.

L'analyse thermodifférentielle du même matériau a permis de mettre en évidence un pic endothermique correspondant à la désorption des molécules d'eau et une stabilité thermique du matériau mordenite jusqu'à 900°C. Selon la littérature [168-169], ce matériau est stable jusqu'à une température de 1200°C.

La caractérisation structurale de la mordenite élaboré est faite par spectroscopie infrarouge comme le montre la figure 45. Nous avons observé plusieurs bandes d'absorption infrarouge à savoir :

- à 3466 cm^{-1} attribuée aux groupements hydroxyles Si-OH.
- à 1600 cm^{-1} appartenant au mode de vibration de la molécule d'eau H_2O .
- à 1042 cm^{-1} attribuée aux modes de vibration interne des unités structurales primaires de la charpente.

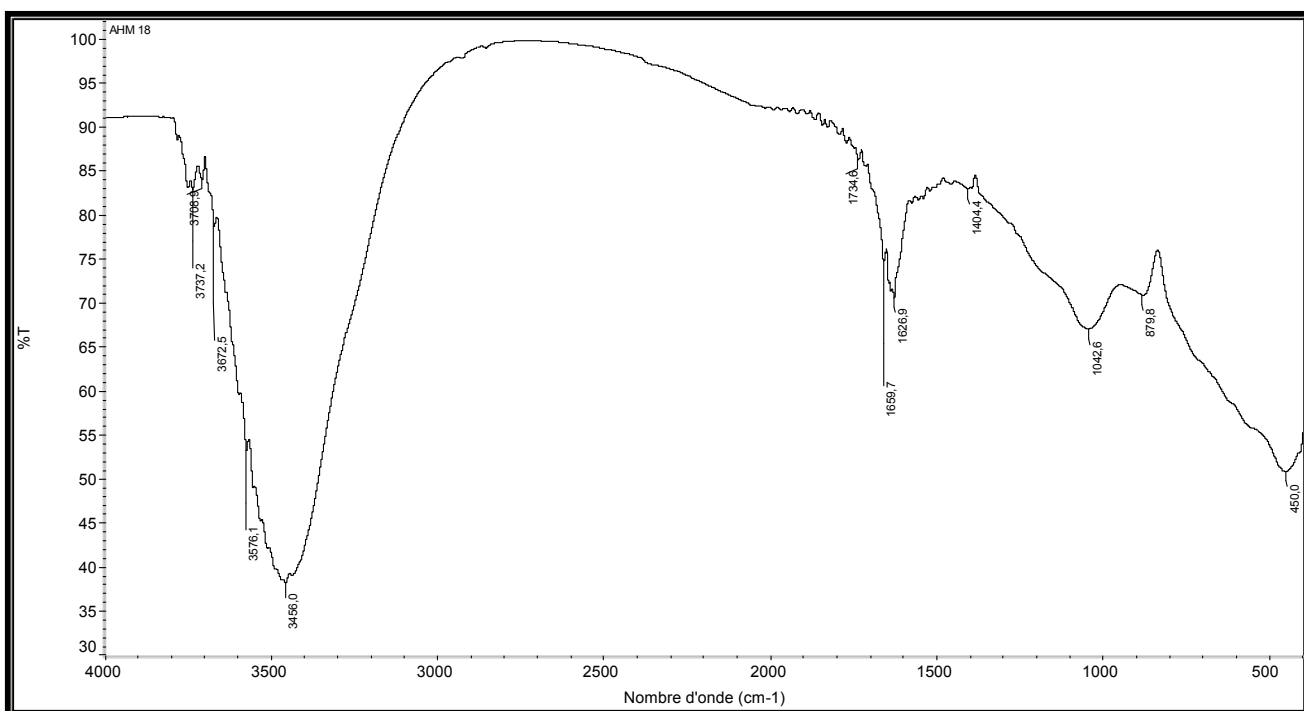


Figure 45. Spectre d'absorption infrarouge de la zéolithe élaboré Mordenite

Tableau 18. Caractérisation par absorption infrarouge du matériau Mordenite dans le domaine 1400-400 cm^{-1}

	Type de liaisons	Fréquences cm^{-1}	Matériau mordenite
1. Vibrations des liaisons internes	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	1042
	Elongation symétrique Al-O	720-650	650
	Déformation T-O	500-420	450
2. Vibrations des liaisons externes	Vibrations des sommets des tétraèdres Si, Al-O	650-500	620
	Ouverture des pores	420-300	-
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	780
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	1150

L'isotherme d'adsorption de l'azote (fig 46) du matériau Mordenite est une isotherme de type II, cette dernière en général est aussi caractéristique aux adsorbants microporeux.

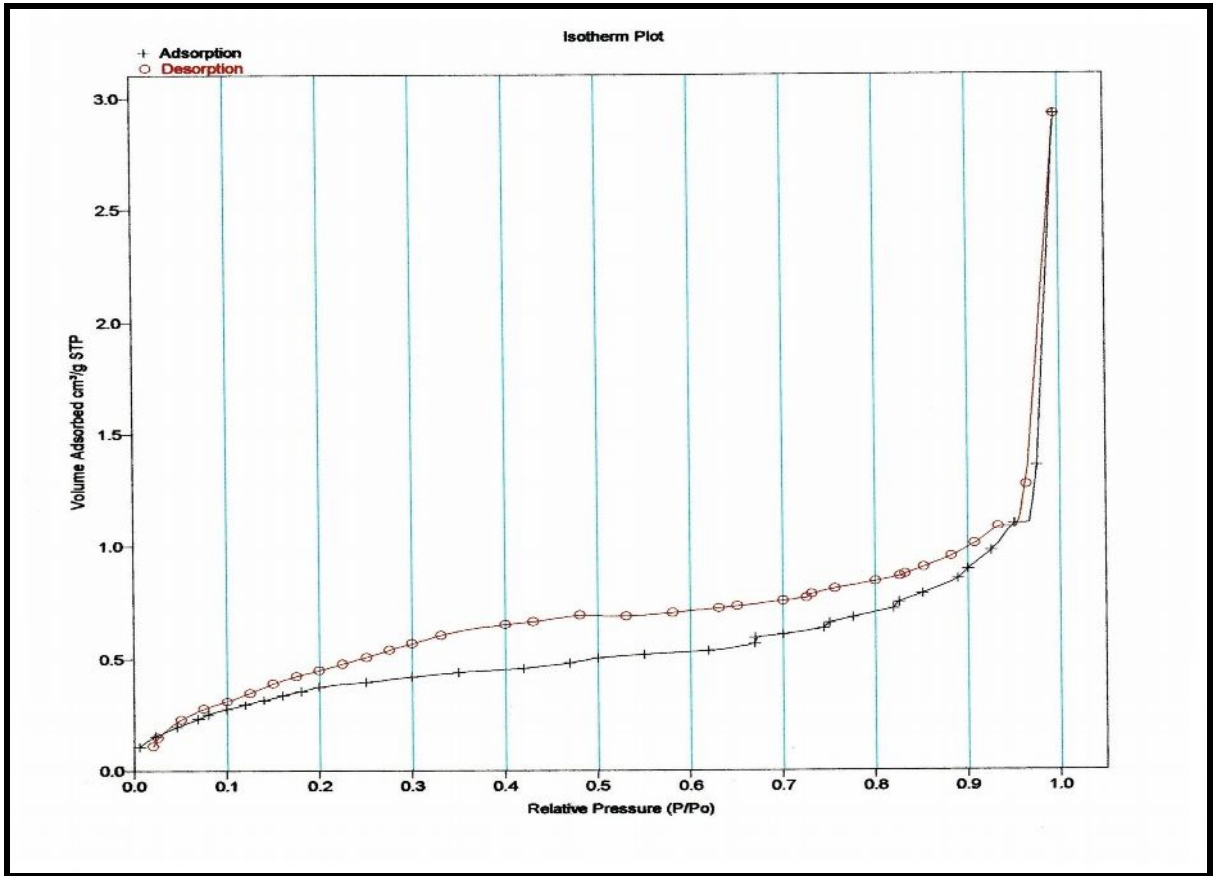


Figure 46. Isothermes d'adsorption (+) et de désorption (o) d'azote de la zéolithe Mordenite

Conclusion

Toutes ces expériences et investigations faites dans cette partie ont permis d'élucider les différentes étapes des processus de synthèse hydrothermaux des matériaux solides poreux de type zéolithes tels que la zéolithe NaA, la faujasite X et Y, la Bêta, la Gismondine, la mordenite ainsi que la maîtrise du mode de préparation de ces dernières.

Le choix des ces matériaux est basé sur les différentes dimensions des pores moyens et larges afin de voir le comportement de l'adsorption de l'ion uranyle.

Nous pouvons conclure que l'identification des différents matériaux zéolithiques élaborés par différentes techniques analytiques tels la Diffraction des Rayons X, la Microscope Electronique à Balayage et EDS, l'analyse thermique par TG/ATD, La Spectroscopie infrarouge, la surface spécifique par BET, l'Analyse chimique par Fluorescence X avait montré l'obtention des phases pures et bien cristallisés.

Ces différents matériaux élaborés vont être appliqués dans le traitement de solutions réelles uranifères issues de l'étape de purification des concentrés uranifères.

CHAPITRE IV :

***APPLICATION DES MATERIAUX
ELABORES DANS LE
TRAITEMENT DES EFFLUENTS
RADIOACTIFS***

Introduction

L'objectif de ce chapitre concerne l'étude des propriétés d'adsorption des matériaux zéolithiques précédemment synthétisés afin de confirmer leur intérêt pour l'adsorption des radionucléides en milieu aqueux et voir leur performance vis-à-vis de l'ion uranyle.

L'uranium est un radio contaminant à l'origine de la majeure partie de l'activité α présente dans des effluents, issus de l'étape de purification des concentrés uranifères et exactement l'étape d'extraction, une attention particulière leur a été apportée.

Ces matériaux solides poreux de types zéolithes sont intéressants pour la décontamination des effluents, car ils possèdent des groupements fonctionnels à caractère acide capables de fixer les ions d'une solution en les remplaçant par les ions contenus dans leur structure poreuse.

Il s'agit d'étudier l'adsorption de l'ion uranyle par les différents matériaux élaborés de larges pores (NaX, NaY, Mordenite et Bêta) et moyens pores (NaA et NaP1. Avant de passer à des solutions réelles qui titrent dans les 100 mg/l en uranium, nous avons procédé à la détermination des paramètres optimaux d'adsorption de l'ion uranyle en utilisant une solution synthétique à base de sel de nitrate d'uranyle hexahydraté ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 99% de pureté.

L'étude paramétrique de l'adsorption de l'ion uranyle sur les différents matériaux a été réalisé, les paramètres opératoires a étudié sont :

- La concentration initiale de l'uranium ;
- le pH ;
- le temps de contact ;
- la température ;
- le rapport S/L.

Une étude cinétique et thermodynamique ont été réalisées, ainsi que les isothermes d'adsorption.

IV.1 Zéolithe NaA

IV.1.1 Variation de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaA

L'adsorption de l'Uranium (VI) sur la zéolithe NaA a été étudiée à la température ambiante $20 \pm 2^\circ\text{C}$, en faisant varier la concentration de 5 à 100 mg/l, sous les conditions opératoires suivantes : Rapport S/L=1/100, temps de contact = 5 h, vitesse d'agitation = 350 tr/mn, pH de la solution uranifère =10. Les résultats sont illustrés sur la figure 47.

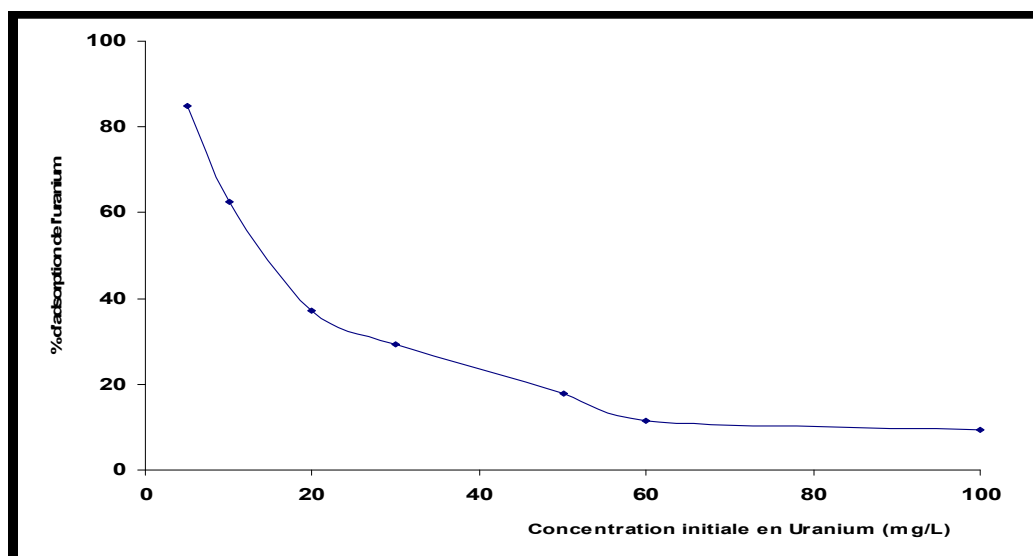


Figure 47. Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaA: température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; temps de contact 5 heures ; 0.25 g de zéolithe A; V, 25 ml.

Le pourcentage d'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA diminue avec l'augmentation de la concentration de l'uranium dans la solution aqueuse, dans des solutions diluées, la mobilité de l'ion uranyle (UO_2^{+2}) est grande. Pour cette raison, probablement l'interaction de cet ion avec l'adsorbant augmente. Les ions uranyles UO_2^{+2} sont fortement adsorbés par le matériau élaboré à faible concentration. Ces résultats indiquent que la diminution en taux d'adsorption de l'uranium est due que les sites actifs du matériau deviennent moins favorable en augmentant la concentration dans la phase aqueuse (effet énergétique) [170]. On constate que la quantité d'uranium fixée à partir de la solution mère est liée à plusieurs propriétés comme la concentration initiale de l'uranium, le pH de la solution, la nature de la surface, le nombre des sites actifs,.....etc. Le matériau zéolithe A donne le meilleur taux d'adsorption 86% d'uranium adsorbé à une concentration initiale de

5 mg/L et un taux de 65% d'uranium adsorbé à 15 mg/L. La concentration de 100 mg/L est utilisée pour toute l'étude car les effluents à traiter sont de cet ordre.

V.1.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium

Le paramètre le plus important qui influe sur l'adsorption est le pH du milieu à adsorber. L'étude de l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaA a été faite en variant le pH de la solution de 0.5 à 11 à la température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). La zéolithe NaA se dissout complètement à $\text{pH} \leq 1.5$. Les résultats sont illustrés dans la figure suivante.

Le pH de la phase aqueuse semble être un facteur de contrôle dans l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré. Le pourcentage d'adsorption est au maximum 94 % à pH 2, les ions uranyles UO_2^{+2} dans cette zone de pH entre 1 et 4 sont libres et disponibles [171], ce qui veut dire que l'adsorption est favorisée. Il n'y a pas de précipitation de l'uranium dans ces zones [172]. Même à pH faible, il ya une compétition entre les ions H^+ et l'ion uranyle UO_2^{+2} pour les sites actifs. La formation de liaison entre l'ion uranyle et le matériau entraîne le déplacement de l'ion sodium des sites actifs par ces derniers [173]. Lorsque le pH augmente, les espèces aqueuses dominantes d'Uranium [$(\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO})_3(\text{OH})_5^{+1}$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{+2}$, ... etc) [174] commencent à former des complexes d'où le faible pourcentage d'adsorption. Le maximum pourcentage de l'adsorption atteint les 94% à pH 2.

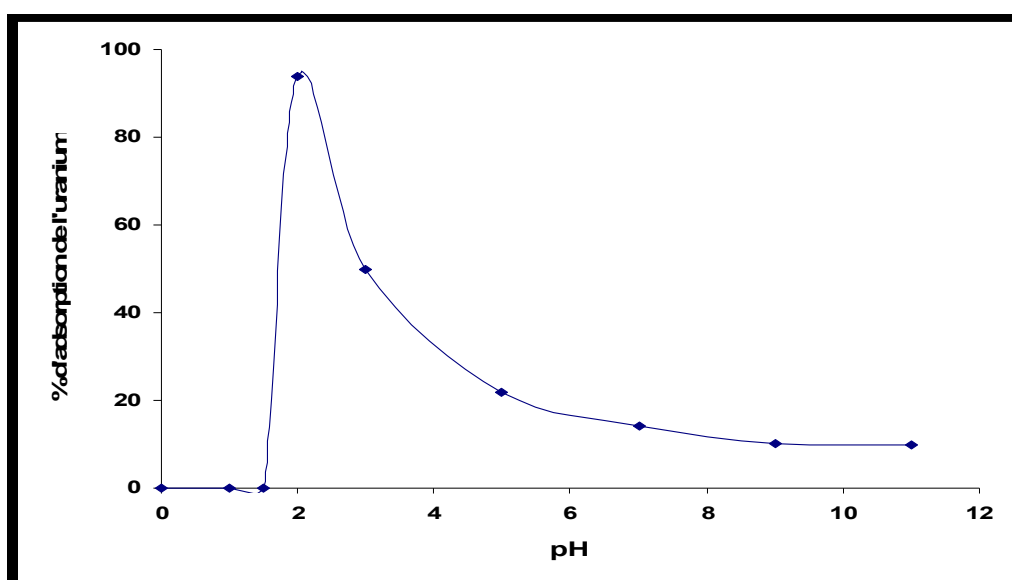


Figure 48. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaA: concentration initiale 100 mg/L ; température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; temps de contact 5 heures ; $R= 1/100$, 0.25 g de zéolithe A.

IV.1.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe NaA a été étudiée à la température ambiante et à pH= 2. Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 49. La cinétique d'adsorption de l'Uranium est constituée de deux phases, Après 60 mn de réaction, l'Uranium adsorbé atteint une valeur maximale, cette valeur est choisie comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

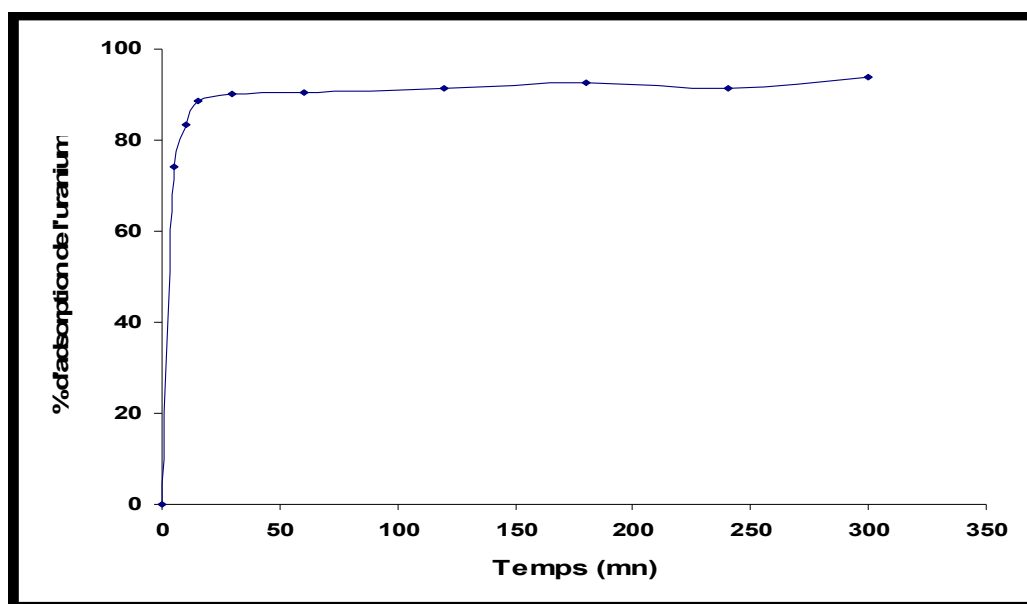


Figure 49. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaA à pH= 2 ; température, $20 \pm 2^\circ\text{C}$; temps de contact 5h ; 0.25 g de zéolithe NaA ; [U] 100 mg/L.

IV.1.4 Effet du Rapport S/L sur l'adsorption de l'uranium

Les expériences en batch utilisant différents rapport solide sur liquide (S/L) ont été réalisées afin de voir l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption de l'uranium, ces dernières ont été réalisés à la température ambiante, pH = 2, et un temps de contact 1 heure. Les résultats sont présentés sur la figure 50. Le maximum d'adsorption de l'uranium par le matériau NaA à partir d'une solution de 100 mg/L en U(VI) est atteint le maximum pour un rapport solide /liquide égale à 1/100 ou 1/200.

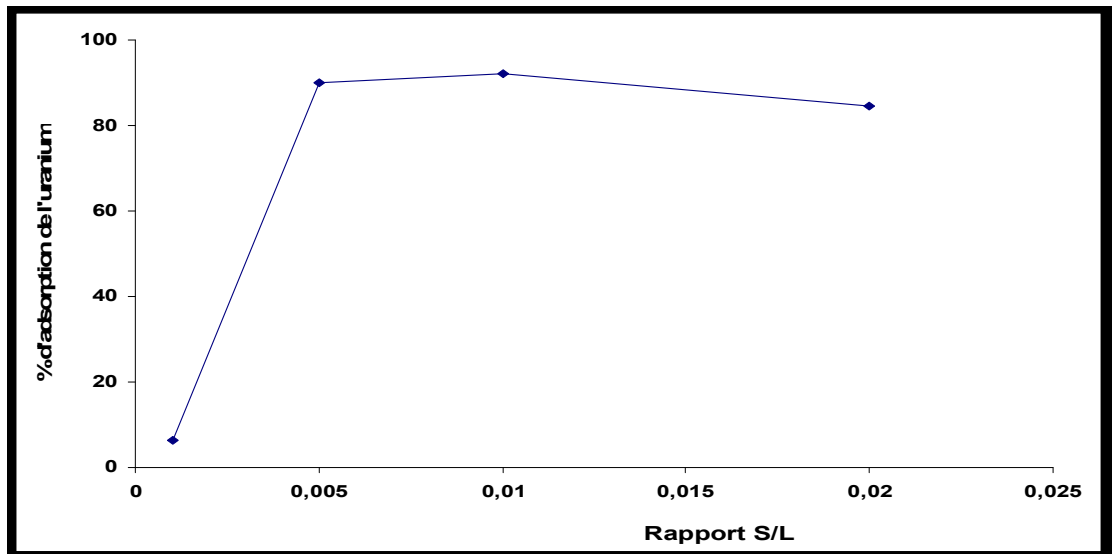


Figure 50. Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle, pH 2 ± 0.5 , temps de contact 1 heure, température ambiante).

IV.1.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium

Afin de voir l'influence de la température de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA, des expériences en batch et dans un bain thermostaté ont été réalisées en variant la température de 293.15 à 343.15 K. Les résultats sont donnés dans la figure 47 où nous constatons que l'augmentation de la température favorise le phénomène d'adsorption. Le pourcentage d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA atteint les 99 % pour une température de 70°C. Les résultats montre que l'adsorption de l'ion uranyle sur la zéolithe A est un processus endothermique.

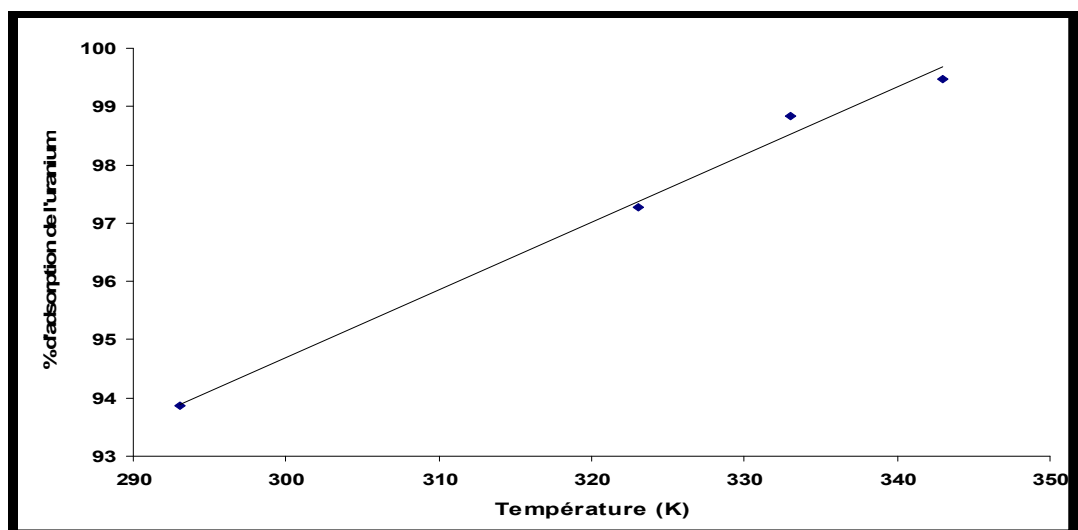


Figure 51. Effet de la température de l'adsorption de l'uranium sur NaA, concentration initiale 100 mg/L ; pH 2 ± 0.5 ; R=1/100 ; température (293.15- 343.15K).

IV.1.6 Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'uranium

L'effet de la concentration initiale de l'uranium sur le matériau NaA a été étudié à la température ambiante et en variant la concentration de 10-100 mg/L. Le pourcentage d'adsorption diminue en augmentant la concentration de l'ion uranyle. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'uranium. Le résultat est donné dans la figure 52. La capacité d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA est de l'ordre de 1 mg/g.

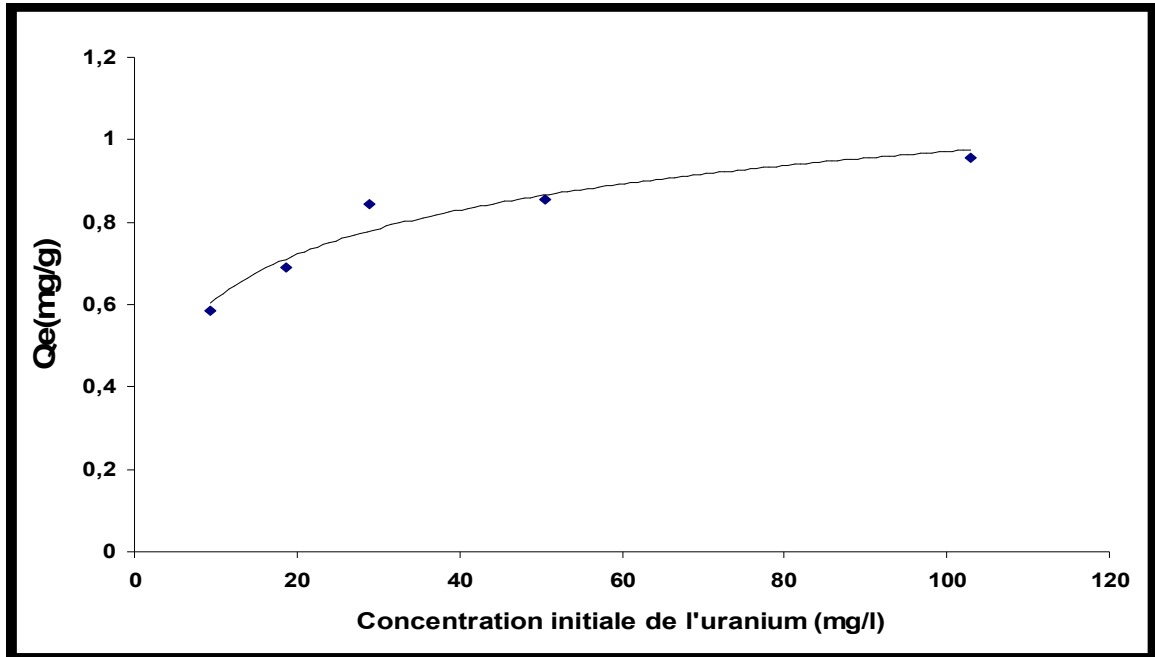


Figure 52. Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle.

IV.1.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaA

Les isothermes d'adsorption pour l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe A sont obtenus à la température ambiante à différentes concentrations d'uranium et en fixant les autres paramètres. Les données d'adsorption ont été soumises à différentes isothermes d'adsorption telles que Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R).

IV.1.7.1 L'isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich stipule que la masse du produit sorbé par unité de masse adsorbant est en fonction de la concentration du soluté en équilibre.

Le modèle empirique montre la distribution exponentielle des sites actifs et caractéristiques aux surfaces hétérogènes. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est reliée à la concentration de l'ion uranyle dans la solution à l'équilibre selon l'équation précédente (6).

L'isotherme de Freundlich obtenue pour le matériau NaA est montrée par la figure 53.

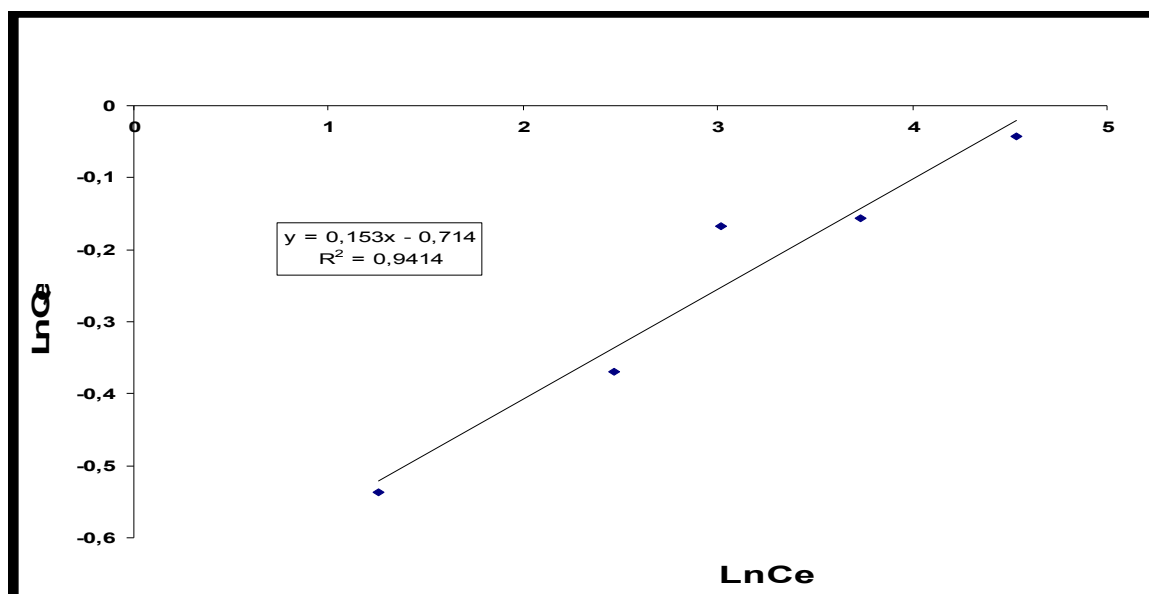


Figure 53. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'uranium sur le matériau NaA. Température 293.15K ; pH 10 ±0.5 ; R(S/L)=1/100.

Les constantes caractéristiques de l'isotherme sont regroupées dans le tableau 18 où K_F et n sont les constantes de Freundlich, qui représentent la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption.

Tableau 19. Constantes de Freundlich pour le matériau NaA

Matériau	R^2	K_F (mg/g)	n
NaA	0.94	0.5	6.54

IV.1.7.2 L'isotherme de Langmuir

Selon le modèle de Langmuir, l'adsorption se produit uniformément sur les sites actifs du matériau, et une fois l'adsorbat occupe ses sites, il n'y a pas une autre adsorption sur ses sites. L'isotherme de Langmuir obtenue pour le matériau NaA est montrée par la figure 54

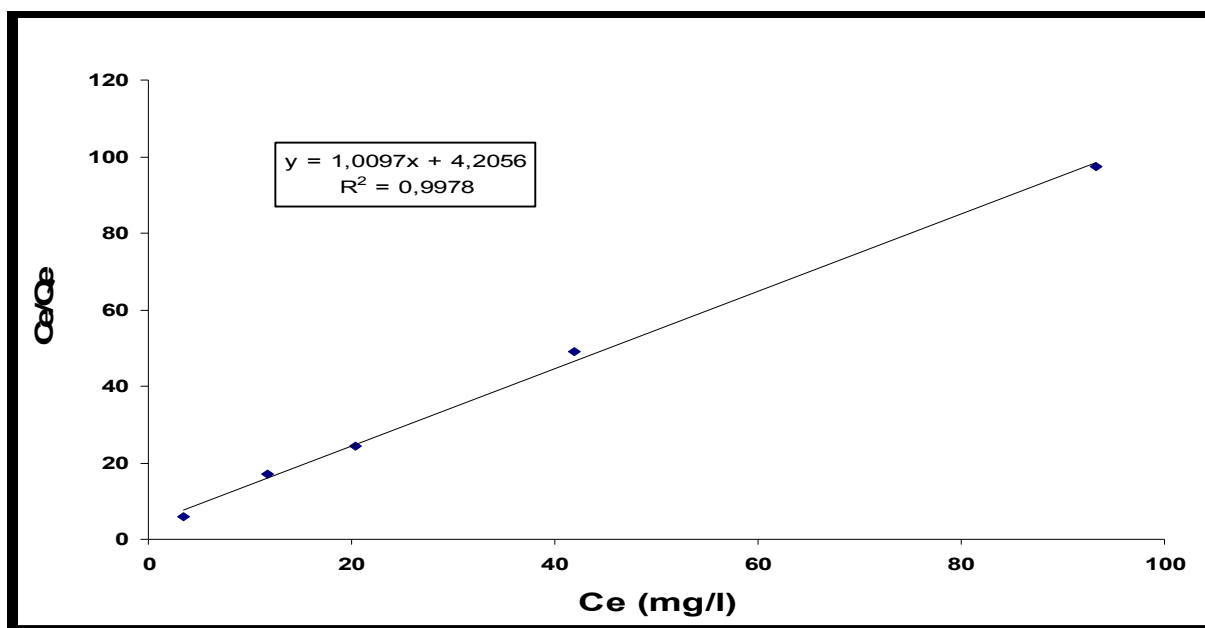


Figure 54. Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaA. Température 293.15K; pH 10±0.5; R (S/L) 1/100.

D'après le graphe les constantes caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont regroupées dans le tableau 19. Où Q_0 et K_L sont les constantes de Langmuir, Q_0 est la capacité d'adsorption d'une monocouche et K_L la constante d'adsorption à l'équilibre.

Tableau 20. Les constantes d'isotherme de Langmuir sur le matériau NaA

Matériau	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)
NaA	0.9978	1	0.24

Les paramètres de Langmuir peuvent être utilisés pour calculer R_L , ce dernier représente l'affinité entre l'adsorbant (matériau) et l'adsorbat (l'ion uranyle). Les valeurs de R_L de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA sont montrées dans la figure 51. Cette

dernière montre que l'adsorption de l'uranium est plus favorable aux concentrations élevées qu'aux concentrations faibles.

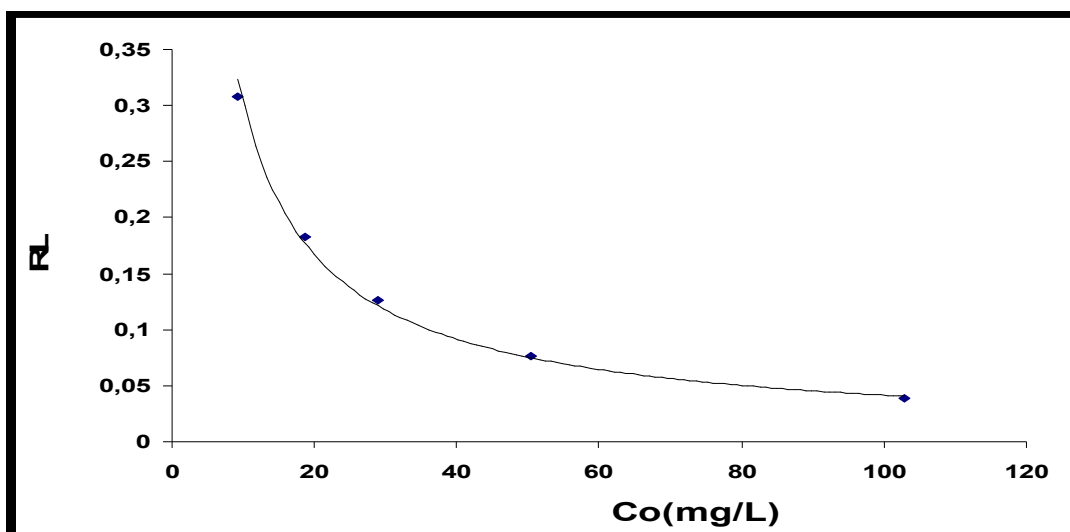


Figure 55. Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA

IV.1.7.3 L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme d'adsorption selon D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car cette isotherme (D-R) ne prend pas en considération l'homogénéité de la surface ou la constante de potentiel d'adsorption.

L'isotherme de D-R est montrée par la figure 56 ($\ln Q_e = f(\epsilon^2)$) et les constantes obtenues, les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA ainsi que l'énergie d'adsorption sont regroupées dans le tableau 21.

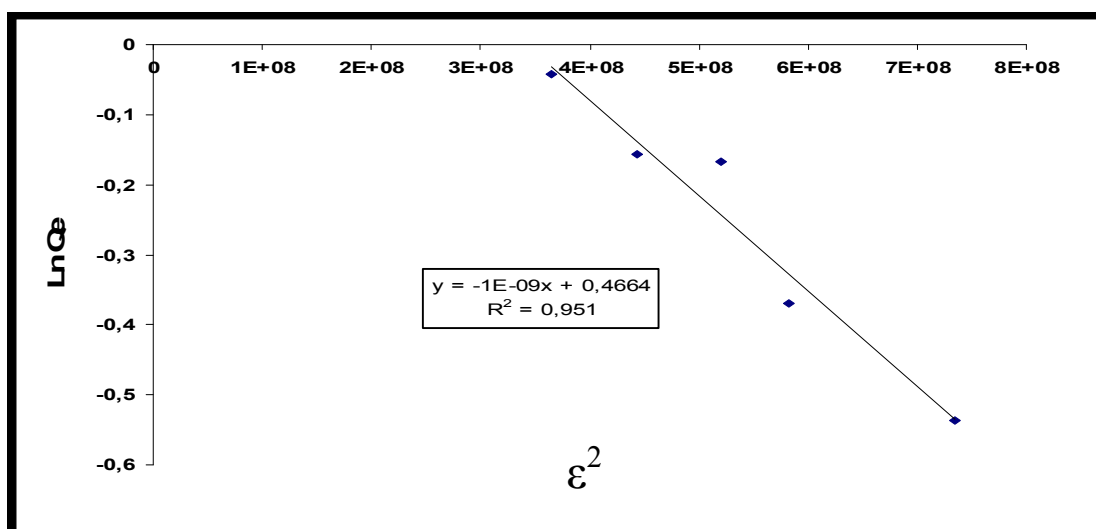


Figure 56. Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau NaA, température 293.15K; pH 10±0.5; R (S/L)=1/100.

Tableau 21. Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA

	R^2	K_F (mg/g)	n	
Isotherme de Freundlich	0.94	0.5	6.54	
Isotherme de Langmuir	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	
	0.9978	1	0.24	
Isotherme de D-R	R^2	Q_{max} (mg/g)	K (mole /L)	E_a (KJ/mole)
	0.951	1.6	-1×10^{-9}	22.36

D'après les valeurs des coefficients de corrélation des modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R) donnés dans le tableau 21, il ressort que le modèle de Langmuir est le plus convenable ($R^2 = 0.9978$). L'isotherme de Langmuir indique la capacité maximum d'adsorption $Q_0 = 1$ mg/g, qui est la même valeur de celle calculée expérimentalement. Le type d'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA est une adsorption chimique car la valeur de E_a est supérieure à 8 KJ/mole [175-176].

IV.1.8 Etude thermodynamique. Cas de la zéolithe NaA

Les paramètres thermodynamiques obtenus pour le processus de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA sont calculés en utilisant l'équation suivante :

$$\ln K_d = \Delta S_{ads}^\circ / R - \Delta H_{ads}^\circ / RT \dots \dots \dots (27)$$

- Kd : est le coefficient de distribution en (ml/g),
- ΔS_{ads}° : l'entropie standard ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$)
- ΔH_{ads}° : L'enthalpie standard ($KJ \text{ mol}^{-1}$)
- T: Température Absolue en Kelvins (K)
- R: constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}$)

Les températures étudiées sont 293.15, 323.15, 333.15, 343.15 K, une concentration en uranium de 100 mg/L. Les valeurs de ΔH_{ads}° et ΔS_{ads}° sont obtenus à partir de la courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (tableau 22).

Les énergies libres pour cette adsorption ΔG_{ads}° sont calculées en utilisant l'équation.

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T \Delta S_{ads}^\circ \dots \dots \dots (28)$$

Les valeurs de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} (fig. 57) sont reportées aussi dans le tableau 22. Les valeurs positives de ΔH°_{ads} pour l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA confirment que le processus est de nature endothermique. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la faisabilité du processus et sa spontanéité. L'expérience a été réalisée dans les conditions suivantes : Solution 100 mg/L en uranium ; R (S/L)=1/100, m= 0.25 g ; temps de contact =1 heure; pH 2 ± 0.5 ; température (293,15, 323,15, 333,15, 343,15 K).

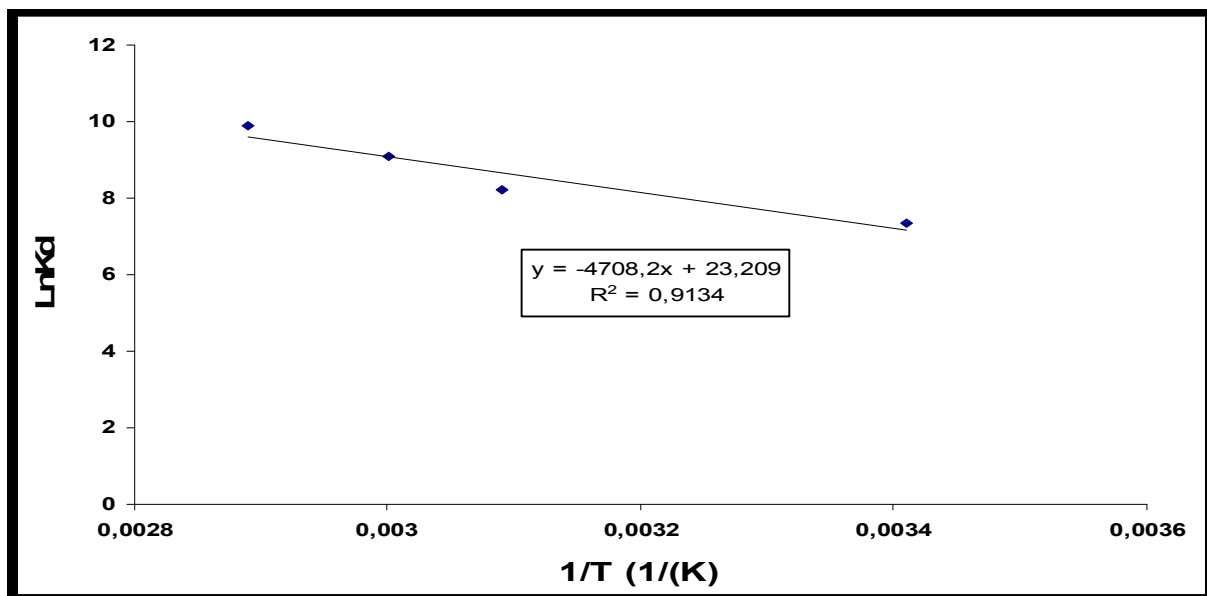


Figure 57. Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} pour la zéolithe NaA.

Les valeurs thermodynamiques pour l'adsorption d'uranium sur la zéolithe NaA sont données sur le tableau 22 pour la solution de 100 mg/L.

Tableau 22. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA

Co (mg/L)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)			
			293.15K	323.15K	333.15K	343.15K
100	39.14	192.95				
			-17.42	-23.18	-25.11	-27.04

La température favorise le phénomène d'adsorption, d'après la valeur de ΔH° positive, le processus ou la réaction de l'adsorption de l'ion uranyle sur NaA est endothermique. La valeur positive de ΔS° reflète l'affinité de l'adsorbant en vers l'uranium. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption, et la réaction est très spontanée à des températures élevées.

IV.1.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaA

Afin d'examiner et contrôler le mécanisme de réaction d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA, plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, diffusion intra particule).

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe NaA a été étudiée à la température ambiante et à pH 2 ± 0.5 . Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 58. La cinétique d'adsorption de l'Uranium est constituée de deux phases, Après 60 mn d'agitation, l'Uranium adsorbé atteint une valeur maximale, cette valeur est choisie comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

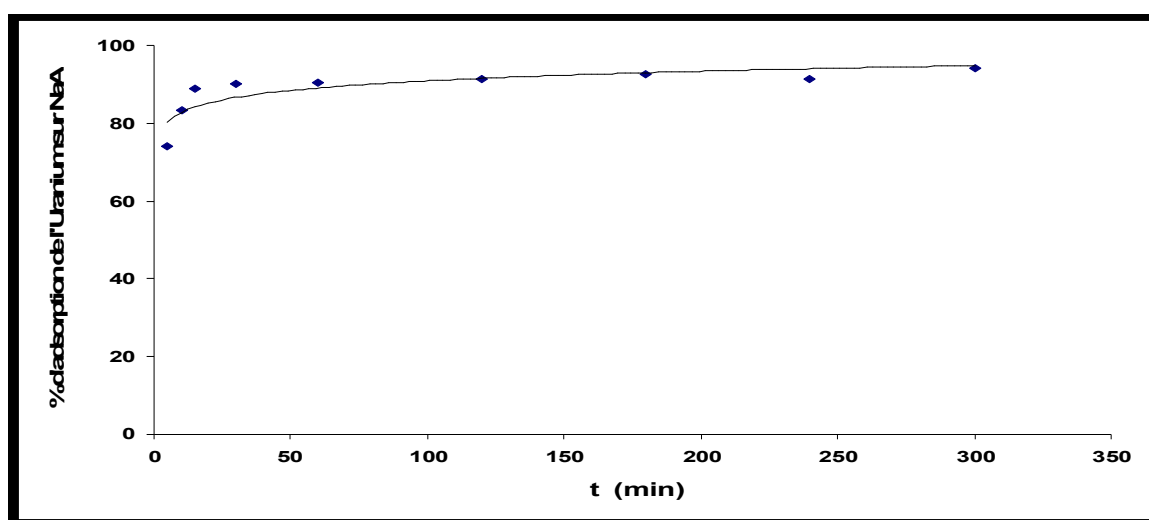


Figure 58. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA : concentration initiale : 100 mg/L ; pH 2 ± 0.5 ; température 293.15K ; $R(S/L)=1/100$, $m=0.25g$.

IV.1.9.1 Modèle 1 : Pseudo-premier Ordre

L'analyse de la cinétique d'adsorption est donnée par l'équation de pseudo-premier ordre (9). Le résultat est présenté par la figure 59 où K_{1ads} (constante de vitesse de pseudo-premier ordre) et Q_e (quantité d'adsorption à l'équilibre) sont tirés.

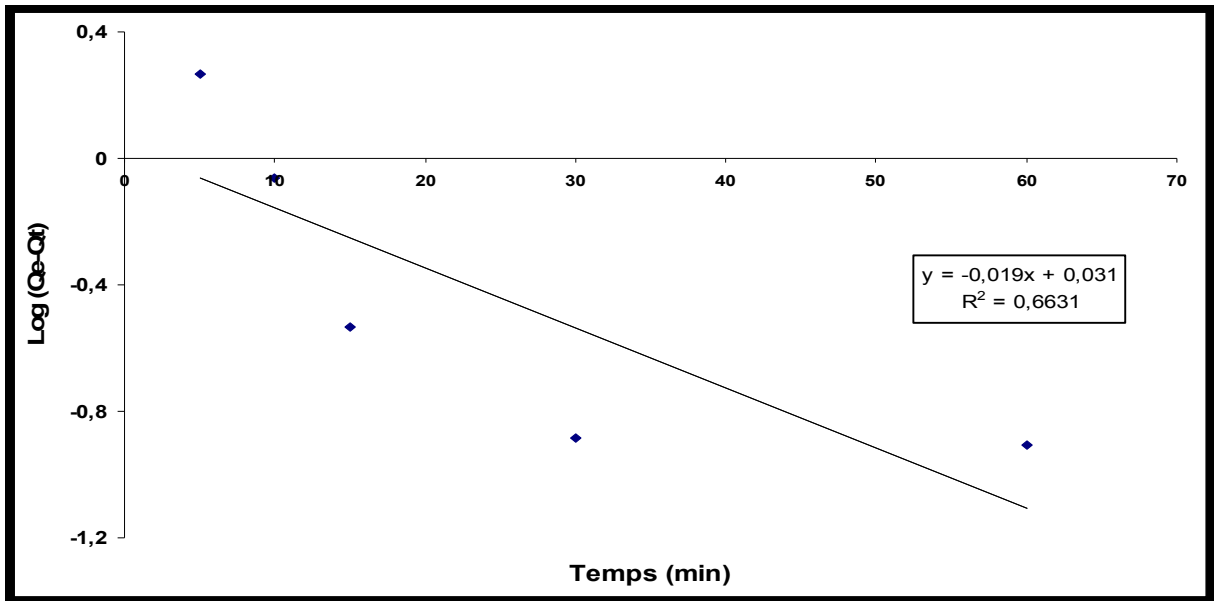


Figure 59. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaA, K_{1ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

IV.1.9.2 Pseudo-deuxième ordre :

L'analyse de la cinétique d'adsorption est donnée par l'équation de pseudo-deuxième ordre. Le résultat est présenté par la figure 60 où K_{2ads} est la constante de vitesse de l'adsorption de pseudo-deuxième ordre.

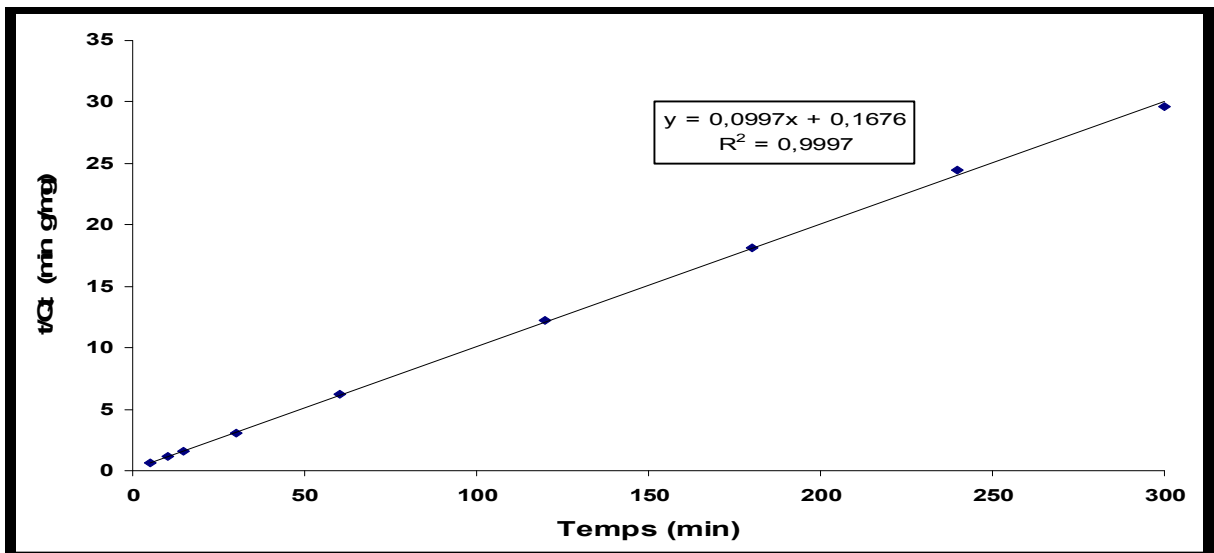


Figure 60. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

D'après la faible valeur de k_{2ads} (0.0585 g/mg.min), il ressort que la vitesse d'adsorption de l'uranium est rapide comme le montre le tableau 23.

Tableau 23. Constantes de Pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre et les valeurs de R^2 pour le matériau NaA

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre			
Qe (mg/g)	K_{1ads} (min^{-1})	R^2	Qe (mg/g)	K_{2ads} (g/ mg.min)	h (mg/g.min)	R^2
1.073	0.0437	0.6631	10.03	0.0585	5.865	0.997

h : représente la vitesse d'adsorption initiale en mg/g.min.

IV.1.9.3 Diffusion intra particule

Le modèle de diffusion intra particule est caractérisé par une relation linéaire entre la quantité adsorbée Q_t et le temps t . La constante de vitesse de diffusion intra particule est déterminée par l'exploitation de la figure 61.

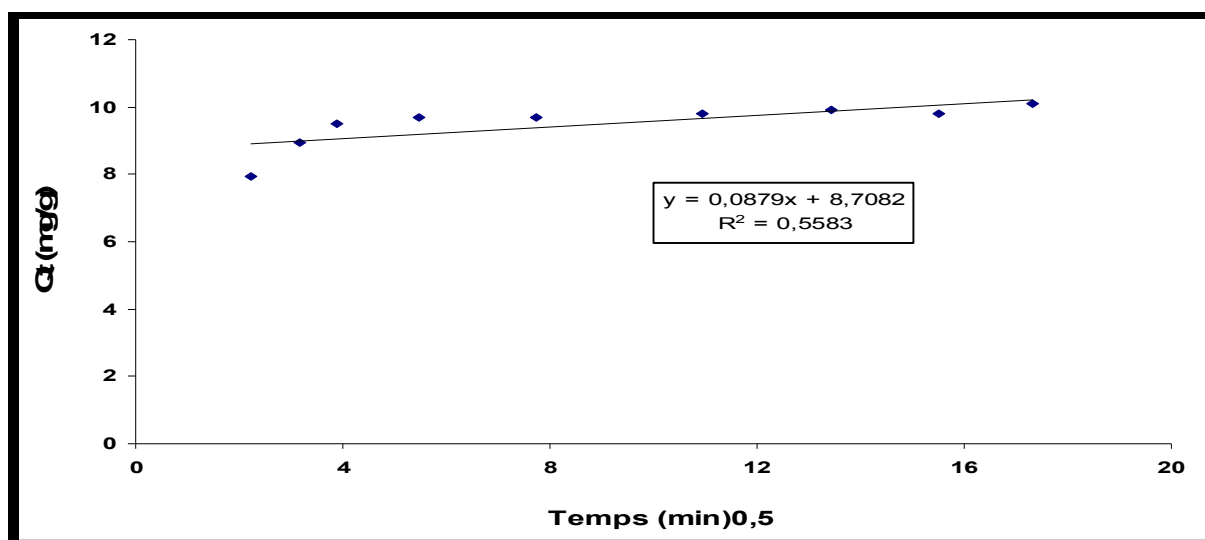


Figure 61. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule.

Il est à observer que cette droite ne passe pas par l'origine, ceci s'explique par le fait que le processus est très complexe où $K_p = 0.0879$ ($mg/(g \text{ min}^{0.5})$).

Afin de connaître la cinétique d'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaA, nous avons comparé les trois modèles utilisés. D'après les valeurs du coefficient de corrélation R^2 de chaque type, le modèle le plus adéquat est celui du pseudo-deuxième ordre ($R^2=0.997$).

IV.1.10 Etude des paramètres de cinétique de l'échange

Il est admis que le transfert de matière au sein de la solution liquide dans la masse d'adsorbant passe par trois étapes intervenant chacune dans l'expression de la vitesse globale de réaction d'échange :

- 1- le transfert de matière externe ou diffusion extra-granulaire, étape qui implique le transfert de l'ion de la solution à la surface du grain d'adsorbants,
- 2- le transfert de matière interne ou diffusion intra-granulaire, impliquant la pénétration des ions dans le système poreux du support solide ;
- 3- la réaction d'échange au contact des sites actifs.

A partir des modèles mathématiques de diffusion basés sur la loi de Fick, nous avons proposé de déterminer pour chaque adsorbant les différents paramètres liés à la cinétique du transfert de l'ion uranyle au cours d'une opération d'échange.

IV.1.10.1 Détermination du coefficient de diffusion intra granulaire :

- **Coefficient de diffusion aux temps courts :**

La figure 62 représente les concentrations de l'uranium fixées sur la zéolithe par celles à l'équilibre (C_{UO_2} , / $C_{UO_2(eq)}$) en fonction de la racine carrée du temps. Nous avons utilisé l'équation applicable pour déterminer les coefficients de diffusion pour les temps courts décrite au chapitre précédant où M_t/M_∞ est égale à $C_{UO_2}/C_{UO_2(eq)}$.

La pente à l'origine (partie linéaire initiale de la courbe) nous permettra de déterminer le coefficient de diffusion aux temps courts.

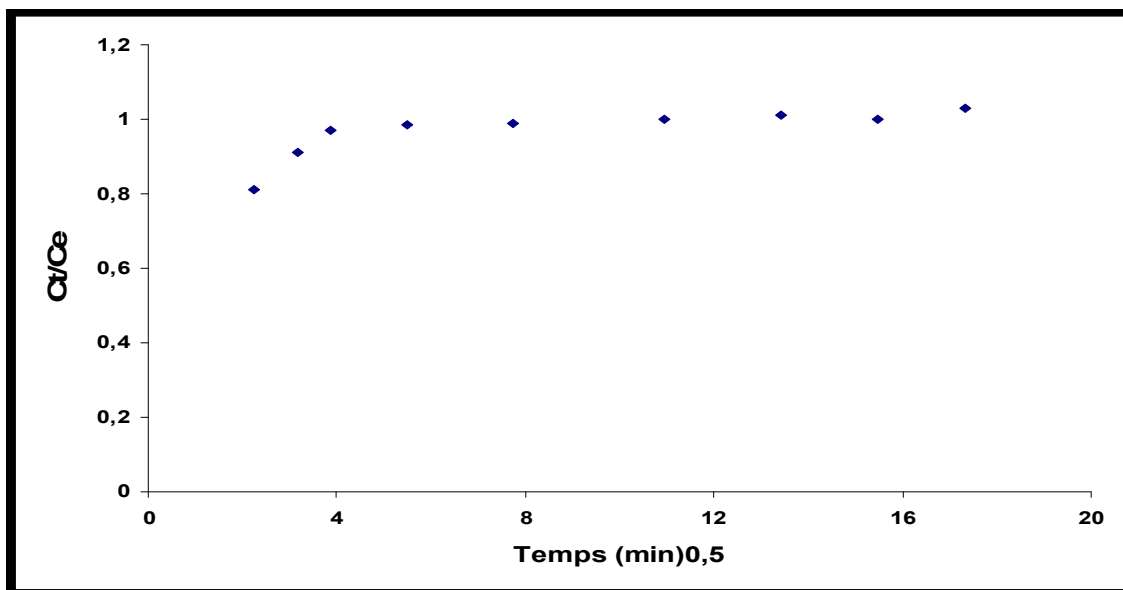


Figure 62. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaA aux temps courts.

- **Coefficient de diffusion aux temps longs :**

De même, nous avons utilisé l'équation applicable pour déterminer les coefficients de diffusion pour les temps longs décrite au chapitre précédent. Le résultat est présenté par la figure 63.

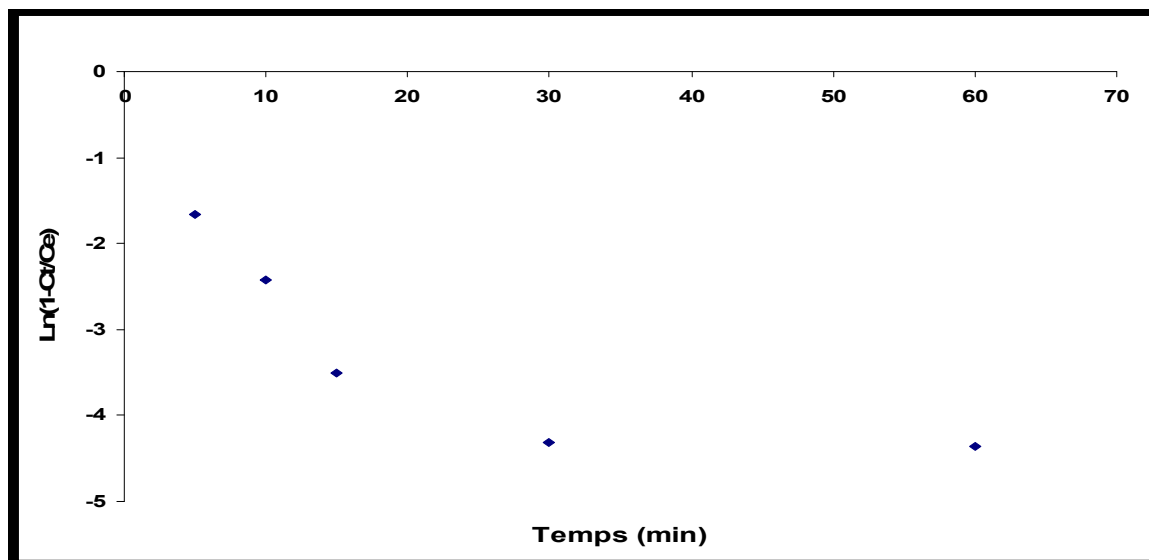


Figure 63. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaA aux temps longs

Les coefficients de diffusion aux temps courts (D_i) et aux temps longs (D_f) sont donnés dans le tableau 24.

**Tableau 24. Coefficients de diffusion aux temps courts (D_i) et aux temps longs (D_f).
Cas de la zéolithe NaA .**

Matériau	Coefficient de diffusion aux temps courts (D_i) / m^2/s	Coefficient de diffusion aux temps longs (D_f) / m^2/s
NaA	$1,36 \times 10^{-12}$	$0,034 \times 10^{-12}$

- **Validation du modèle de Fick aux temps courts et longs :**

Pour vérifier la validité de l'approximation effectuée aux temps courts qui découle des lois de Fick, une comparaison des courbes expérimentales et celles théoriques a été effectuée.

Les courbes théoriques sont tracées en remplaçant les coefficients de diffusion D_i/r_0^2 ainsi que D_f/r_0^2 expérimentaux dans l'équation principale (20). Les figures 64 et 65 présentent les comparaisons d'expérimentales et théoriques permettant de vérifier la loi de Fick.

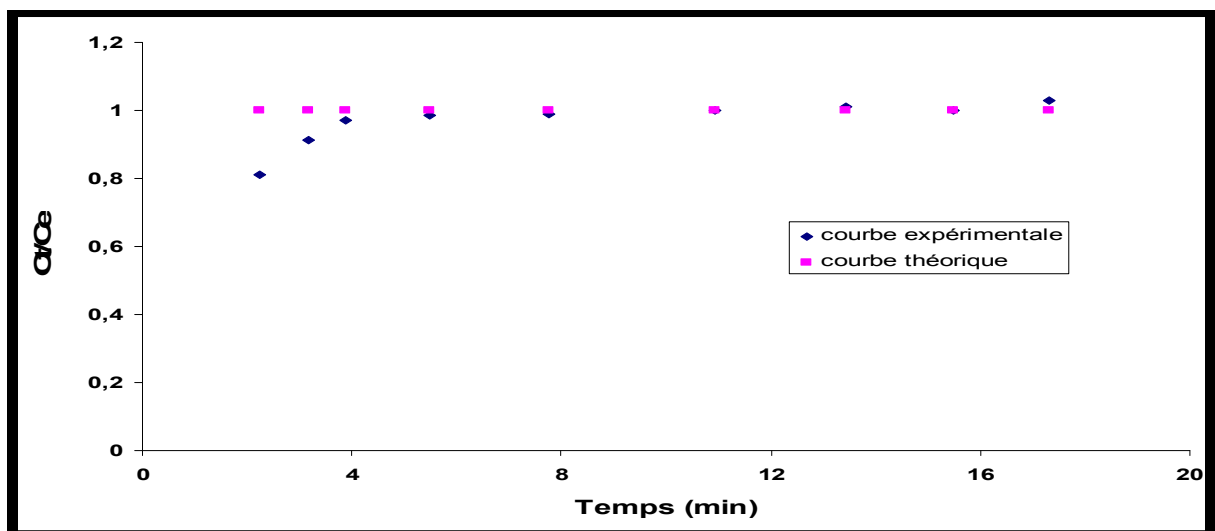


Figure 64. Comparaison des courbes expérimentales et théoriques aux temps courts pour la zéolithe NaA.

Nous remarquons que les courbes expérimentales et théoriques sont presque superposables aux temps courts, ce qui indique que la validité de l'approximation de la loi de Fick est vérifiée.

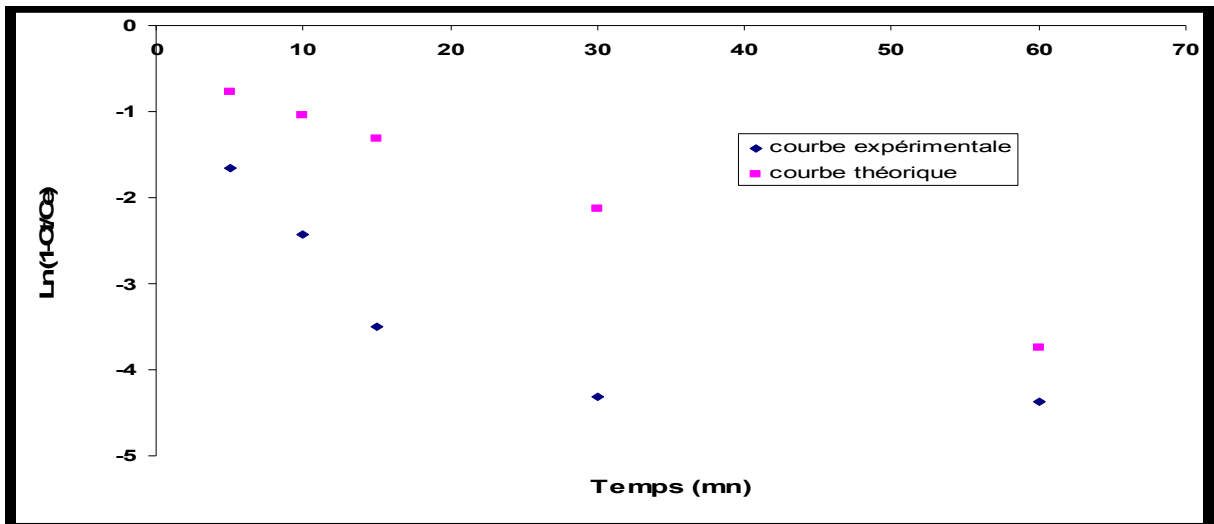


Figure 65. Comparaison des courbes théoriques et expérimentales aux temps longs pour la zéolithe NaA.

Nous remarquons que les courbes expérimentales et théoriques aux temps longs ne sont pas superposables. Ce qui indique que la loi de Fick n'est pas valide dans ces conditions.

IV.1.11 Caractérisation du matériau NaA' après traitement à pH 2.

Nous avons analysé le matériau NaA' après adsorption de l'ion uranyle par DRX. Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux NaA et NaA' avant et après traitement sont montrés par la figure 66.

Diagrammes comparatifs entre les zéolites A et A'

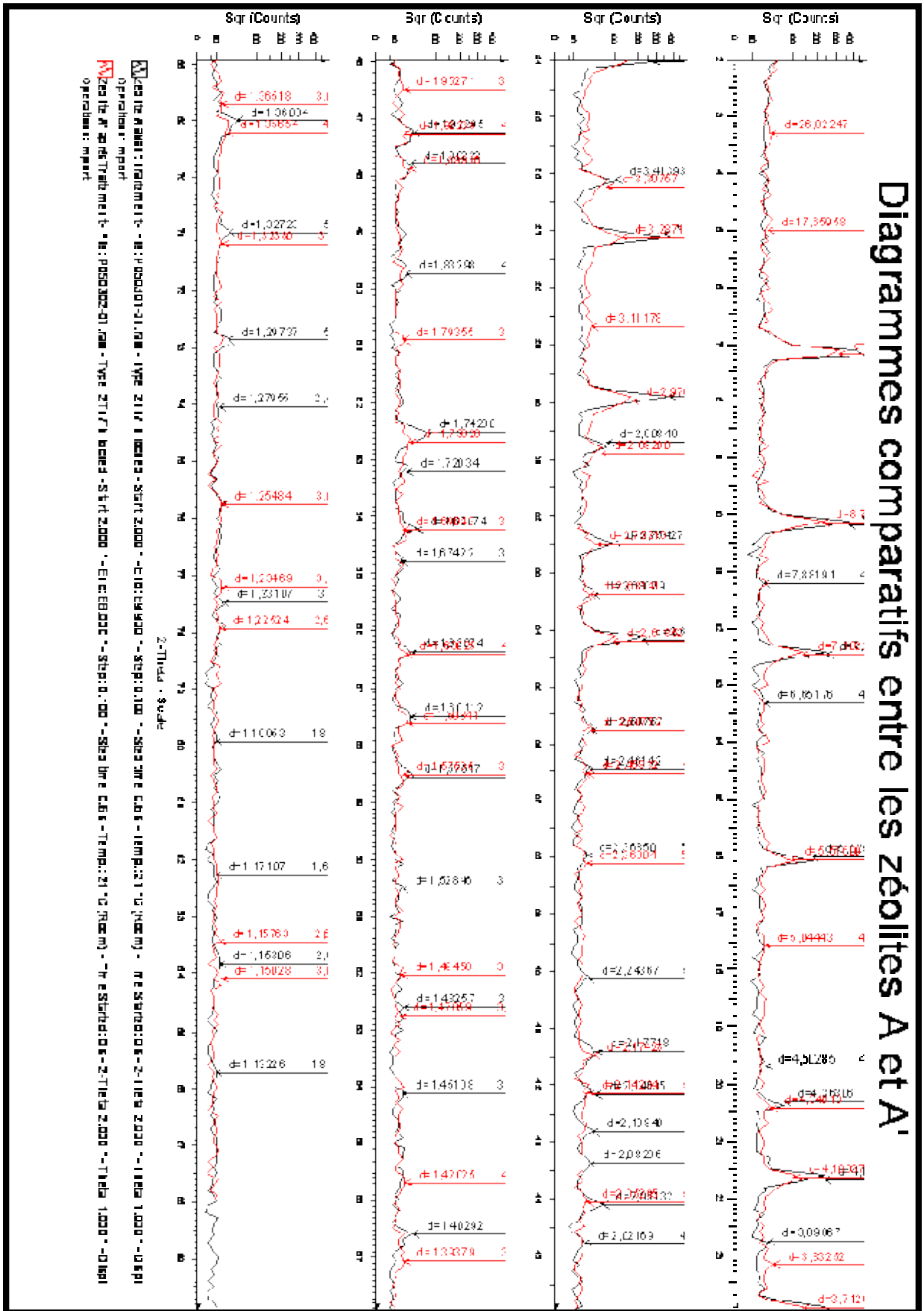


Figure 66. Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré NaA avant et après traitement.

D'après ces résultats, le matériau n'a subi aucun changement de structure à pH 2. L'intensité de quelques plans de cristallisation a été diminuée. Cela est dû probablement à l'introduction de l'ion uranyle dans la charpente de la zéolithe.

En plus, l'analyse par fluorescence X du même échantillon a montré que le pourcentage de l'uranium fixé est de 0.17 % mass. et celui du sodium 10.64 % mass.. Celui ci était de 17.8 % mass avant échange, ce qui montre qu'il y a eu bien un échange ionique.

IV.2 La zéolithe NaX : Etude paramétrique

IV.2.1 Effet de la variation de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaX

L'adsorption de l'Uranium (VI) sur la zéolithe NaX a été étudiée à la température ambiante $20 \pm 2^\circ\text{C}$, en faisant varier la concentration de 10 à 100 mg/L, sous les conditions opératoires suivantes : Rapport (S/L) 1/100 g/ml, temps de contact 5 heures, vitesse d'agitation = 350 tr/min, pH de la solution de nitrate d'uranyle est 2.

Les résultats de l'effet de la concentration de l'Uranium sur la zéolithe NaX sont illustrés sur la figure 67.

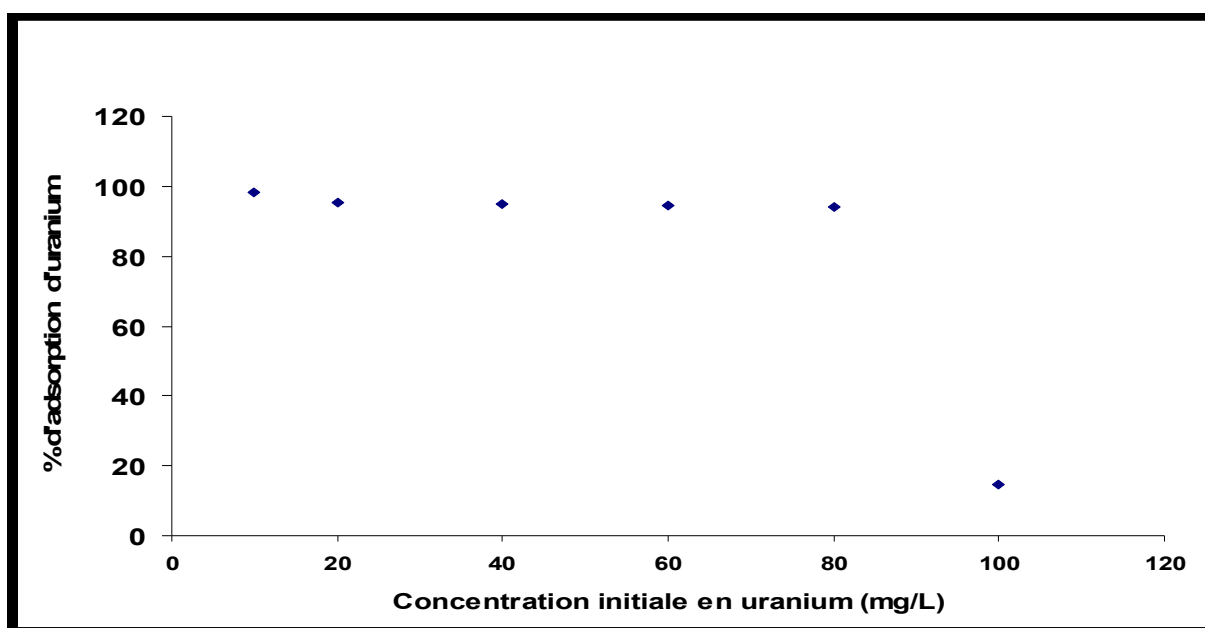


Figure 67. Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaX: température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; pH 2 ± 0.5 ; temps de contact 5 heures ; 0.25 g de zéolithe X.

Le pourcentage de l'uranium adsorbé diminue avec l'augmentation de la concentration de l'uranium dans la solution aqueuse. Dans les solutions de concentration variant de 10 à 80 mg/L la mobilité de l'ion uranyle (UO_2^{+2}) est grande. Pour cette raison, l'interaction de cet ion

avec l'adsorbant augmente [177]. Les ions uranyles UO_2^{+2} sont fortement adsorbés par le matériau élaboré dans cette gamme de concentration et à $\text{pH}=2$. Mais pour une solution à 100 mg/L, on constate que la quantité d'uranium adsorbée diminue pour atteindre une valeur de 20%.

La concentration de 100 mg/L est utilisée pour toute l'étude car les effluents à traiter sont de cet ordre.

IV. 2.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium

L'adsorption de l'uranium par la zéolithe est un phénomène très complexe qui dépend de l'élément à extraire et la structure du matériau. Le facteur le plus important qui contrôle le processus d'adsorption est le pH de la solution aqueuse, ce dernier définit les différents produits d'hydrolyse de l'uranium [178]. Généralement, la liaison qui se forme entre le matériau zéolithique et l'ion uranyle peut être le résultat de certains processus d'adsorption comme l'adsorption par l'échange d'ion, l'adsorption ou la précipitation sur la surface [179-180]. L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaX a été réalisée en variant le pH de la solution de 0.5 à 11 à 20 ± 0.5 . La zéolithe NaX se dissout à $\text{pH} \leq 1.5$. Le pH de la phase aqueuse semble être un facteur de contrôle dans l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré.

A pH inférieur à 3 l'espèce le plus dominant est les ions UO_2^{+2} dans la solution [181-182], tandis que les autres espèces d'hydrolyse sont présentes mais en très faibles concentrations.

L'ion uranyle UO_2^{+2} dans la solution aqueuse est un ion très complexe sous cette forme $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$, il présente une structure hexagonal bipyramidal avec l'atome d'uranium dans le centre. Les ions uranyles sont incorporés dans la structure de la zéolithe à travers les micropores (canaux) en occupant les sites de la charpente, à côté des ions uranyles, d'autres produits d'hydrolyse exemple $\text{UO}_2(\text{OH})^{+1}$ sont aussi présent dans la solution à pH inférieur à 3 et peuvent être échangés avec le sodium ou adsorbé à la surface des sites.

Le pourcentage d'adsorption est au maximum à pH 2,5, l'adsorption est favorisée dans cette zone. Lorsque le pH est supérieur à 3, l'hydrolyse de l'ion uranyle est intense et différents produits ou espèces sont formés comme $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4]^{+2}$, en général les espèces sont de type $[(\text{UO}_2)_x(\text{OH})_y]^{(2x-y)+}$ [182] d'où le faible pourcentage d'adsorption. D'après ce cas, le processus peut être l'échange d'ion ou l'adsorption. Le pourcentage de l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe Faujasite X atteint les 94 % à pH 2,5.

Les résultats sont illustrés dans la figure 68.

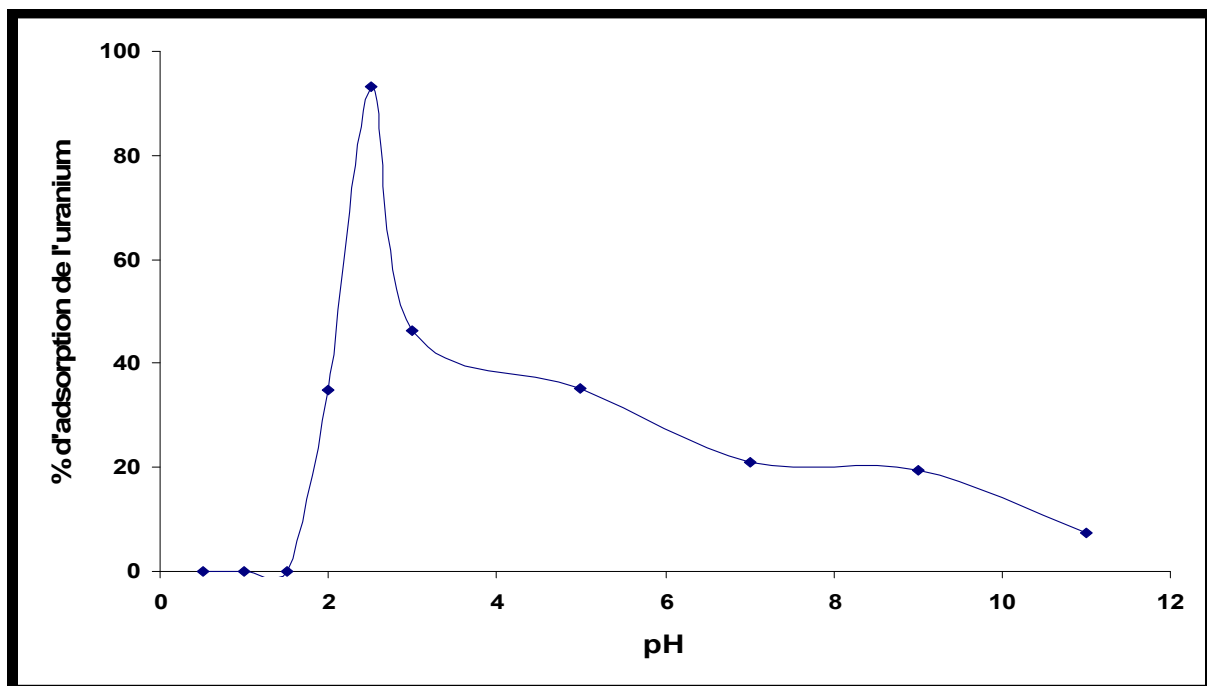


Figure 68. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaX: concentration initiale 100 mg/L ; Température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; temps de contact 5 h; $R(S/L)= 1/100$; 0.25 g de zéolithe X.

IV.2.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe NaX a été étudiée à la température ambiante et à $\text{pH} = 2,5 \pm 0,5$. Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 69. La cinétique d'adsorption de l'Uranium est constituée de deux phases, Après 60 mn de réaction, l'Uranium adsorbé atteint une valeur maximale, cette valeur est choisie comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

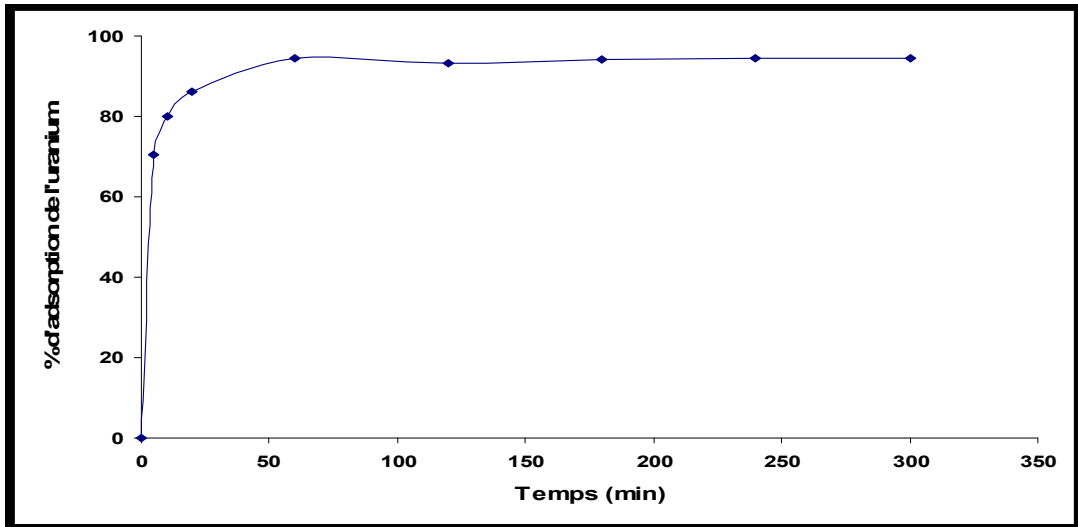


Figure 69. Effet du temps de contact de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX. concentration initiale 100 mg/L; pH 2,5±0.5 ; température 293.15K ; R(S/L) 1/100 ; m=0.25g.

IV.2.4 Effet du Rapport S/L sur l'adsorption de l'uranium

Les expériences en batch utilisant différents rapports S/L ont été réalisées afin de voir l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption de l'uranium. Ces dernières ont été réalisées à une température ambiante, un pH de 2,5 et un temps de contact d'une heure. L'effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI) sur le matériau NaX est montré par la figure 70. Le maximum d'adsorption de l'uranium par le matériau NaX à partir d'une solution de 100 mg/L en U(VI) est atteint pour un rapport solide /liquide égale à 1/100 ou 1/200.

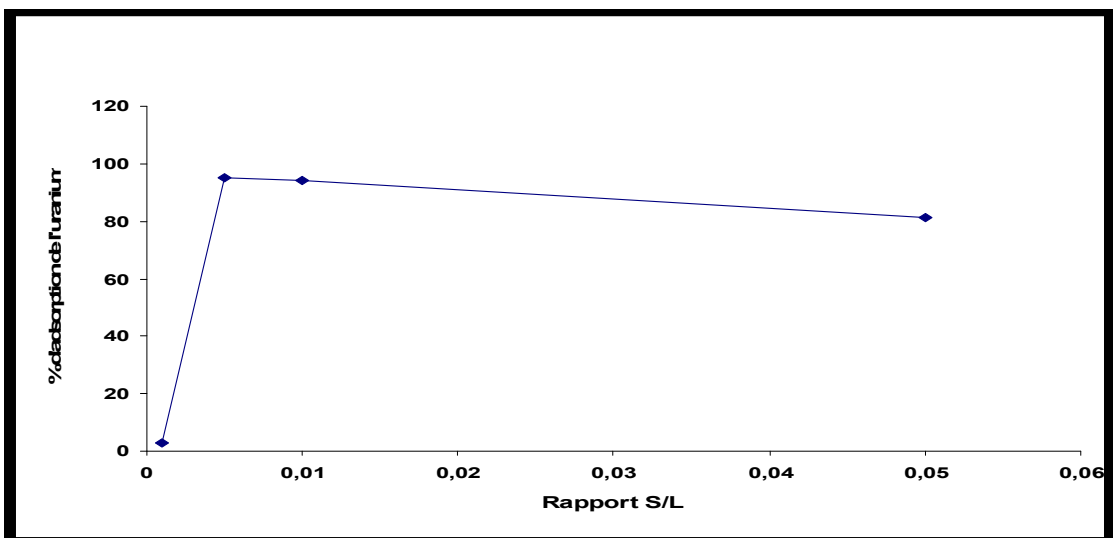


Figure 70. Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI) sur le matériau NaX. pH 2,5±0.5; temps de contact 1heure ; température ambiante.

IV.2.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium

Afin de voir l'influence de la température de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX, des expériences ont été réalisées en variant la température de 293.15 à 345.15 K. Cet effet de la température est montré par la figure 71. Nous constatons que l'augmentation de la température défavorise le phénomène d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX. Ceci indique que le processus de l'adsorption de l'uranium est de nature exothermique mêmes travaux trouvés par la littérature [183].

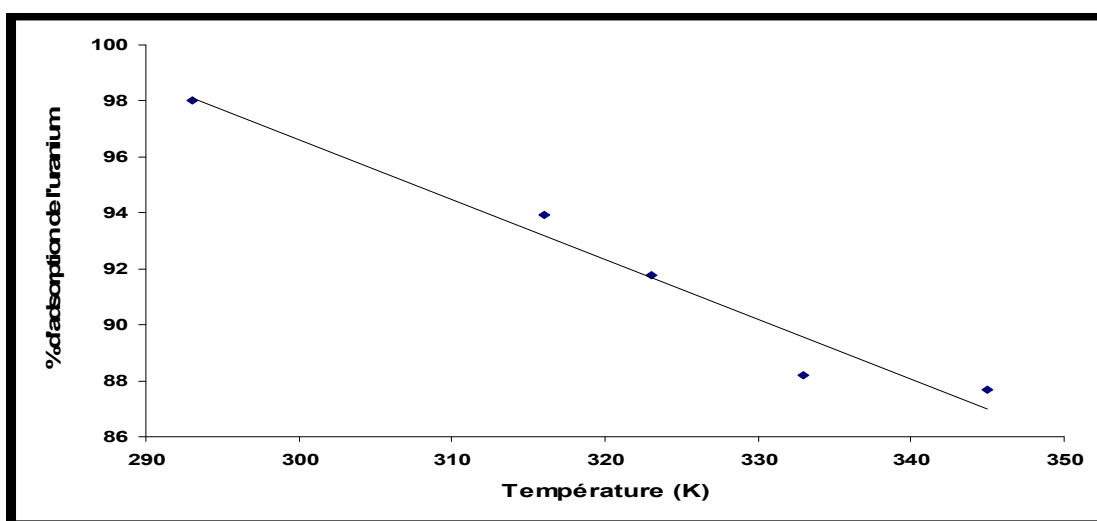


Figure 71. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX. Concentration initiale de l'uranium 100 mg/L; pH 2,5±0.5 ; T = 293.15-345.15 K ; R (S/L) 1/100.

IV.2.6 Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'uranium

L'effet de la concentration initiale de l'uranium sur le matériau NaX a été étudié en fixant la masse du matériau 0.25 g à la température ambiante et en fixant le pH de la solution et en variant la concentration de 10 à 100 mg/L. Le pourcentage d'adsorption diminue en augmentant la concentration de l'ion uranyle. La capacité d'adsorption croît avec l'augmentation de la concentration initiale en uranium jusqu'à une concentration de 80 mg/L après elle décroît pour une concentration de 100 mg/L (fig.72). La capacité d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX est de l'ordre de 8 mg/g.

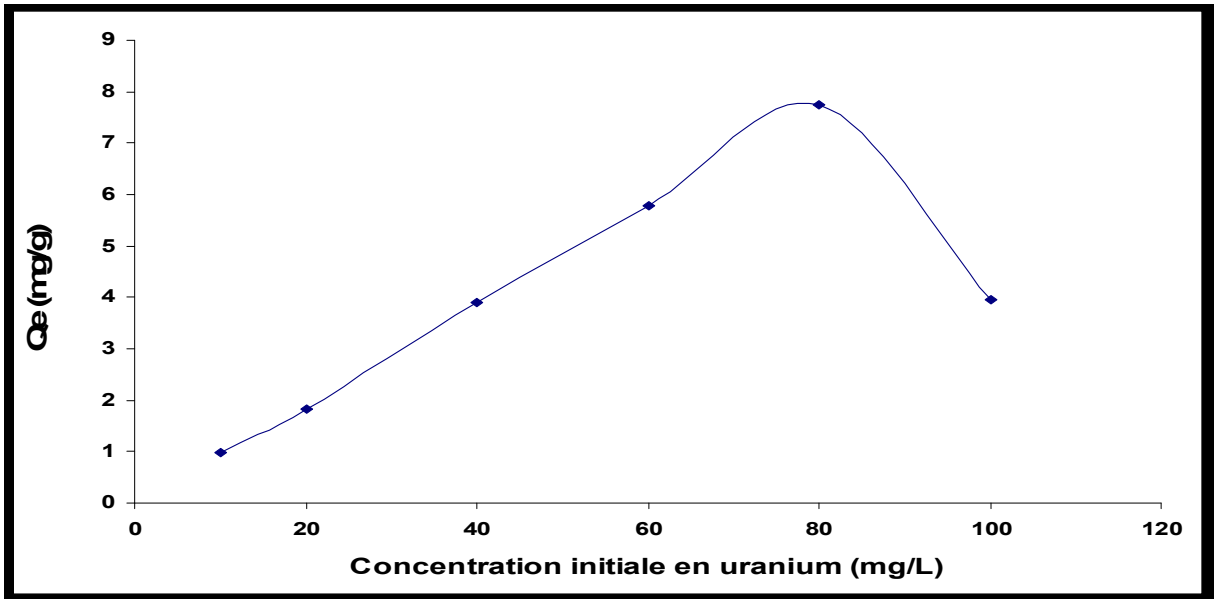


Figure 72. Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle sur le matériau NaX. (température ambiante, $pH\ 2\pm 0.5$; $R(S/L)\ 1/100$.)

IV.2.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaX

IV.2.7.1 L'isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau NaX est montrée par la figure 73.

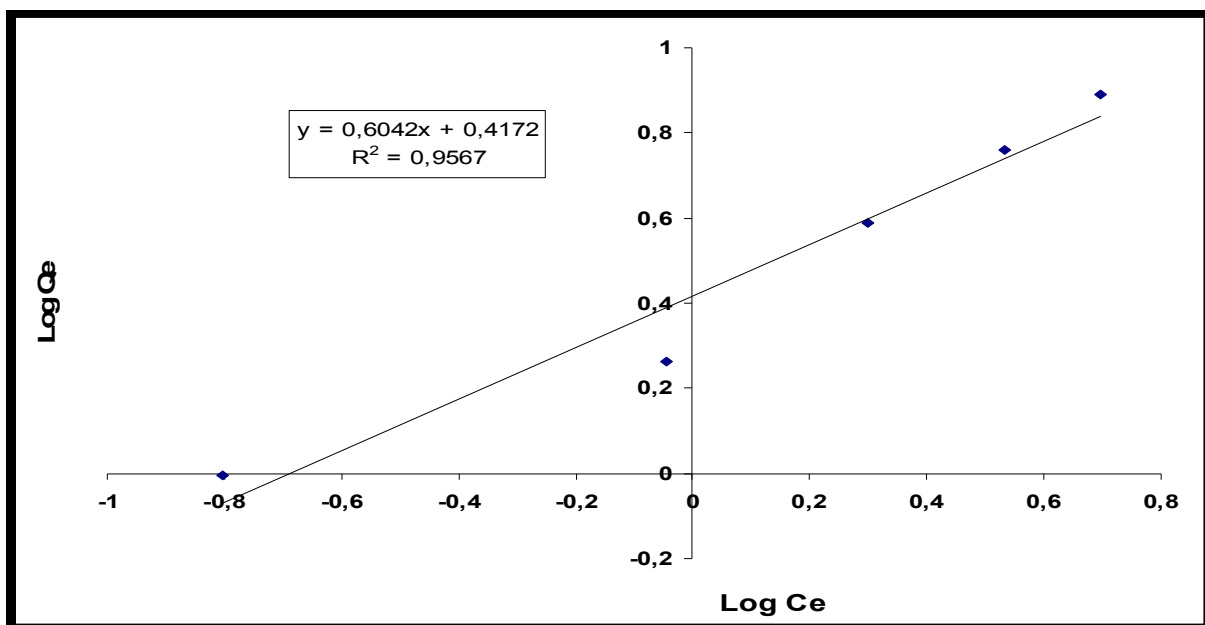


Figure 73. Isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau NaX. Température 293.15K; pH 2±0.5 ; R (S/L) 1/100.

A partir des valeurs expérimentales de C_e et Q_e , nous avons calculé au moyen de la régression linéaire les constantes caractéristiques K_F et $1/n$ (tableau 25).

Tableau 25. Constantes d'isotherme de Freundlich sur le matériau NaX.

Matériau	pH	R^2	K_F (mg/g)	n
NaX	2	0.9567	2.61	1.655

Où K_F est la constante de Freundlich qui indique la capacité d'adsorption (mg/g) et n l'intensité ou l'affinité d'adsorption. Nous remarquons que la valeur de n est supérieure à un, cela signifie qu'il y a une interaction entre le matériau NaX et l'ion adsorbé UO_2^{+2} . La zéolithe montre une grande tendance pour l'adsorption, les forces d'attraction entre l'ion métallique comme les forces de Van der Waals augmentent plus rapidement que les forces de répulsion, l'ion uranyle manifeste une grande tendance pour se lier sur les sites du matériau [181,184].

IV.2.7.2 L'isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaX est montrée par la figure 74.

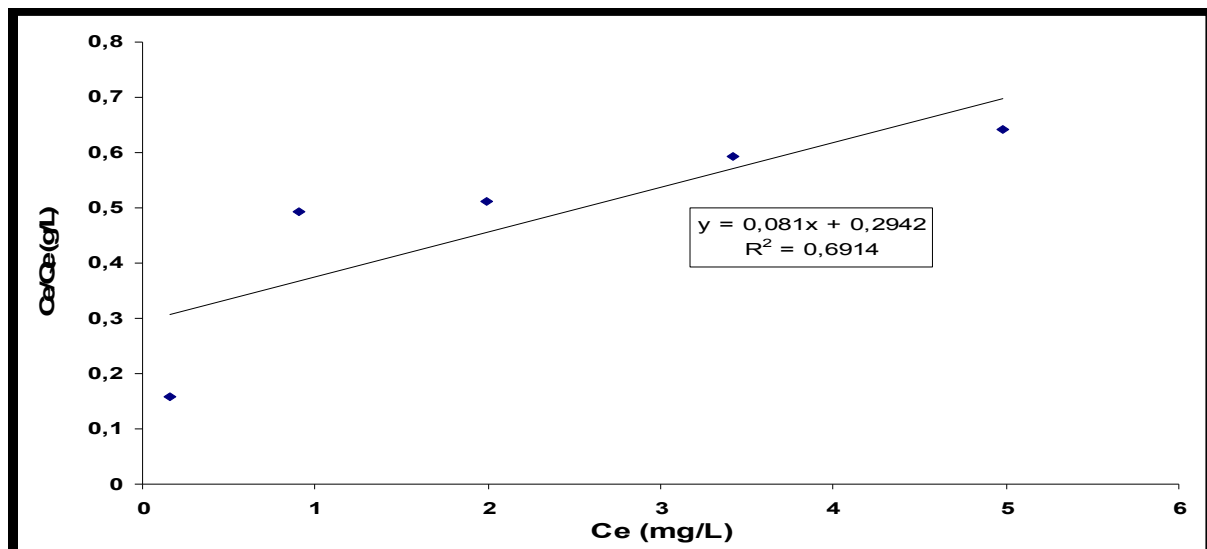


Figure 74. Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaX. Température 293.15K ; pH 2±0.5; R(S/L) 1/100.

Les constantes caractéristiques Q_0 (capacité maximale) et K_L (constante d'équilibre) de l'isotherme sont regroupées dans le tableau 26.

Tableau 26. Constantes d'isotherme de Langmuir sur le matériau NaX.

Matériau	pH	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)
NaX	2	0.6914	12.34	0.275

Les paramètres de Langmuir peuvent être utilisés pour calculer R_L , ce dernier représente l'affinité entre l'adsorbant (matériau) et l'adsorbat (l'ion uranyle). Les valeurs de R_L de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaX sont montrées dans la figure 75. Cette dernière montre que l'adsorption de l'uranium est plus favorable aux concentrations élevées qu'aux concentrations faibles. Les valeurs de R_L sont entre 0 et 1, cela suggère que l'adsorption est favorable.

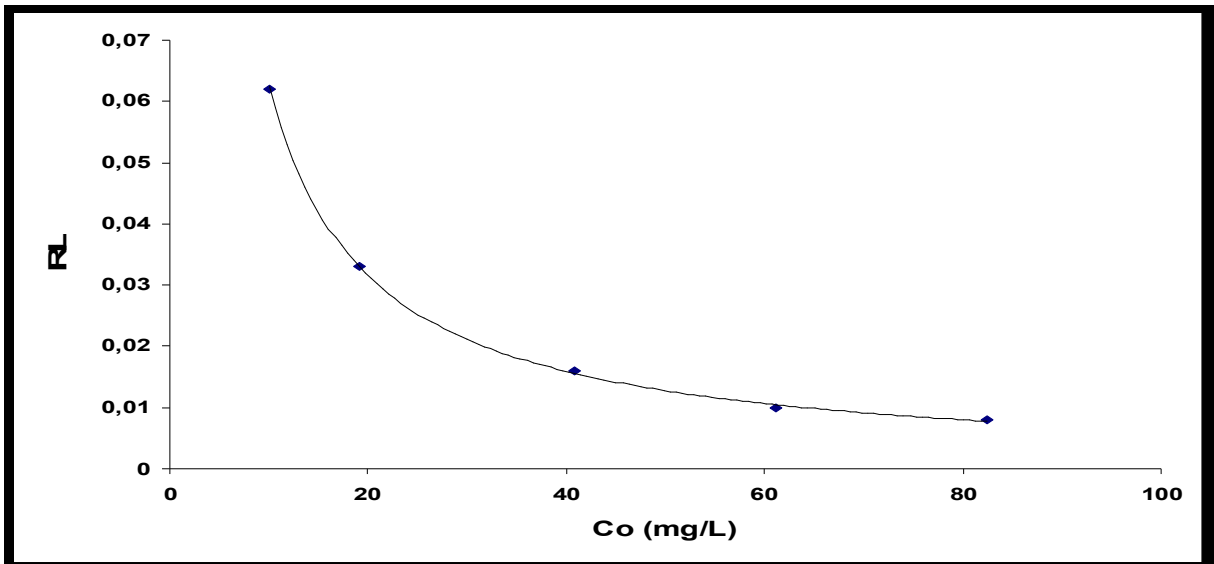


Figure 75. Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX

IV.2.7.3 L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau NaX est montrée par la figure 76.

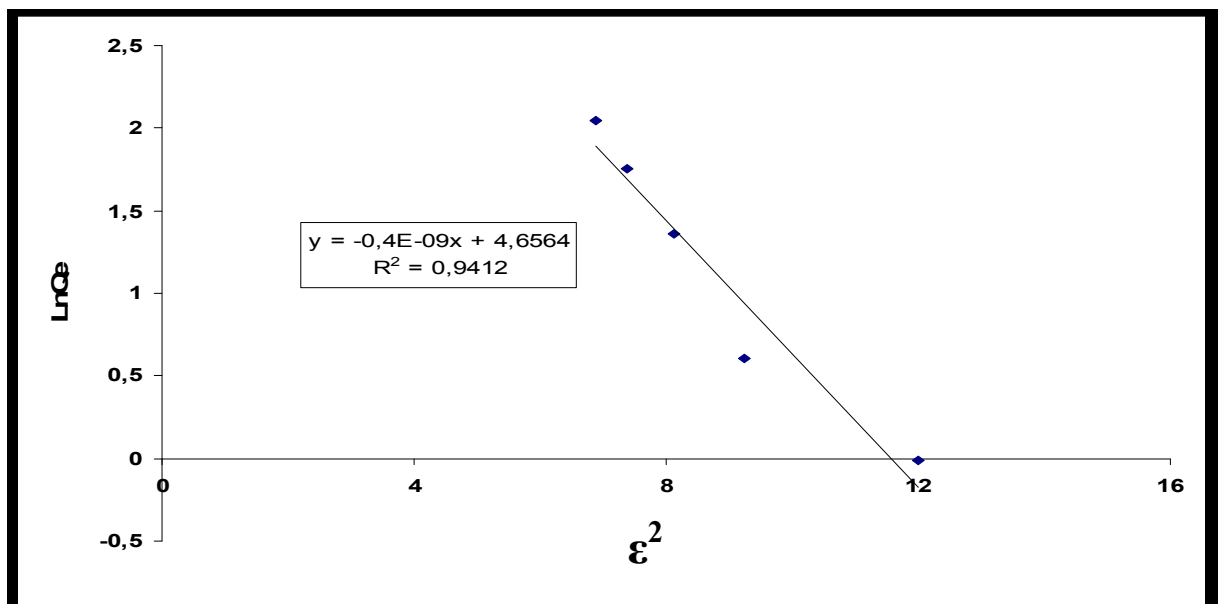


Figure 76. Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau NaX. Température 293.15K ; pH 2 ± 0.5 ; R (S/L) 1/100.

Les constantes caractéristiques du modèle de D-R sont représentées dans le tableau 27. D'après la valeur de E_a , le type de l'adsorption est une réaction d'échange d'ion, car cette énergie d'adsorption est supérieure à 8 KJ/mole.

Tableau 27. Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaX

Type d'isotherme	R^2	K_F (mg/g)	n	
Isotherme de Freundlich	0.9567	2.61	1.655	
Isotherme de Langmuir	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	
	0.6914	12,34	0.275	
Isotherme de D-R	R^2	Q_{max} (mg/g)	K (mole /l)	E_a (KJ/mole)
	0.9412	105,38	-4×10^{-9}	11.18

Le type d'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaX est une adsorption chimique. D'après les valeurs des coefficients de corrélation des modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R), le modèle de Freundlich est le plus convenable ($R^2 = 0.9567$).

IV.2.8 Etude thermodynamique. Cas de la zéolithe NaX

Les paramètres thermodynamiques dans le cas de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX ont été aussi déterminés. La figure 77 et le tableau 28 regroupent ces paramètres.

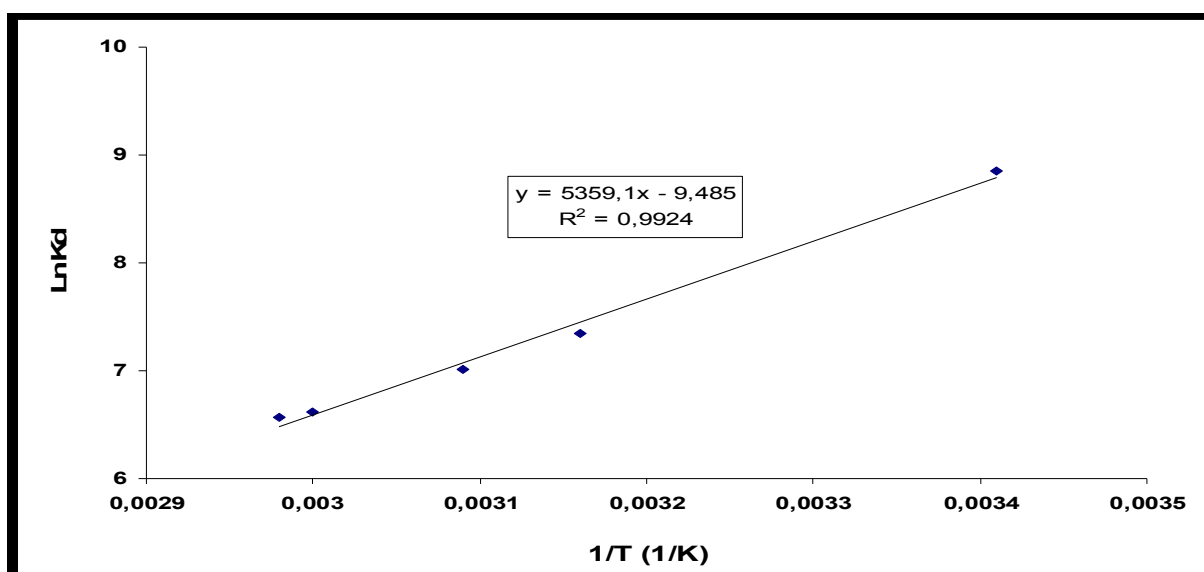


Figure 77. Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads}

Tableau 28. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaX. Solution à 100 mg/L

Co (mg/L)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)				
			293.15K	316.15K	323.15K	333.15K	343.15
100	-44.55	-78.85	293.15K	316.15K	323.15K	333.15K	343.15
			-21.44	-19.63	-19.08	-18.24	-17.35

La valeur négative obtenue de ΔH° montre que le processus ou la réaction de l'adsorption de l'ion uranyle sur NaX est exothermique. Les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption. La réaction est très spontanée dans les températures faibles. La valeur négative de ΔS° dans ce processus montre que l'adsorption de l'ion uranyle est stable sur la surface du solide.

Ces résultats montrent que la zéolithe NaX peut effectivement être utilisée pour la séparation de l'uranium à partir de solutions acides.

IV.2.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaX

Afin d'examiner et contrôler le mécanisme de réaction d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX, trois modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et diffusion intra particule).

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe NaX a été étudiée à la température ambiante, un pH 2,5±0.5, une concentration initiale 100 mg/L et un Rapport (solide /liquide 1/100).

Les constantes de vitesses de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et de diffusion intra particule de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX sont déterminées à l'aide des figures 78 à 79.

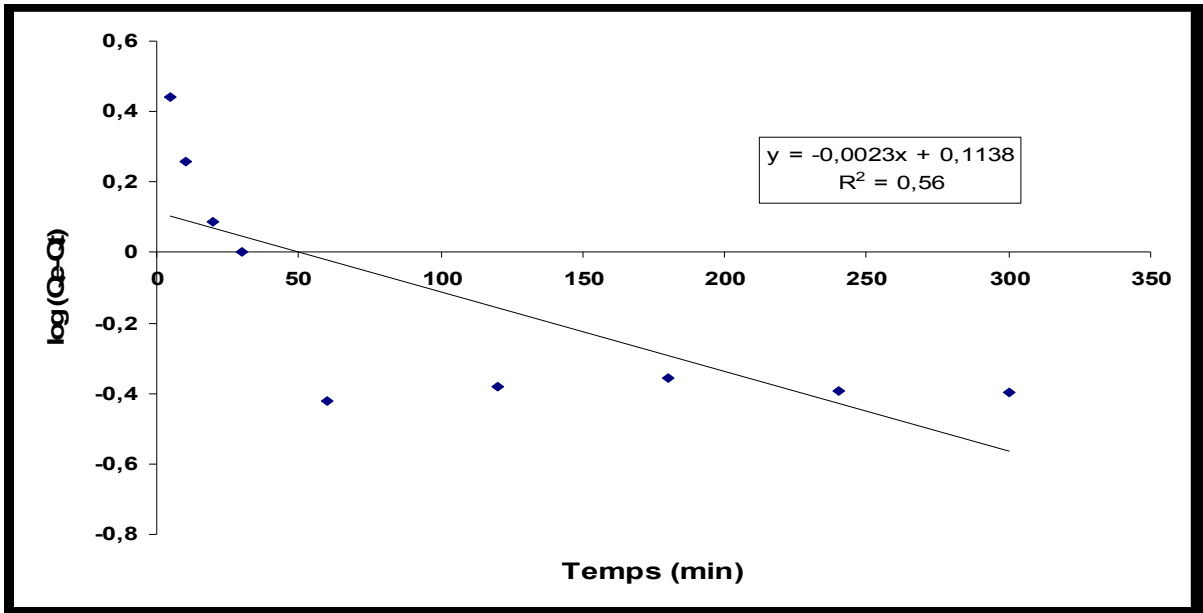


Figure 78. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaX, K_{1ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

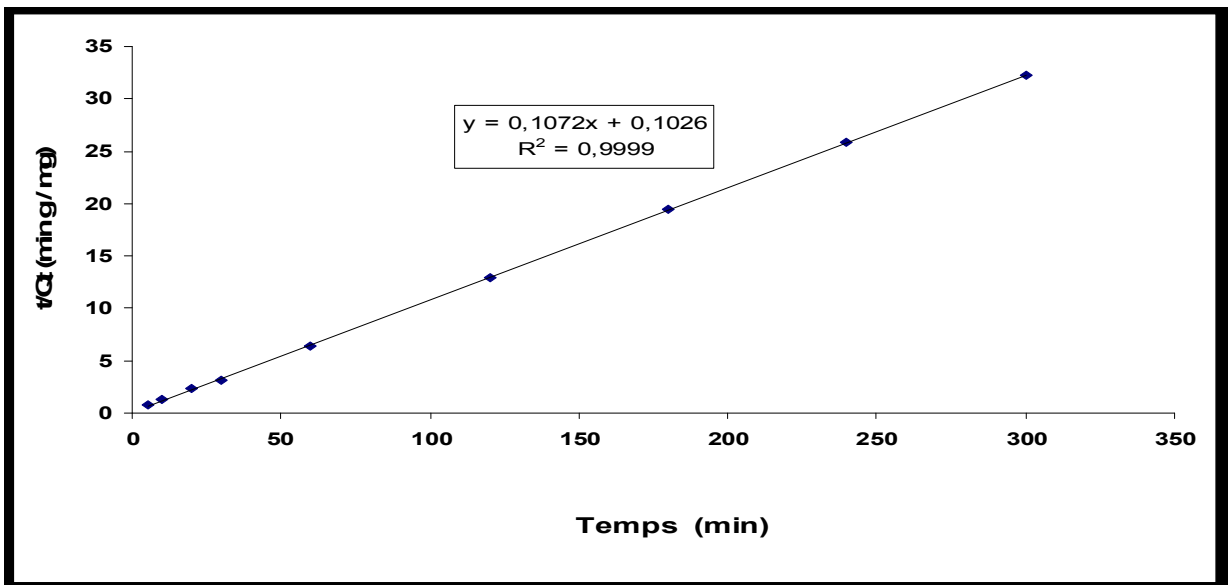


Figure 79. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

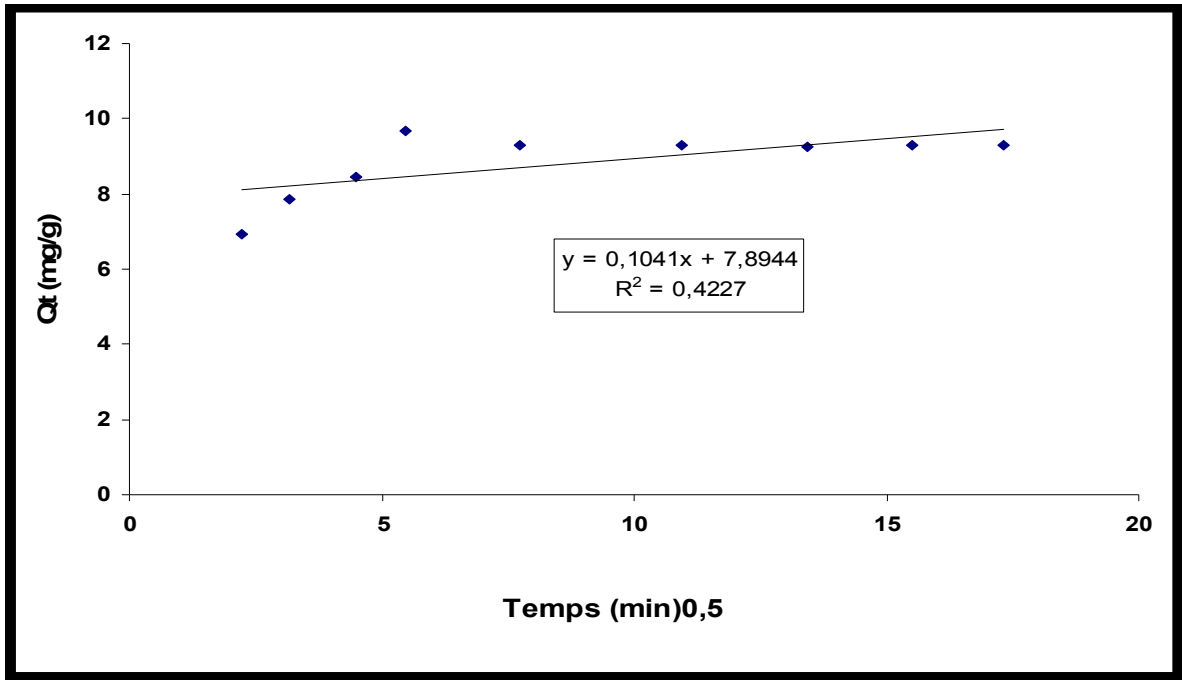


Figure 80. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule pour le matériau NaX.

Le tableau 29 donne les constantes de pseudo-premier ordre, de pseudo deuxième ordre et de la diffusion intra particule pour le matériau NaX.

Tableau 29. Constantes de Pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intra particule pour le matériau NaX.

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre				Diffusion intraparticule	
Qe (mg/g)	K _{1ads} (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K _{2ads} (g/mg.min)	h (mg/g.min)	R ²	K _p (mg/g.min ^{0.5})	R ²
1.299	0.0053	0.56	9.33	0.112	9.75	0.999	0.1041	0.4227

En comparant les résultats présentés dans ce tableau, il ressort que le modèle le plus adéquat est le pseudo-deuxième ordre car la constante de corrélation R² est égale à 0.999. La valeur de Qe (9.33 mg/g) est proche à celle calculée à partir des données expérimentales (Qe égale à 8 mg/g).

IV.2.10 Etude des paramètres de cinétique de l'échange. Cas de la zéolithe NaX

IV.2.10.1 Détermination du coefficient de diffusion intra granulaire :

- Coefficient de diffusion aux temps courts :

De la même façon que précédemment, nous avons déterminé les coefficients de diffusion intra granulaires aux temps courts et longs (fig. 81 et 82). Les valeurs de ces derniers sont données dans le tableau 30.

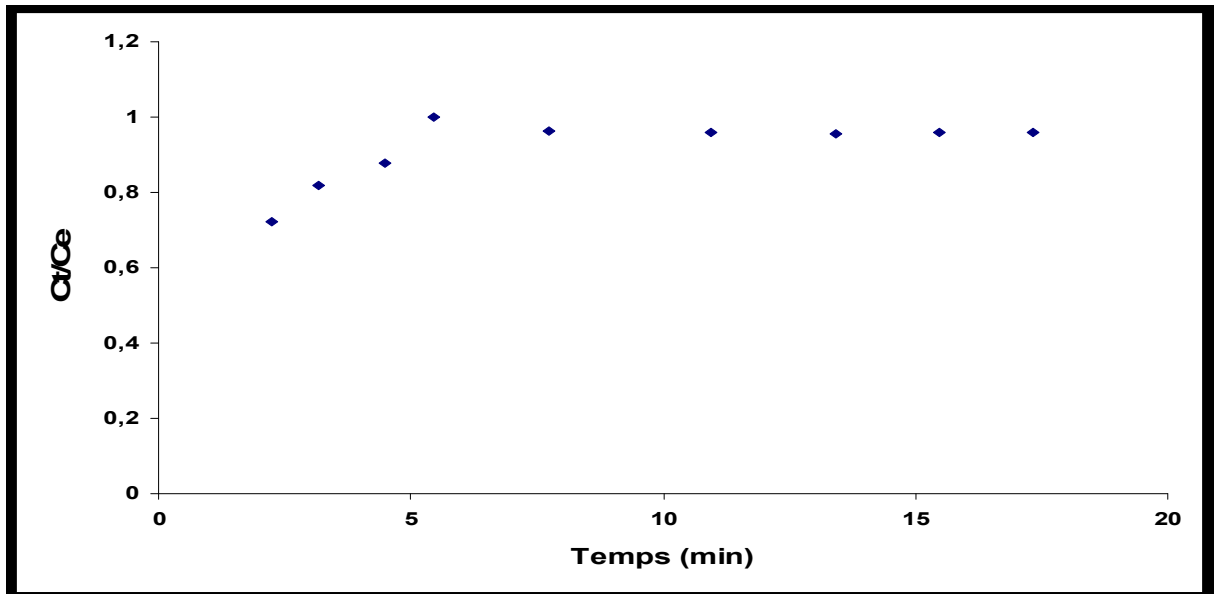


Figure 81. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaX aux temps courts.

- Coefficient de diffusion aux temps longs

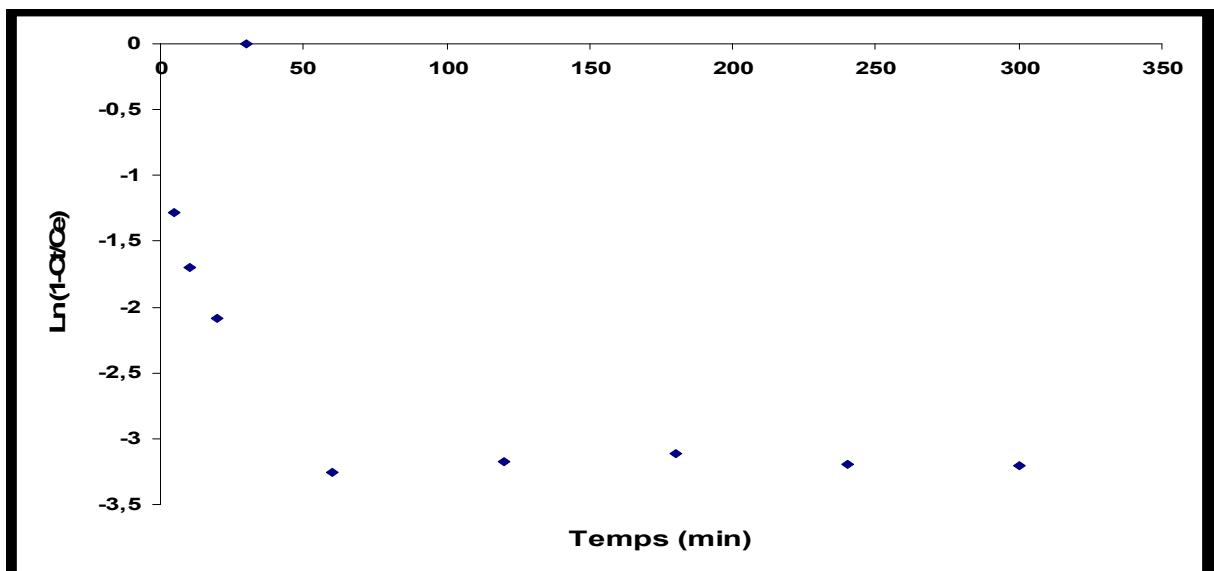


Figure 82. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans le matériau NaX aux temps longs.

Tableau 30. Les coefficients de diffusion aux temps court D_i et aux temps longs (D_f).

Matériau	Coefficient de diffusion aux temps courts (D_i) / m^2/s	Coefficient de diffusion aux temps longs (D_f) / m^2/s
NaX	$2,1 \times 10^{-13}$	$0,04 \times 10^{-13}$

- **Validation du modèle de Fick aux temps courts et longs pour le matériau NaX**

Pour vérifier la validité de l'approximation effectuée aux temps courts qui découle des lois de Fick, une comparaison des courbes expérimentales et celles théoriques a été effectuée. Les figures 83 et 84 présentent les comparaisons d'expérimentales et théoriques permettant de vérifier la loi de Fick.

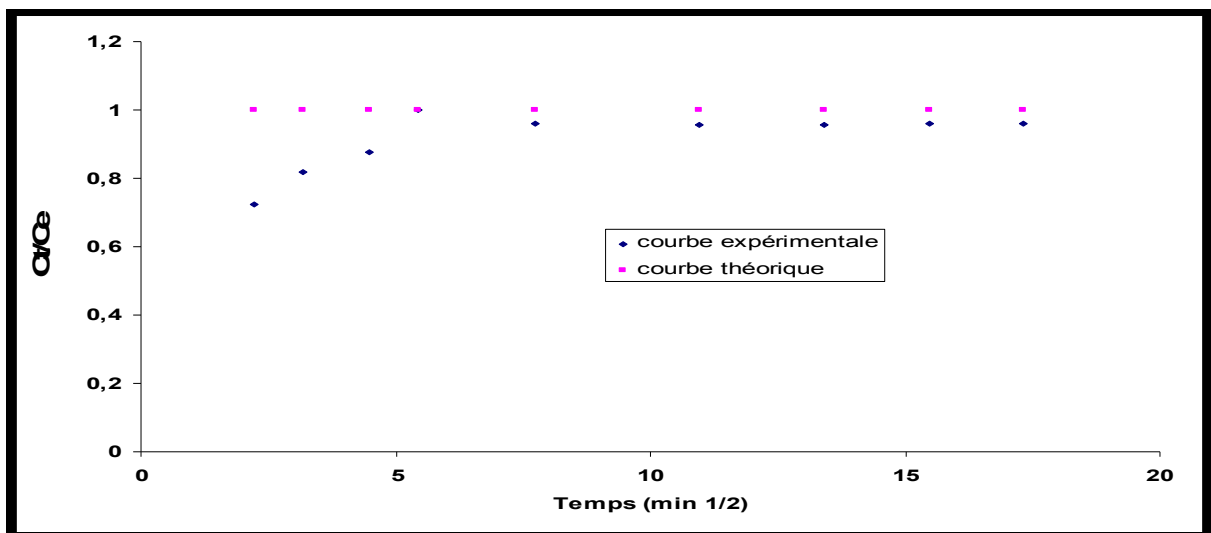


Figure 83. Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps courts pour la zéolithe NaX

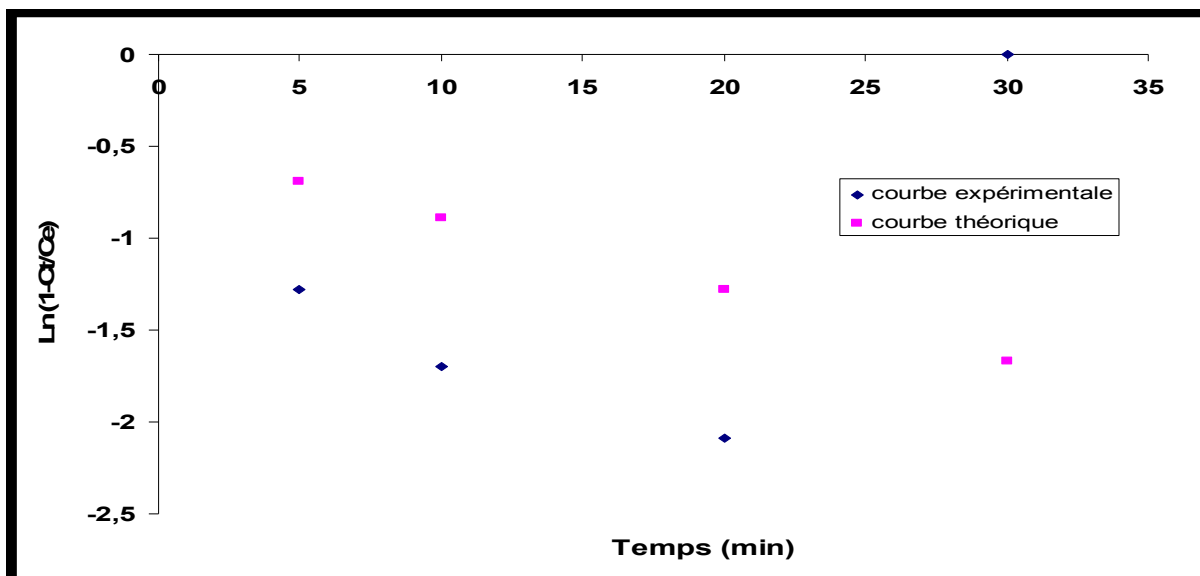


Figure 84. Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps longs pour la zéolithe NaX

Nous remarquons que les courbes expérimentales et théoriques ne sont pas superposables aux temps courts ni aux temps longs. Ce qui indique que la loi de Fick n'est pas valide dans ces conditions.

IV.2.11 Caractérisation du matériau NaX après traitement à pH 2.

L'analyse par fluorescence X de l'échantillon NaX après application a montré que le pourcentage de l'uranium fixé est de 0.507 % mass. et celui du sodium 10,16 % mass.. Celui ci était de 10,76 % mass avant échange, ce qui montre qu'il y a eu bien un échange ionique.

IV.3 la zéolithe NaP1 : Etude paramétrique

Cette partie a pour objectif d'étudier l'adsorption de l'Uranium par le matériau élaboré NaP1, ainsi que l'effet des paramètres opératoires sur cette réaction. Ces paramètres sont la concentration initiale de l'Uranium dans la phase aqueuse du nitrate d'uranyle, le pH et le temps de contact, le rapport S/L, la température.

IV.3.1 Effet de la variation de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaP1

Cet effet a été étudié selon les conditions opératoires suivantes : pH 2 ± 0.5 . Rapport solide/liquide (S/L) = 1/100, m=0.25 g ; Temps de contact 5 heures ; Vitesse d'agitation 350 tr/min; température ambiante ; Solution uranifère initiale (10-100 mg/L).

L'effet de la concentration de l'Uranium sur la zéolithe NaP1 est montré par la figure 85.

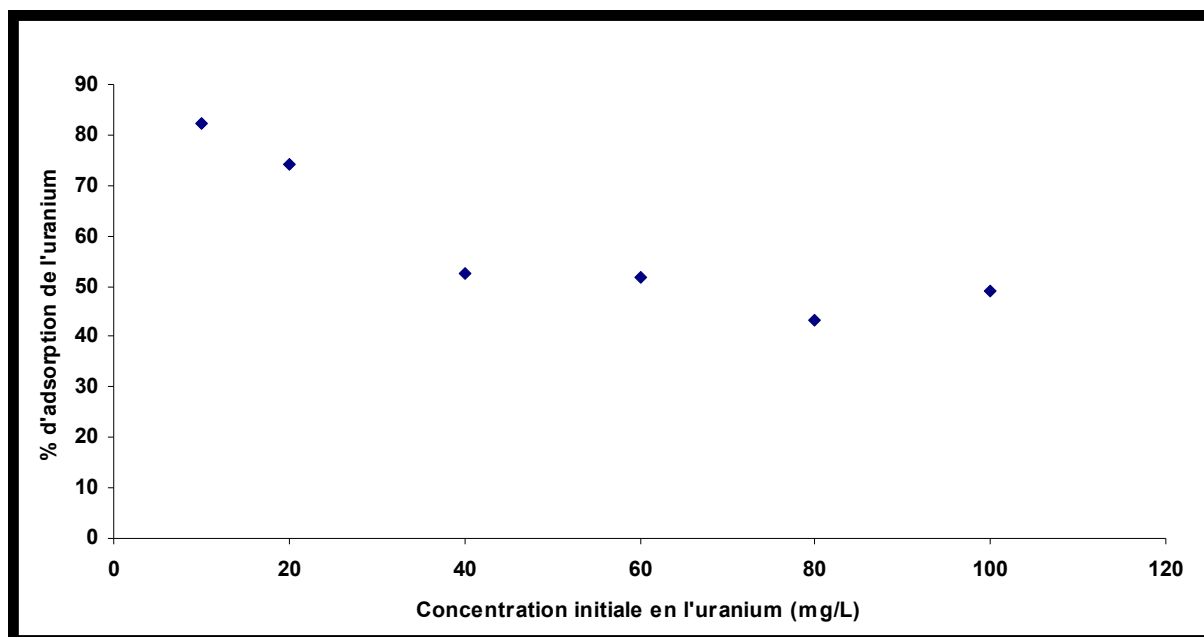


Figure 85. Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaP1. température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; pH 2 ± 0.5 ; temps de contact 5 heures ; 0.25 g de zéolithe P1.

Le pourcentage de l'uranium adsorbé diminue avec l'augmentation de la concentration de l'uranium dans la solution aqueuse. Dans ce cas, les ions uranyles UO_2^{+2} sont aussi fortement adsorbés par le matériau élaboré à faible concentration et à pH 2. Le pourcentage d'adsorption de l'uranium atteint les 82 % à une concentration de 10 mg/L après ce pourcentage atteint les 48 % pour une concentration de 100 mg/L. La concentration de 100 mg/L est utilisée pour toute l'étude car les effluents à traiter sont de cet ordre.

IV.3.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium

L'étude de l'effet du pH sur l'uranium adsorbé à 100 mg/L sur la zéolithe NaP1 a été réalisée en variant le pH de la solution de 0,5-11±0,5 à 20 ± 2°C. La zéolithe NaP1 se dissout à pH ≤ 1,5. Les résultats sont illustrés dans la figure 86. Le pH a deux sortes d'influence sur l'adsorption de métal : un effet sur la solubilité de différentes espèces engendrées par l'ion métallique dans la solution, et sur la charge global du matériau. La présence de différentes espèces uranifères dépend largement du pH et la composition de la solution. La réaction de complexation de l'uranium (VI) et les ions hydroxyles sont les plus probables à les trouver dans les différentes zones de pH.

Le pH de la phase aqueuse semble être un facteur de contrôle dans l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré. Le pourcentage d'adsorption est au maximum à (pH =2,5) les ions uranyles sont libres, ce qui veut dire que l'adsorption est favorisée. Dans cette zone de pH il n'y a pas de précipitation de l'uranium dans les conditions opératoires. Lorsque le pH augmente, les espèces aqueuses dominantes d'Uranium ($UO_2(OH)_2$, $UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$, ...etc) [185-186] commence à former des complexes d'où le faible pourcentage d'adsorption. Le pourcentage de l'adsorption atteint les 88 % à pH 2,5.

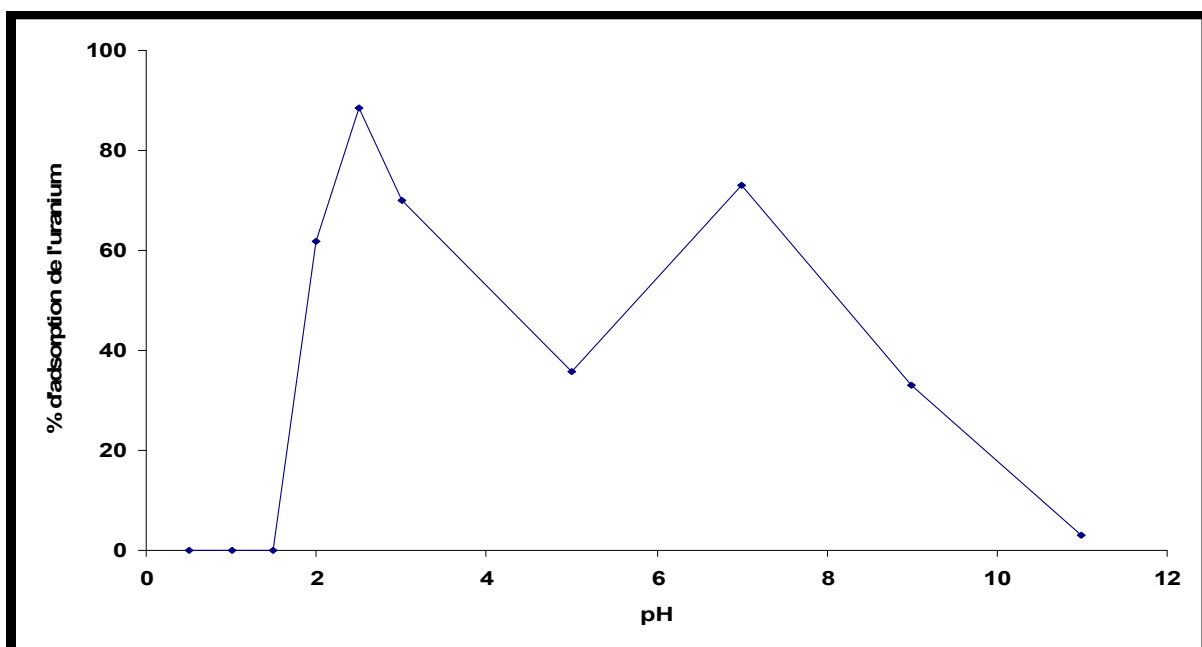


Figure 86. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaP1. concentration initiale 100 mg/L ; température 20 ±2°C; temps de contact 5 heures ; R(S/L) 1/100 ; 0.25 g de zéolithe P1.

IV.3.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe NaP1 a été étudiée à la température ambiante et à pH= 2,5. Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 87. La cinétique d'adsorption de l'Uranium est constituée de deux phases, Après 240 mn de réaction, l'Uranium adsorbé atteint une valeur maximale, cette valeur est choisie comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

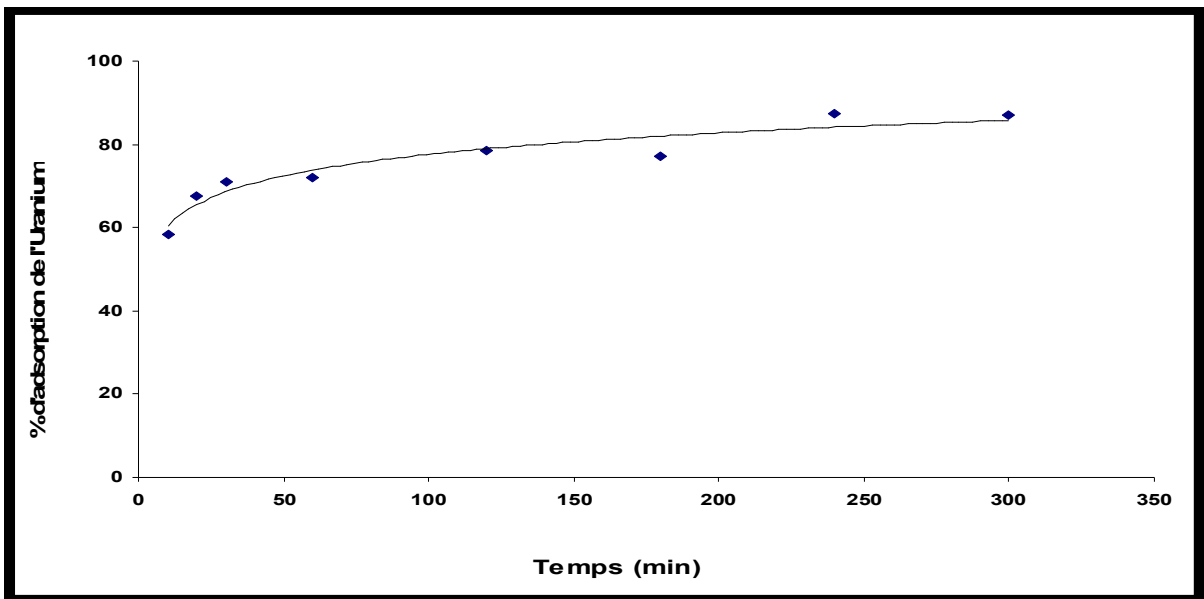
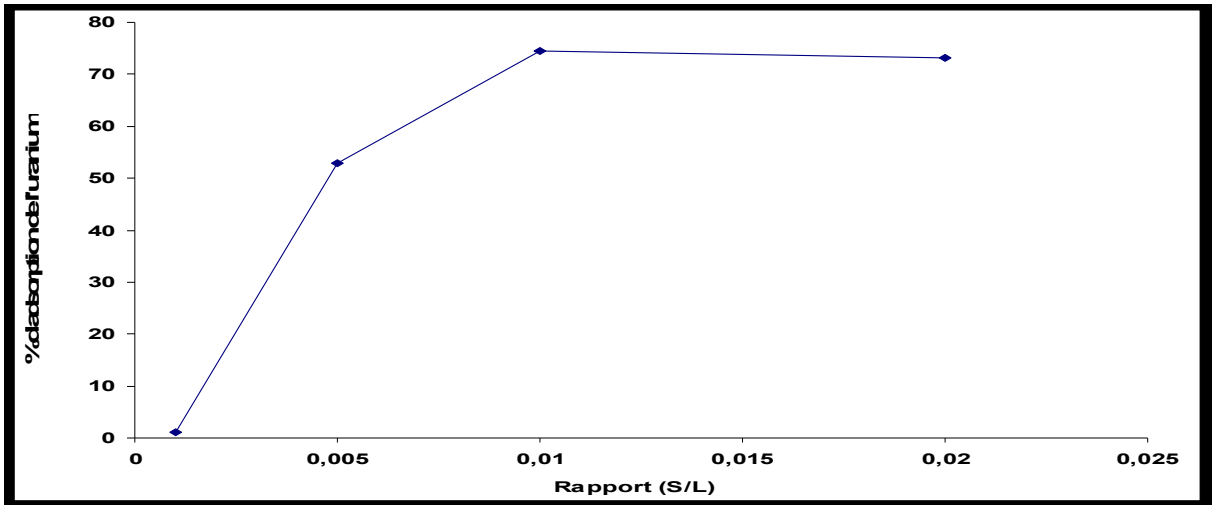


Figure 87. L'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaP1 à pH=2,5±0.5 ; température, 20 ±2°C ; temps de contact 5 heures; 0.25g de zéolithe NaP1; [U] 100 mg/L.

IV.3.4 Effet du Rapport S/L sur l'adsorption de l'uranium

Les expériences en batch utilisant différents rapport S/L ont été réalisés afin de voir l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption de l'uranium, ces dernières ont été réalisés à la température ambiante, pH 2,5±0.5, un temps de contact 4 heures, les résultats sont présentés par la figure 88. Le maximum d'adsorption de l'uranium par le matériau NaP1 à partir d'une solution de 100 mg/L en U(VI) est atteint pour un rapport solide /liquide égale à 1/50 ou 1/100.



*Figure 88. Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI).
pH 2,5±0.5 ; temps de contact 4 heures ; température ambiante)*

IV.3.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium

Afin de voir l'influence de la température de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1, des expériences ont été réalisées en variant la température de 293.15 à 333.15 K. Cet effet de température est donné par la figure 89. Nous constatons que l'augmentation de la température favorise le phénomène d'adsorption, le pourcentage d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1 atteint les 97 % pour une température de 60°C.

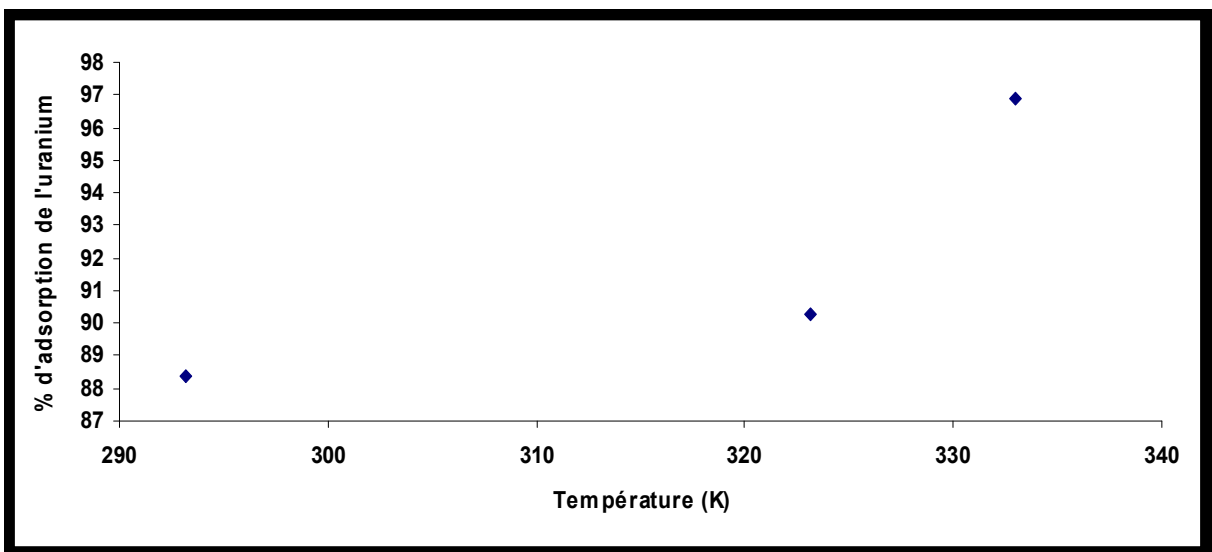


Figure 89. Effet de la température de l'adsorption de l'uranium sur NaP1. concentration initiale 100 mg/L ; pH 2,5±0.5 ; R(S/L)=1/100 ; température (293.15- 333.15K).

La température favorise le processus d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1. Le processus d'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaP1 est endothermique.

IV.3.6 Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'uranium

L'effet de la concentration initiale de l'uranium sur le matériau NaP1 a été étudié en fixant la masse du matériau 0.25 g à la température ambiante et en fixant le pH de la solution et en variant la concentration de 10-100 mg/L. Le pourcentage d'adsorption diminue en augmentant la concentration de l'ion uranyle. La capacité d'adsorption augmente en augmentant la concentration initiale de l'uranium. Cette variation est montrée par la figure 90. La capacité d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1 est de l'ordre de 4 mg/g.

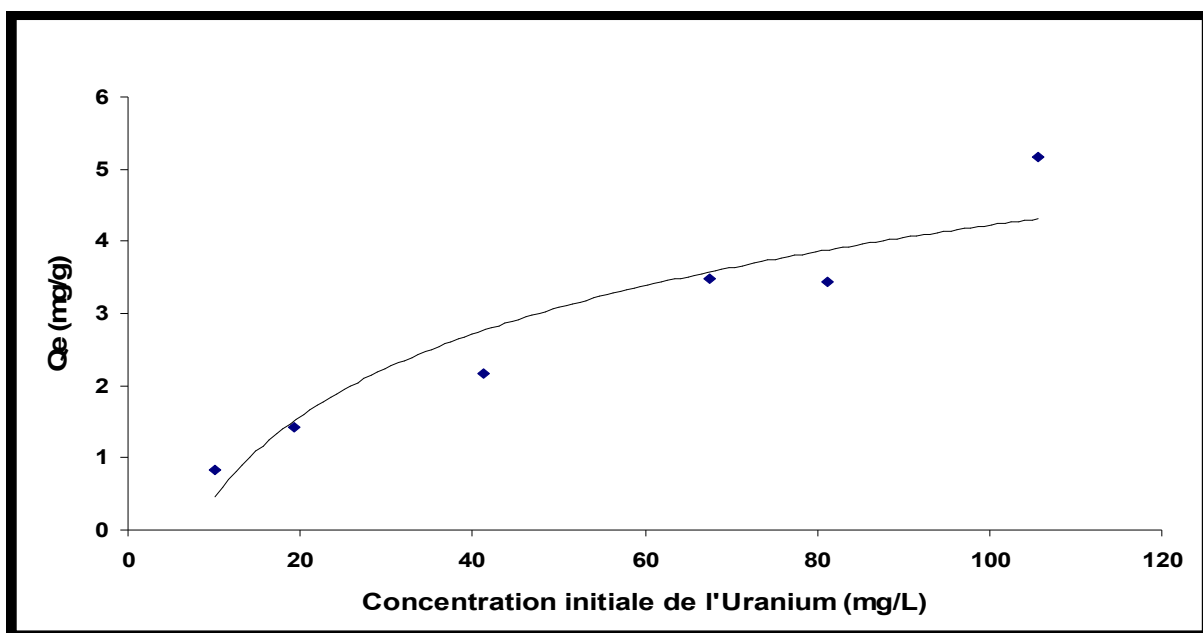


Figure 90. Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle. Température ambiante ; pH 2 ± 0.5 ; R (S/L) 1/100.

IV.3.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaP1

IV.3.7.1 Isotherme de Freundlich

On constate que l'isotherme de Freundlich obtenue dans ces conditions (fig.91) augmente continuellement en fonction de la concentration et aucun palier n'est observé. Ceci montre qu'il n'y a pas de formation de monocouche.

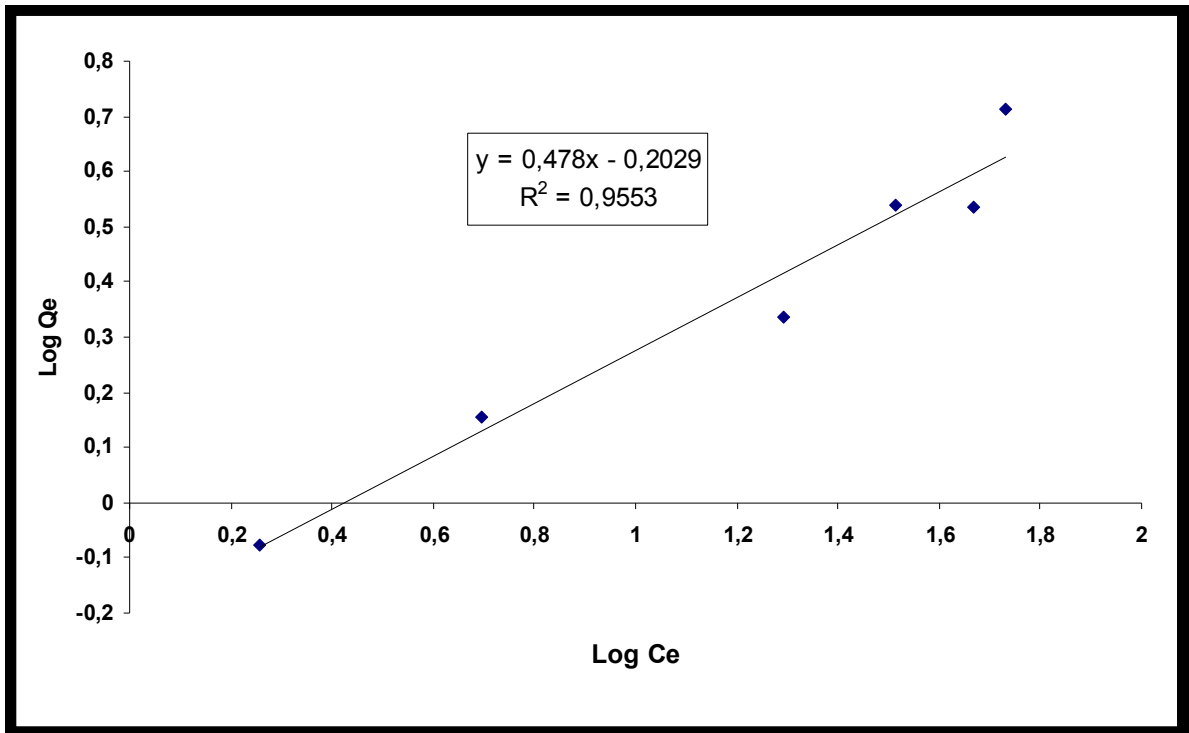


Figure 91. Isotherme de Freundlich de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1. Température 293.15K ; pH 2±0.5 ; R (S/L)=1/100.

A partir des valeurs expérimentales de Ce et Qe, nous avons calculés au moyen de la régression linéaire les constantes caractéristiques K_F et $1/n$ de l'isotherme (tableau 31).

Tableau 31. Constantes d'isotherme de Freundlich et la valeur de R^2 .

Matériau	pH	R^2	K_F (mg/g)	n
NaP1	2	0.9553	0.63	2.1

IV.3.7.2 Isotherme d'adsorption d'après Langmuir

L'isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaP1 est montrée par la figure 92.

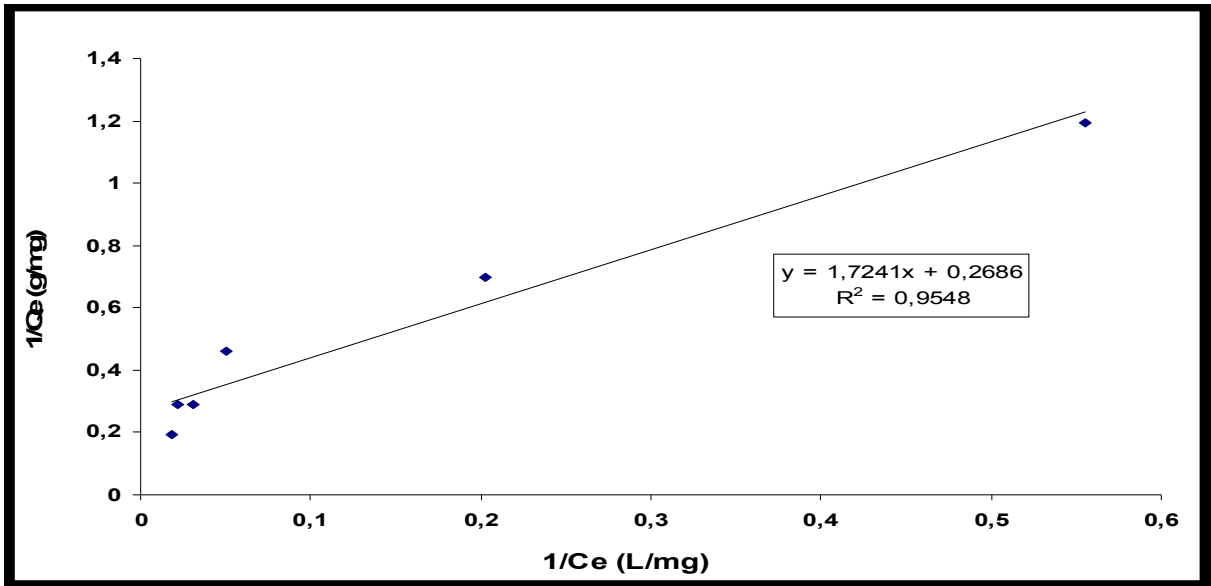


Figure 92. Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaP1. Température 293.15K ; pH=2 ±0.5 ; R (S/L)=1/100.

Les constantes caractéristiques Q_0 capacité maximale et K_L constante d'équilibre de l'isotherme de Langmuir sont regroupées dans le tableau 32.

Tableau 32. Constantes d'isotherme de Langmuir et la valeur de R^2 .

Matériau	pH	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)
NaP1	2	0.9548	3.723	0.1557

Les paramètres de Langmuir peuvent être utilisés pour voir l'affinité entre le matériau et l'ion à adsorber en utilisant le facteur R_L . Le graphe $R_L = f(C_0)$ est montré dans la figure 93.

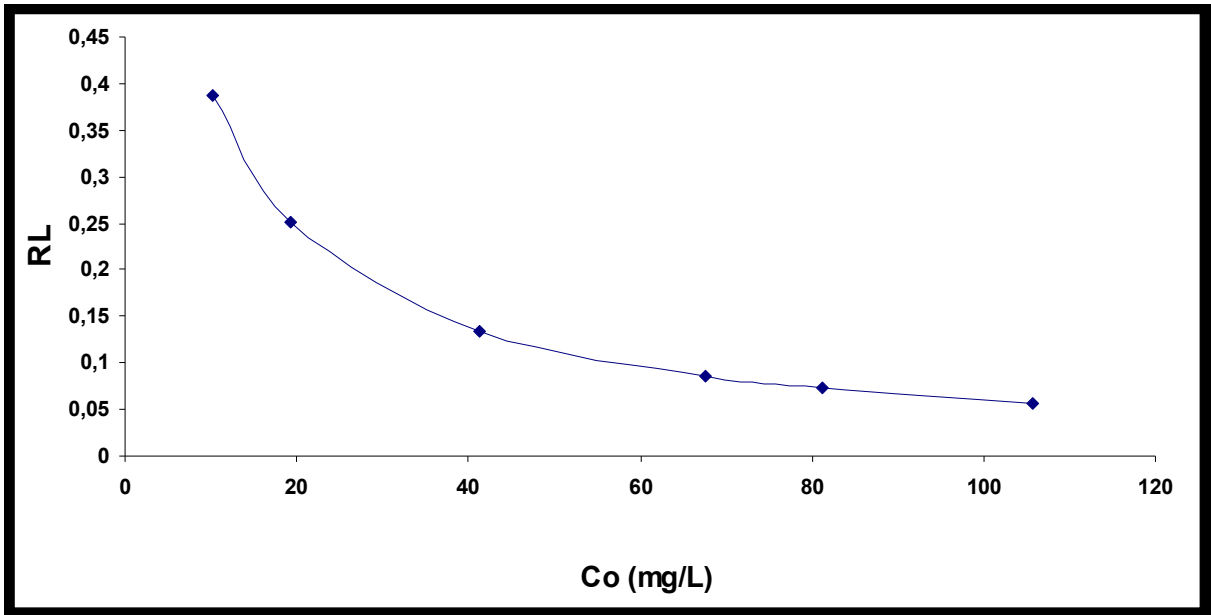


Figure 93. Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1

Les valeurs de R_L sont entre 0 et 1 cela suggère que l'adsorption est favorable.

IV.3.7.3 Isotherme de Dubinin- Radushkevich (D-R) pour NaP1

L'isotherme d'adsorption selon Dubinin- Radushkevich (D-R) de l'uranium sur le matériau NaP1 est montrée par la figure 94.

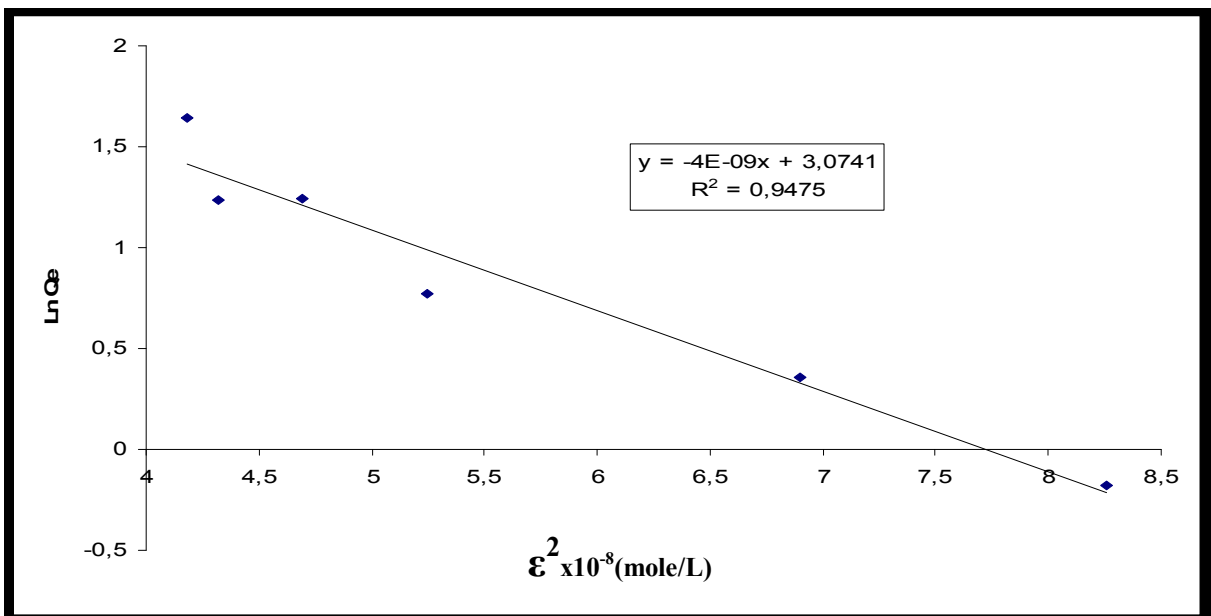


Figure 94. Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau NaP1. Température 293.15K ; pH 2 ± 0.5 ; $R(S/L)=1/100$.

Le tableau 33 regroupe les constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaP1.

Tableau 33. Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaP1

	R^2	K_F (mg/g)	n	
Isotherme de Freundlich	0,9553	0,63	2,1	
Isotherme de Langmuir	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	
	0,9548	3,723	0,1557	
Isotherme de D-R	R^2	Q_{max} (mg/g)	K (mole /L)	E_a (KJ/mole)
	0,9475	21,63	-1×10^{-9}	11,18

La capacité d'adsorption maximale Q_0 calculée à partir des données expérimentales, elle est de l'ordre de 4 mg/g, même valeur trouvée par l'isotherme de Langmuir Q_0 (3.7 mg/g). La réaction d'adsorption suit une forme linéaire du modèle de Freundlich et Langmuir, la valeur de l'énergie d'adsorption E_a est de 11 KJ/mol, cela signifie que l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau P1 est de nature chimique (chimisorption).

IV.3.8 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} obtenus pour le processus de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1, sont calculés en utilisant l'équation déjà décrite (fig. 95). Les valeurs thermodynamiques pour l'adsorption d'Uranium sur la zéolithe NaP1 sont données dans le tableau 34.

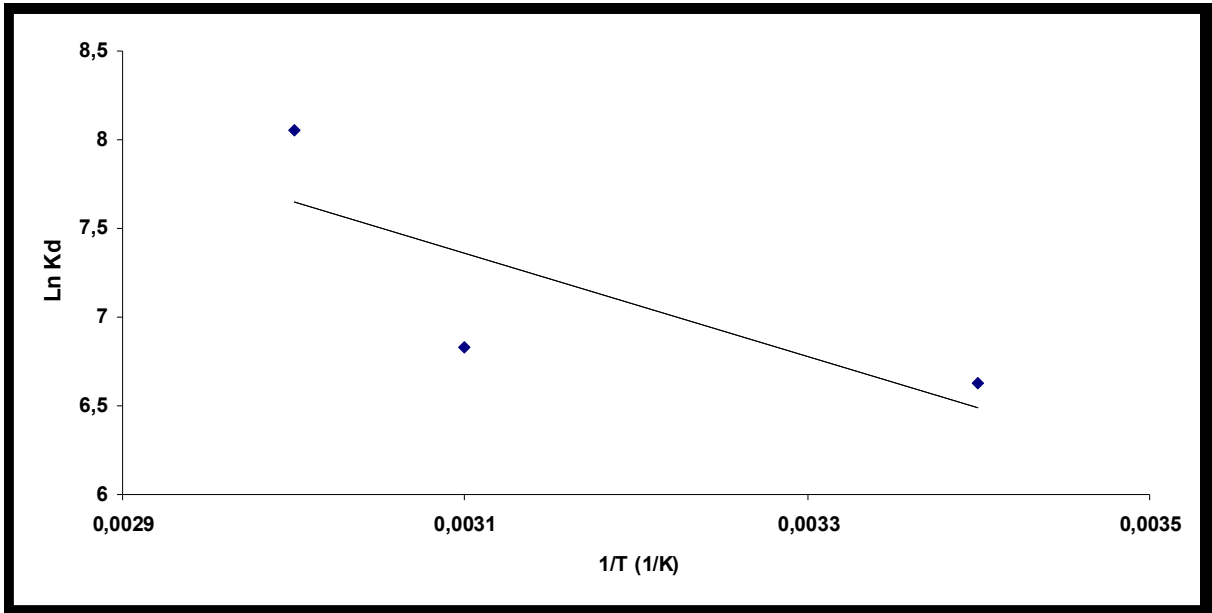


Figure 95. Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} pour le matériau NaP1.

Tableau 34. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1

Co (mg/L)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG°		
			(KJ.mol ⁻¹)		
100	24.12	136	293.15K	323.15K	333.15K
			-15.75	-19.828	-21.188

D'après la valeur positive de ΔH°_{ads} , le processus ou la réaction de l'adsorption de l'ion uranyle sur NaP1 est endothermique. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. La réaction est très spontanée dans les températures élevées. La température favorise le processus d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1. La valeur du % d'adsorption atteint une valeur de 98 % à 60°C.

IV.3.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaP1

Afin d'examiner et contrôler le mécanisme de réaction d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1, trois modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, diffusion intra particule).

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe NaP1 a été étudié à la température ambiante et à pH= 2,5, concentration initiale 100 mg/L, R (solide /liquide 1/100). Les constantes de vitesses de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et de diffusion intra particule de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1 sont déterminées à l'aide des figures 96 à 97 respectivement.

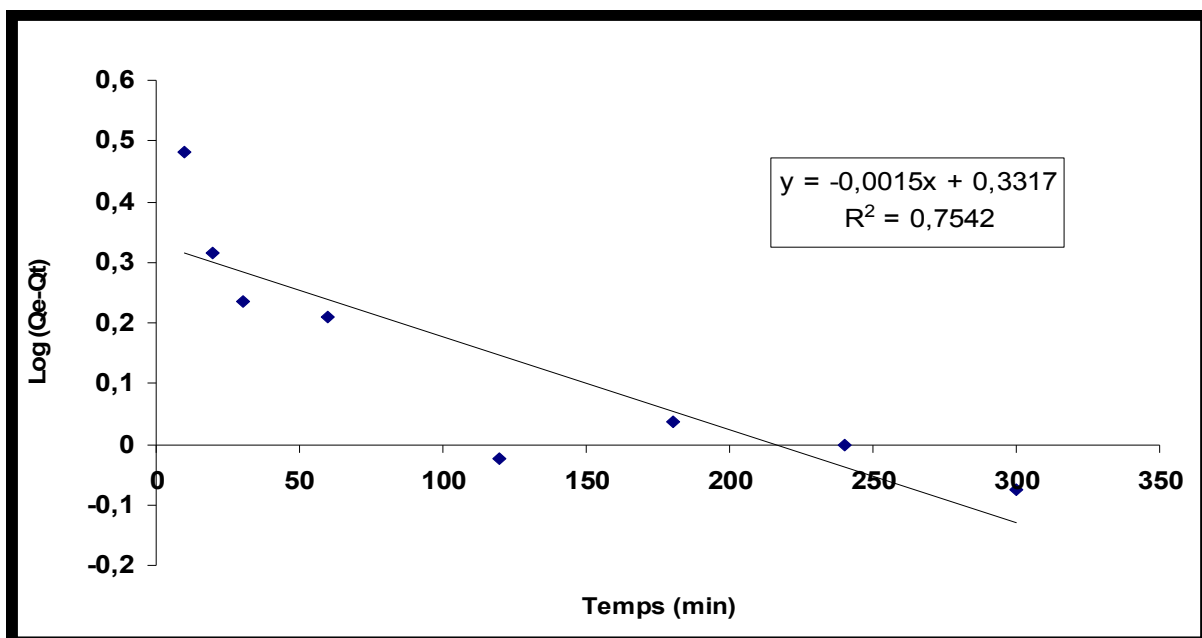


Figure 96. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaP1, K_{1ads} et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

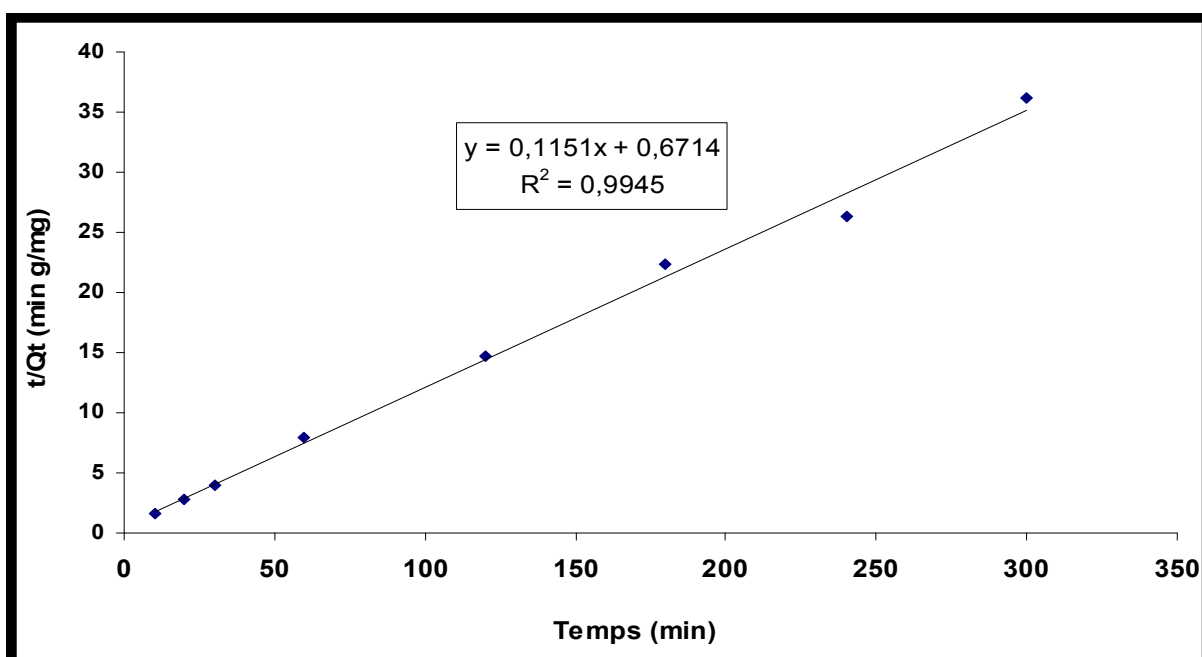


Figure 97. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

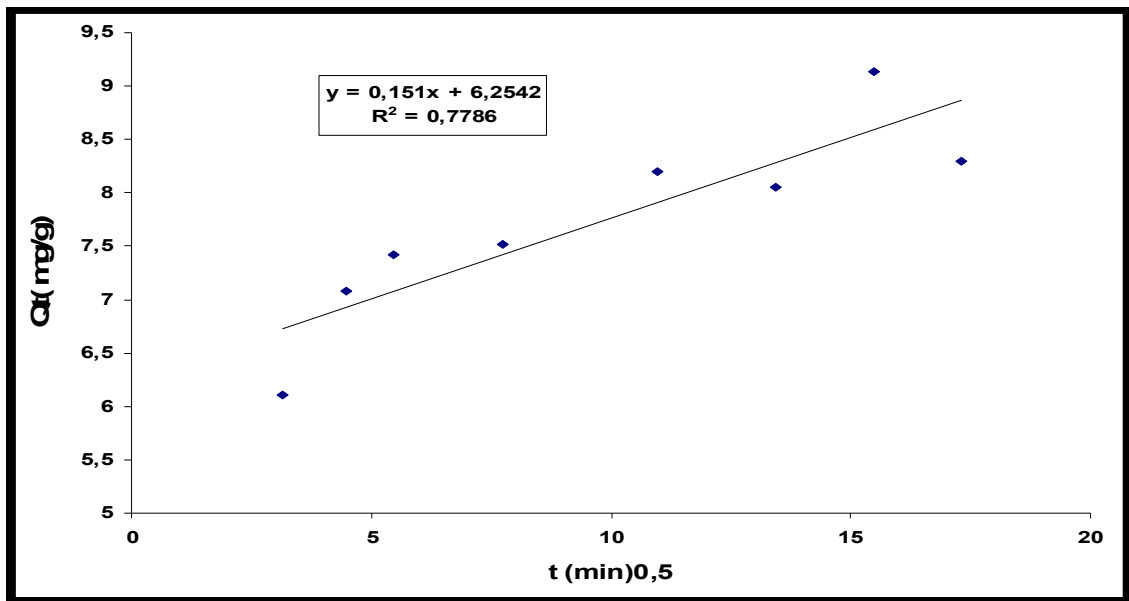


Figure 98. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule.

Le tableau 35 donne les constantes de pseudo-premier ordre, de pseudo deuxième ordre et de la diffusion intra particule pour le matériau NaP1.

Tableau 35. Constantes de Pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intra particule pour le matériau NaP1.

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre				Diffusion intra particule	
Qe (mg/g)	K _{1ads} (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K _{2ads} (g/mgmin)	h (mg/gmin)	R ²	Kp (mg/gmin ^{0.5})	R ²
2.146	3.45x10 ⁻³	0.754	9.33	0.112	9.75	0.999	0.1041	0.422

D'après ces résultats, il ressort que le modèle le plus adéquat dans ces conditions est le pseudo-deuxième ordre.

IV.3.10 Etude des paramètres cinétique de l'échange. Cas de la zéolithe NaP1

IV. 3.10.1 Détermination du coefficient de diffusion intra granulaire

De la même façon que précédemment, nous avons déterminé les coefficients de diffusion intra granulaires aux temps courts et longs (fig. 99 et 100). Les valeurs de ces derniers sont données dans le tableau 36.

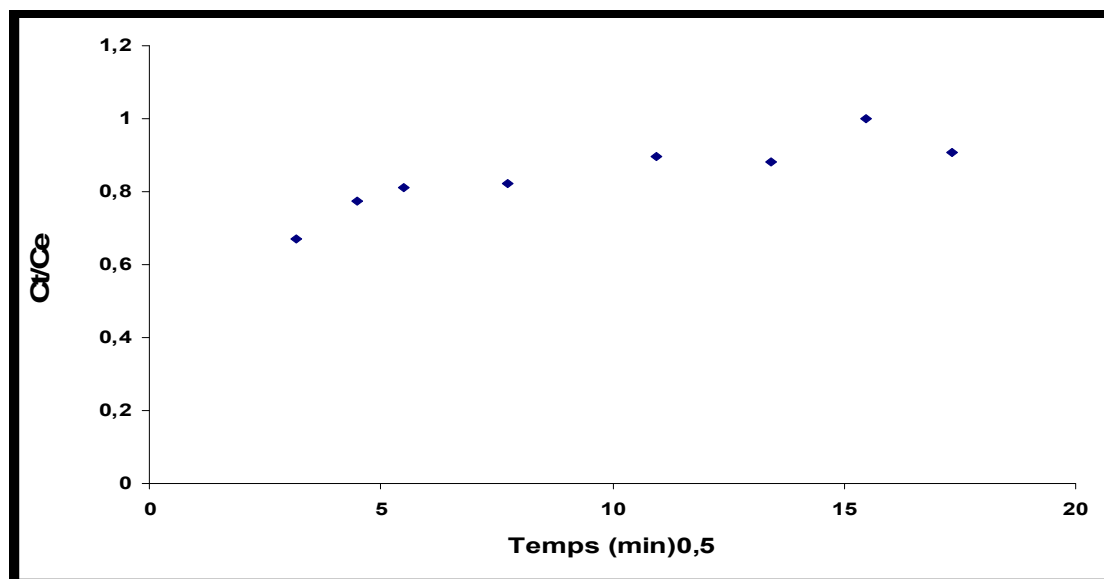


Figure 99. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaP1 aux temps courts.

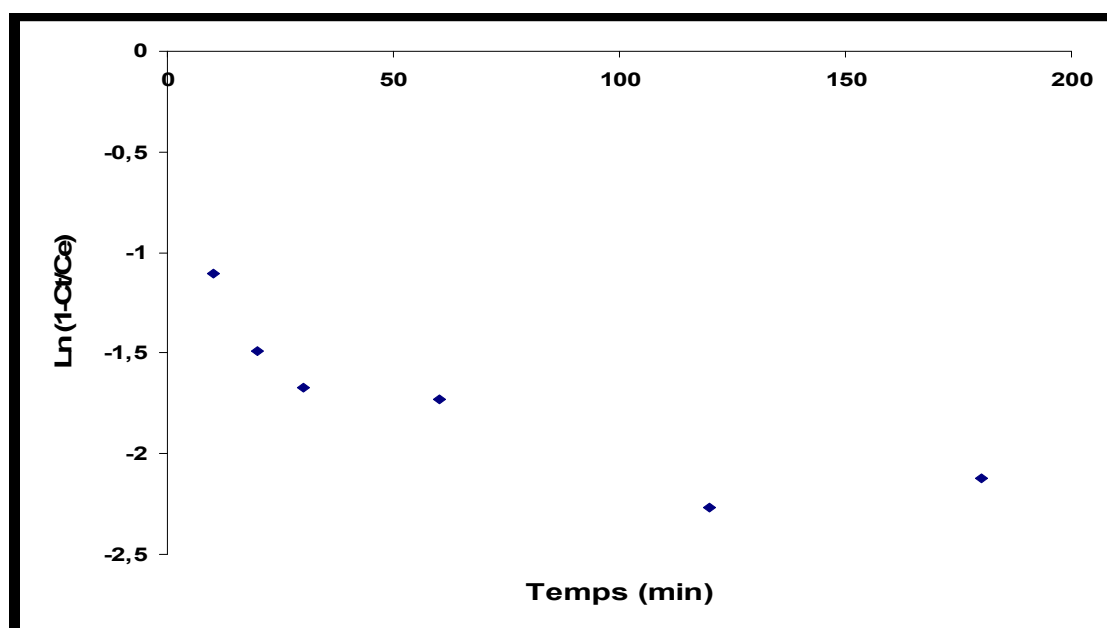


Figure 100. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaP1 aux temps longs.

Tableau 36. Coefficients de diffusion aux temps courts (D_i) et aux temps longs (D_f) pour l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau P1.

Matériau	Coefficient de diffusion aux temps courts (D_i) / m^2/s	Coefficient de diffusion aux temps longs (D_f) / m^2/s
NaP1	7×10^{-14}	3×10^{-16}

Pour vérifier la validité de l'approximation effectuée aux temps courts qui découle des lois de Fick, une comparaison des courbes expérimentales et celles théoriques a été effectuée. Les figures 101 et 102 présentent les comparaisons d'expérimentales et théoriques permettant de vérifier la loi de Fick.

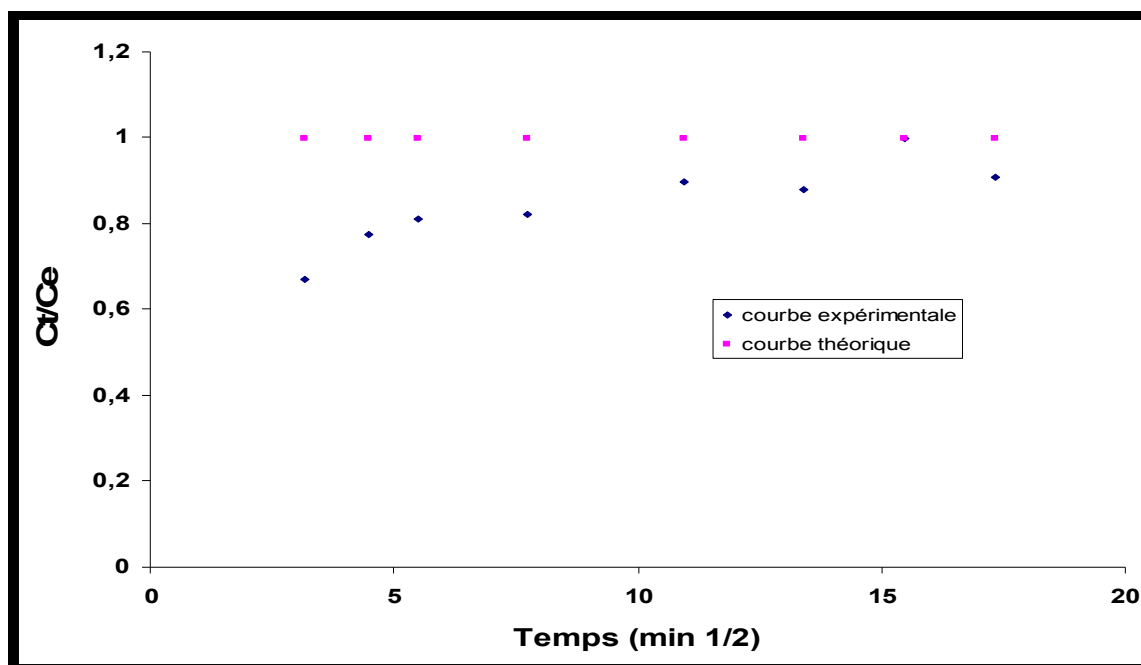


Figure 101. Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps courts pour NaP1.

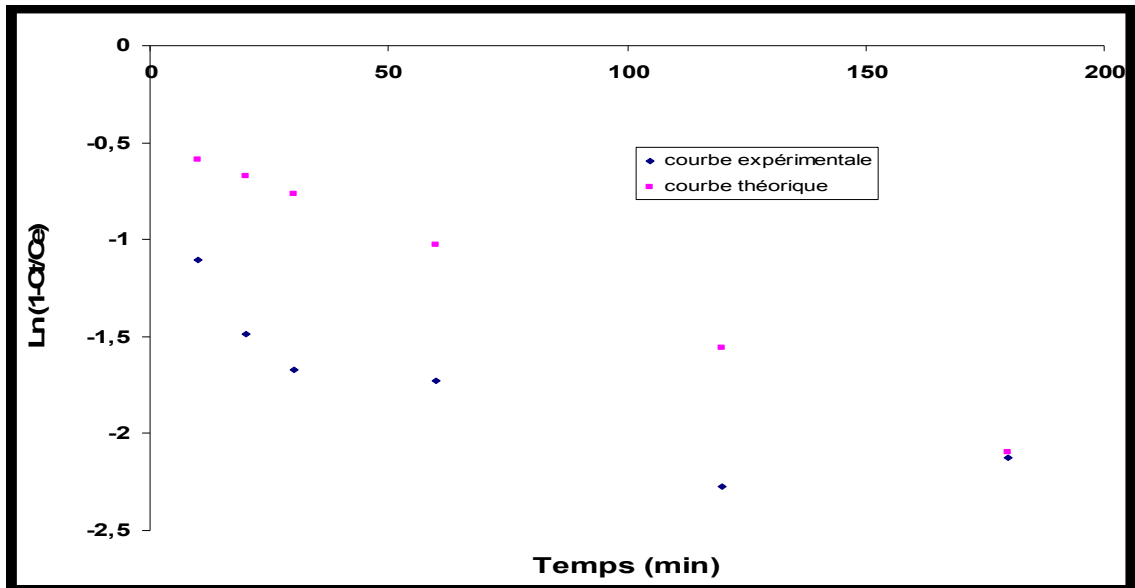


Figure 102. Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps longs pour NaP1.

Nous remarquons que les courbes expérimentales et théoriques ne sont pas superposables aux temps longs ni aux temps courts. Ce qui indique que la loi de Fick n'est pas valide dans ces conditions.

IV.3.11 Caractérisation du matériau NaP1 après traitement à pH égal à 2,5

Les résultats de la fluorescence X pour le matériau appliqué à l'adsorption de l'uranium NaP1, nous donne les valeurs suivantes : % massique en uranium dans la matrice est de 0.6% ; Na₂O = 6.05 (pourcentage massique), avant le pourcentage est de 7.32 % en Na₂O. Ceci explique que le sodium a été échangé avec les ions uranyles.

IV.4 la zéolithe Bêta : Etude paramétrique

Cette partie a pour objectif d'étudier l'adsorption de l'Uranium sur le matériau élaboré Bêta, ainsi que l'effet des paramètres opératoires sur cette réaction. Ces paramètres sont la concentration initiale de l'Uranium dans la phase aqueuse du nitrate d'uranyle, le pH, le temps de contact, le Rapport S/L et la température.

IV.4.1 Etude de la concentration (effet de la concentration initiale)

L'adsorption de l'Uranium (VI) sur la zéolithe Bêta a été étudiée à la température ambiante $20 \pm 2^\circ\text{C}$, en faisant varier la concentration de 10 à 100 mg/L, sous les conditions opératoires suivantes : Rapport S/L=1/100, temps de contact = 5 heures, vitesse d'agitation = 350 tr/min, pH de la solution uranifère 3 ± 0.5 . L'effet de la concentration est montré par la figure 103.

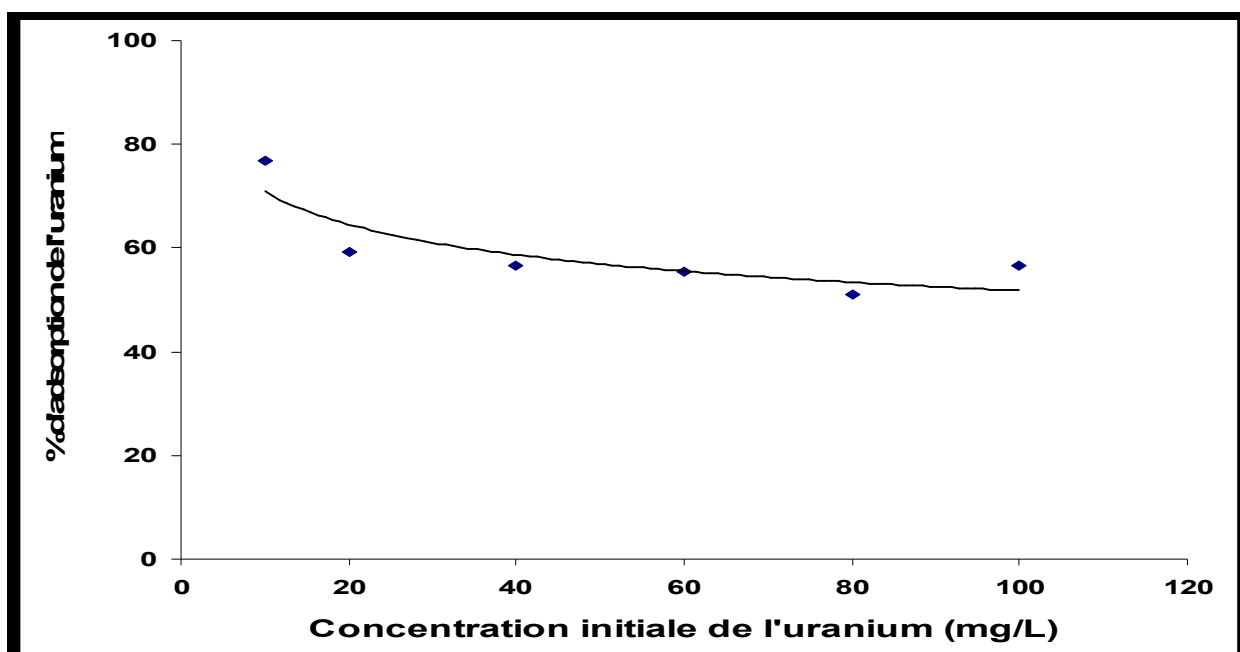


Figure 103. Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe Bêta. Température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; pH 3 ± 0.5 , temps de contact 5 heures ; 0.25 g de zéolithe Bêta; V, 25 ml.

Le pourcentage de l'uranium adsorbé diminue avec l'augmentation de la concentration de l'uranium dans la solution aqueuse, la mobilité de l'ion uranyle (UO_2^{+2}) est grande pour les concentrations faibles. Les ions uranyles UO_2^{+2} sont fortement adsorbés par le matériau élaboré Bêta dans cette gamme de concentration et à pH 3.

IV.4.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium

Les résultats des pourcentages d'adsorption d'ions d'uranium fixés sur le matériau Bêta étudié en fonction du pH allant de 0.5-11 ± 0.5 , sont présentés sur la figure 104.

L'examen de courbe obtenue conduit aux observations suivantes :

- Le maximum d'adsorption correspondant à des pH de l'ordre de 4 à 5. L'adsorption atteint les 70 % à pH 5.

- Dans le domaine des pH basiques, le matériau utilisé présente un faible pouvoir de rétention des ions d'uranium. Ceci pourrait être dû à la présence d'autres espèces dans la solution qui réduisent le nombre de sites accessibles.
- Lorsque le pH de la solution diminue de 7 à 5, le pourcentage d'adsorption croît, qu'une diminution du pH favorise l'augmentation de la concentration des ions d'hydroxydes d'uranium au dépens des ions uranyles, leur effet compétitif vis-à-vis des sites de sorption est moins prononcé.

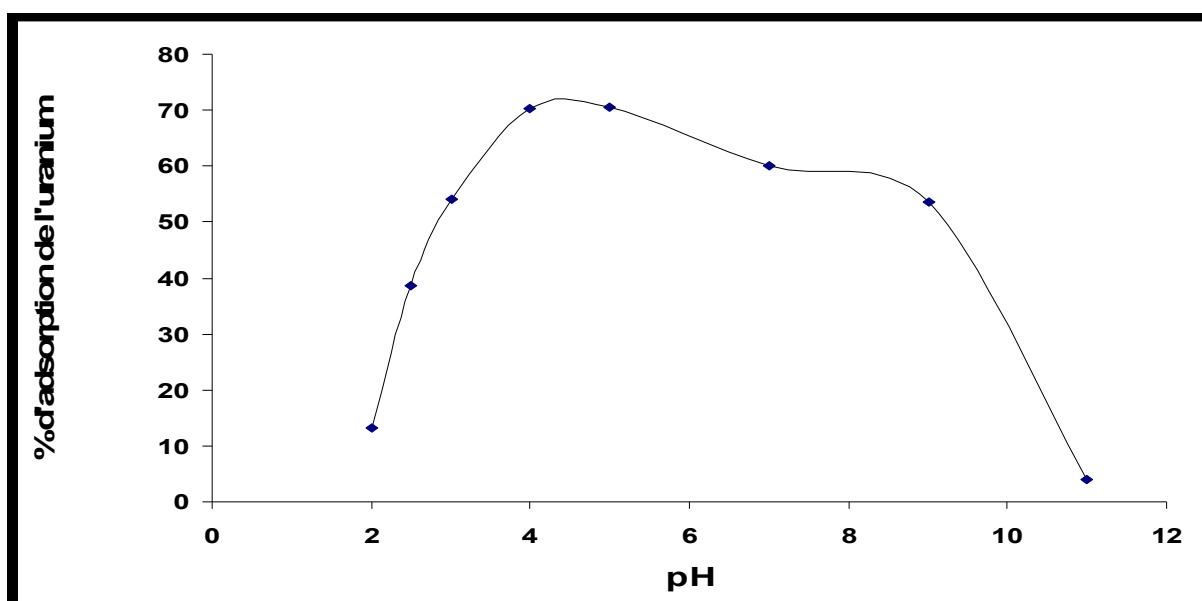


Figure 104. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe Bêta: concentration initiale 100 mg/L ; température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; temps de contact 5 heures ; $R (S/L) = 1/100$.

IV.4.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe Bêta a été étudiée à la température ambiante et à pH 5 ± 0.5 . Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 105. La cinétique d'adsorption de l'Uranium est constituée de deux phases, Après 120 mn de réaction, l'Uranium adsorbé atteint une valeur maximale, cette valeur est choisie comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

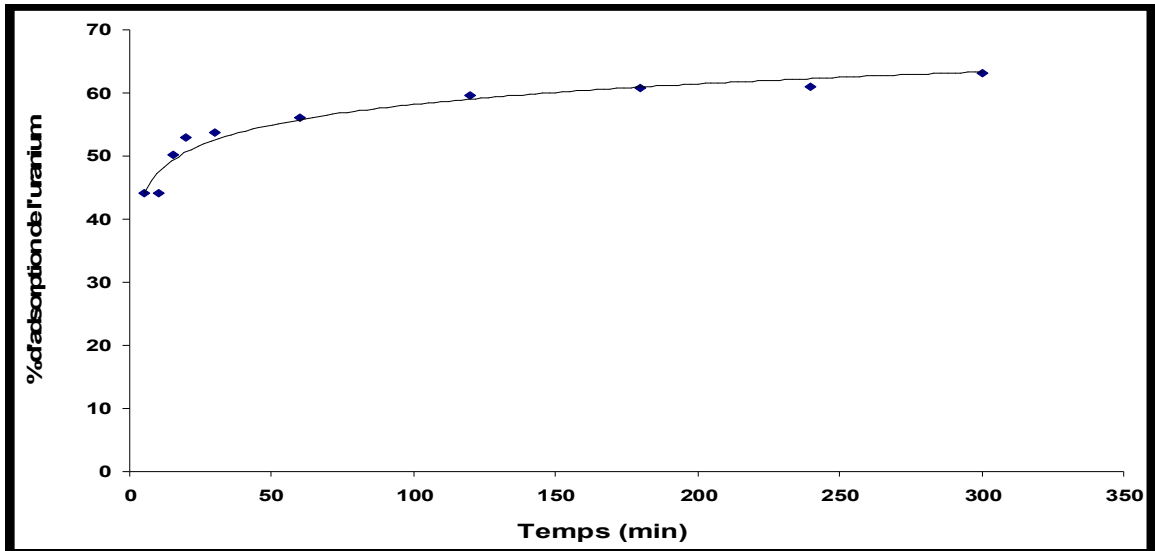


Figure 105. Effet du temps de contact de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta. concentration initiale 100 mg/L ; pH 5 ± 0.5 ; température 293.15K ; R (S/L)=1/100.

IV.4.4 Effet du Rapport S/L sur l'adsorption de l'uranium

Les expériences en batch utilisant différents rapports S/L ont été réalisées afin de voir l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption de l'uranium. Ces dernières ont été réalisées à la température ambiante, pH = 5 ± 0.5 , et un temps de contact 2 heures. Cet effet est présenté par la figure 106. Le maximum d'adsorption de l'uranium par le matériau Bêta à partir d'une solution de 100 mg/L en U(VI) est atteint pour un rapport solide /liquide égale à 1/100 ou 1/50.

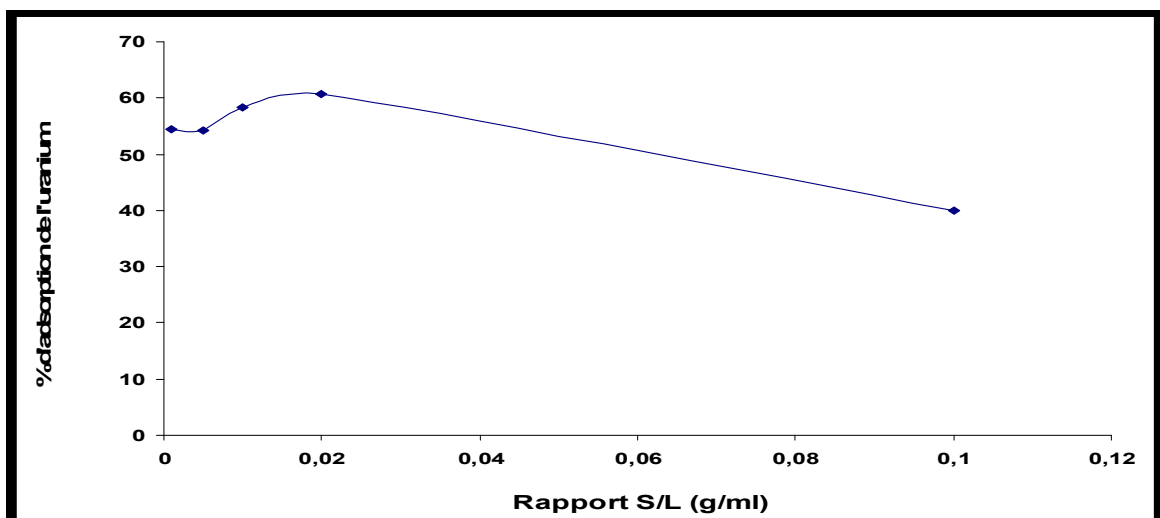


Figure 106. Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI) sur le matériau Bêta pH 5 ± 0.5 ; temps de contact 2 heures ; température ambiante.

IV.4.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium

Afin de voir l'influence de la température de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta, des expériences ont été réalisées en variant la température de 293.15 à 343.15 K. Cet effet est montré par la figure 107. Nous constatons que l'augmentation de la température favorise le phénomène d'adsorption. Le pourcentage d'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta augmente avec l'augmentation de la température, ceci indique que le processus de l'adsorption de l'uranium est de nature endothermique. Le pourcentage d'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta atteint les 93 % à 70°C.

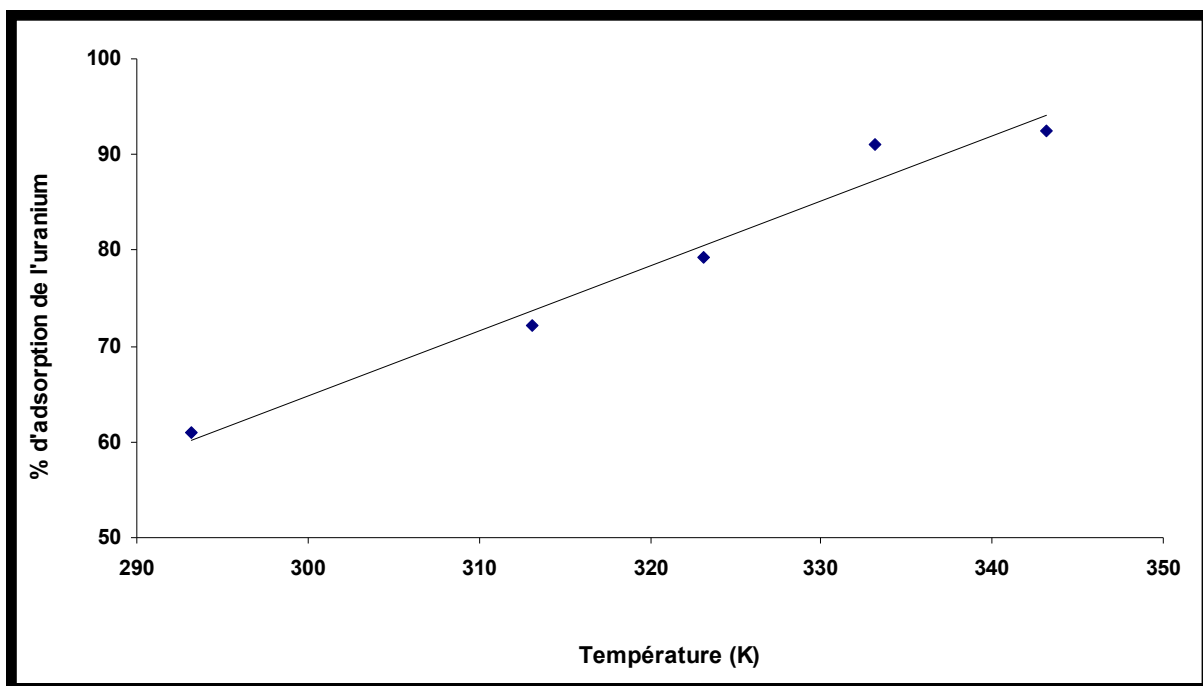


Figure 107. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta. Concentration initiale de l'uranium 100 mg/L ; pH 5 ± 0.5 ; $T = 293.15-343.15K$; $R (S/L)=1/100$; temps de contact 2 heures.

IV.4.6 Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'uranium

L'effet de la concentration initiale de l'uranium sur le matériau Bêta a été étudiée en fixant la masse du matériau 0.25 g à la température ambiante et en fixant le pH de la solution et en variant la concentration de 10-100 mg/L. Le pourcentage d'adsorption diminue en augmentant la concentration de l'ion uranyle. La capacité d'adsorption croit en augmentant la concentration initiale en uranium (fig. 108). La capacité d'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta est de l'ordre de 4 mg/g.

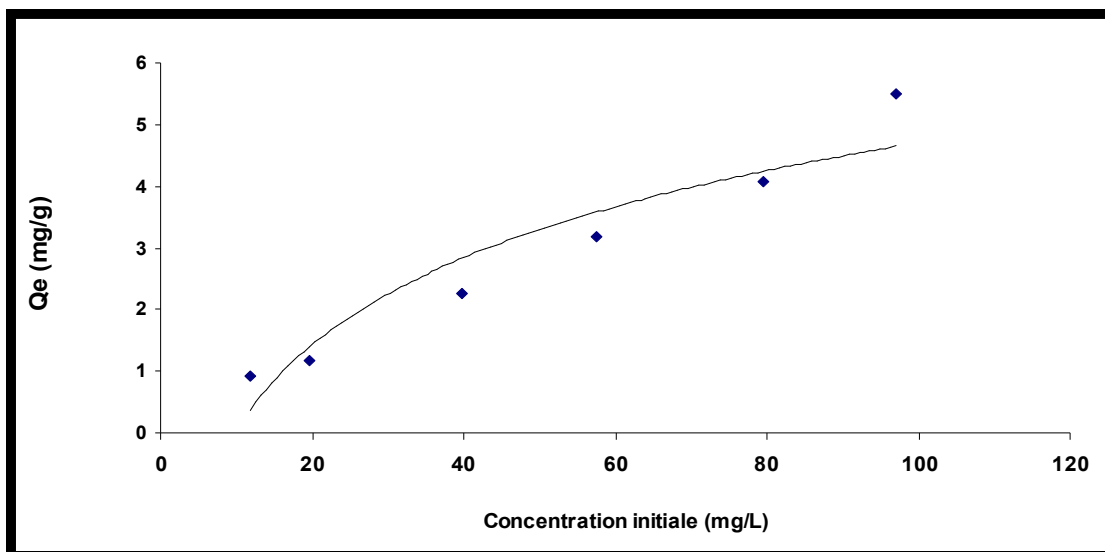


Figure 108. Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle sur le matériau Bêta.

IV.4.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur la zéolithe Bêta

IV.4.7.1 Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau Bêta est montrée par la figure 109.

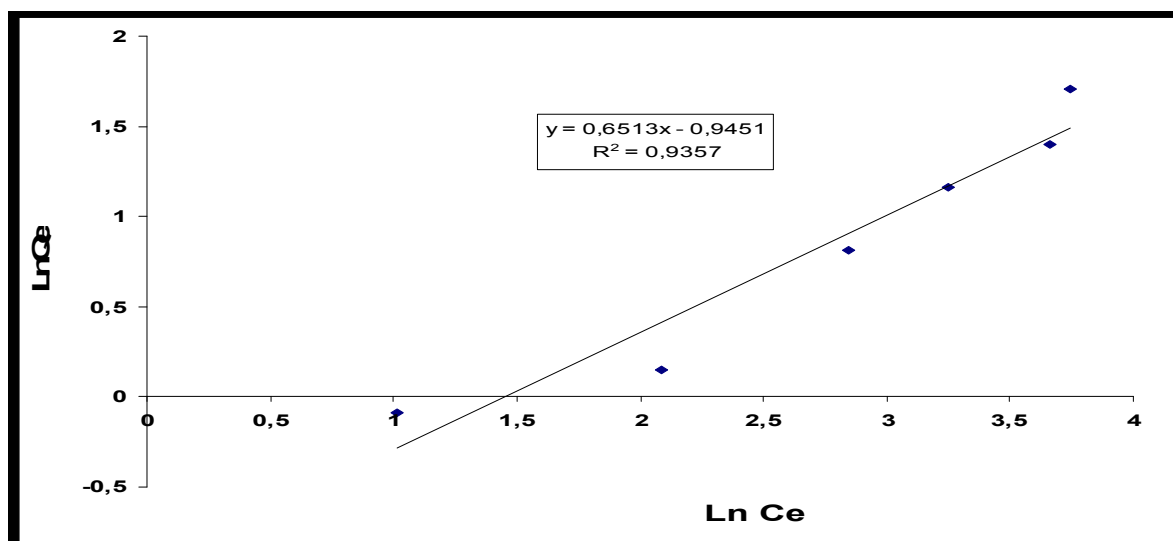


Figure 109. Isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau Bêta. Température 293.15K ; pH 3 ± 0.5 ; R (S/L)=1/100.

A partir des valeurs expérimentales de C_e et Q_e , nous avons calculé au moyen de la régression linéaire. Les constantes caractéristiques K_F et $1/n$ de l'isotherme sont regroupées dans le tableau 37 pour le matériau Bêta.

Tableau 37. Les constantes de l'isotherme de Freundlich

Matériau	pH	R^2	K_F (mg/g)	n
Bêta	3	0.9357	0.3866	1.535

IV.4.7.2 Isotherme d'adsorption d'après Langmuir

L'isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau Bêta est montrée par la figure 110.

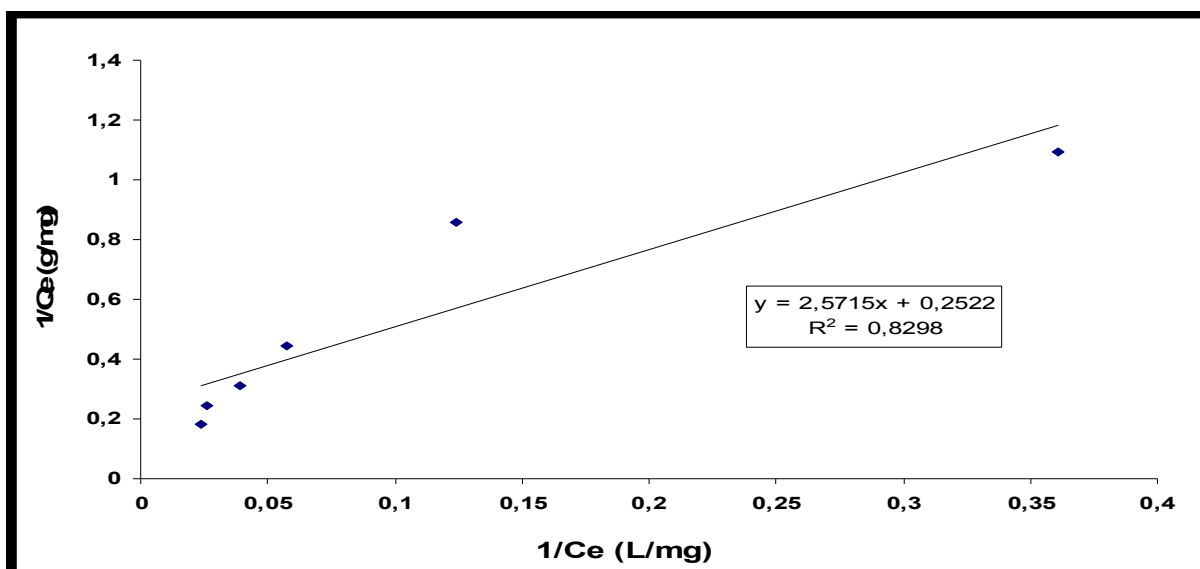


Figure 110. Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau Bêta. Température 293.15K ; pH 3 ± 0.5 ; R (S/L)=1/100.

Les constantes caractéristiques Q_0 capacité maximale et K_L constante d'équilibre de l'isotherme de Langmuir sont regroupées dans le tableau 38.

Tableau 38. Les constantes d'isotherme de Langmuir sur le matériau Bêta

Matériau	pH	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)
Bêta	3	0.8298	3.965	0.098

Les paramètres de Langmuir peuvent être utilisés pour voir l'affinité entre le matériau Bêta et l'ion à adsorbé en utilisant le facteur R_L . Les valeurs de R_L de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Bêta sont montrées dans la figure 111.

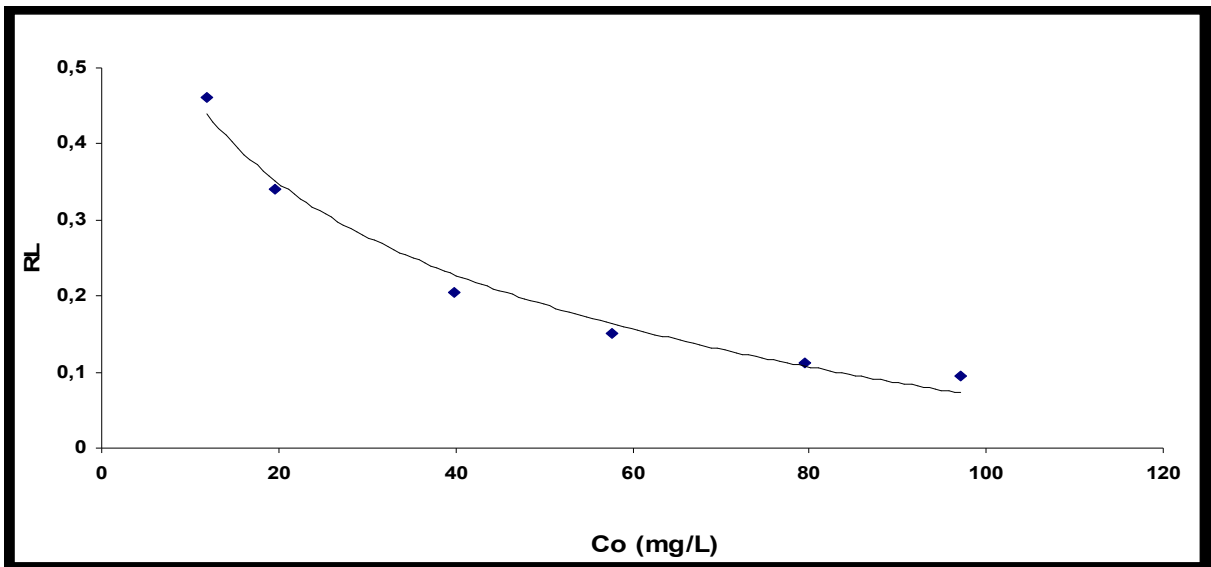


Figure 111. Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta.

Les valeurs de R_L sont entre 0 et 1 cela suggère que l'adsorption est favorable.

IV.4.7.3 Isotherme d'après Dubinin- Radushkevich (D-R) pour Bêta

L'isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau Bêta est montrée par la figure 112.

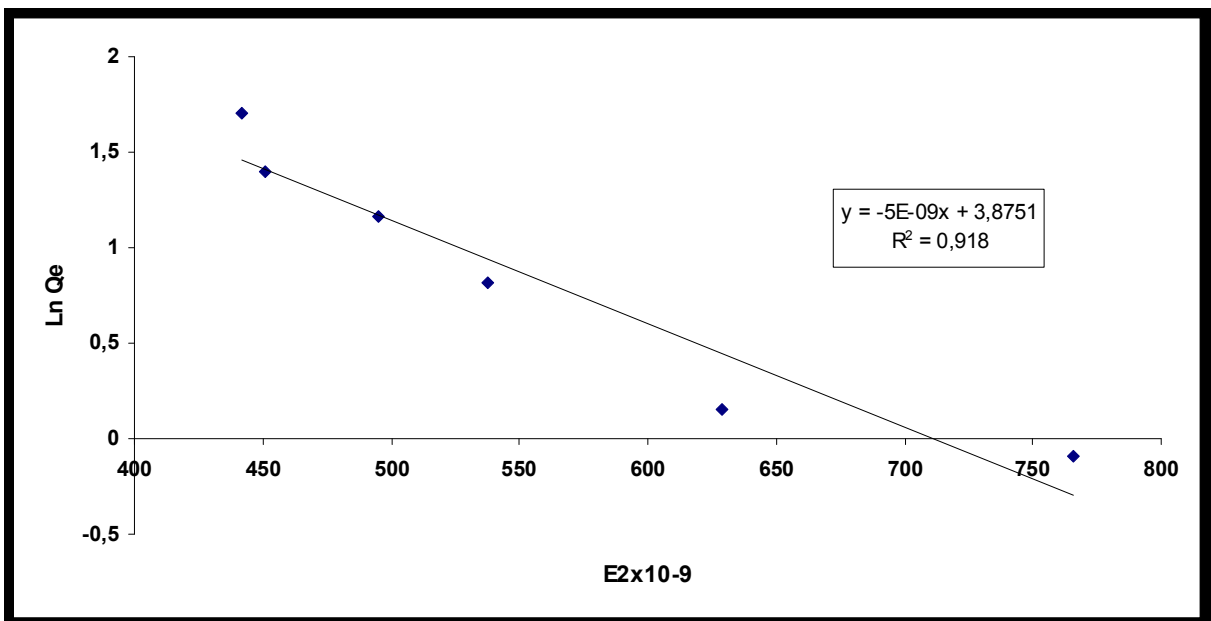


Figure 112. Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau Bêta. Température 293.15K ; pH 3 ± 0.5 ; $R(S/L) = 1/100$.

Les constantes caractéristiques du modèle de D-R sont représentées dans le tableau 39. D'après la valeur de E_a , le type de l'adsorption est une réaction d'échange d'ion car cette énergie d'adsorption est supérieure à 8 KJ/mole.

Tableau 39. Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Bêta.

	R^2	K_F (mg/g)	n	
Isotherme de Freundlich	0.9357	0.386	1.535	
Isotherme de Langmuir	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	
	0.8298	3.965	0.098	
Isotherme de D-R	R^2	Q_{max} (mg/g)	K (mole /l)	E_a (KJ/mole)
	0.918	48.18	-5×10^{-9}	10

Le type d'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Bêta est une adsorption chimique. D'après les valeurs de coefficient de corrélation des modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R) données dans le tableau 39, indiquent que le modèle de Freundlich est le plus convenable ($R^2 = 0.9357$). La valeur de n (affinité d'adsorption) est supérieure à 1, ceci indique que le processus d'adsorption est favorable. L'énergie (E_a) est de l'ordre de 10 KJ/mole, ceci explique que la réaction mise en jeu pour le processus d'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Bêta est une réaction d'échange d'ion. Les ions uranyles vont être échangés avec les cations Na^+ . La capacité d'adsorption maximale Q_0 calculée à partir des données expérimentales, est de l'ordre de 4 mg/g, même valeur trouvée par l'isotherme de Langmuir Q_0 (3.95 mg/g).

IV.4.8 Etude thermodynamique de l'adsorption de l'ion uranyle sur la Zéolithe Bêta

Les paramètres thermodynamiques dans le cas de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta ont été aussi déterminés. La figure 113 et le tableau 40 regroupent ces derniers paramètres.

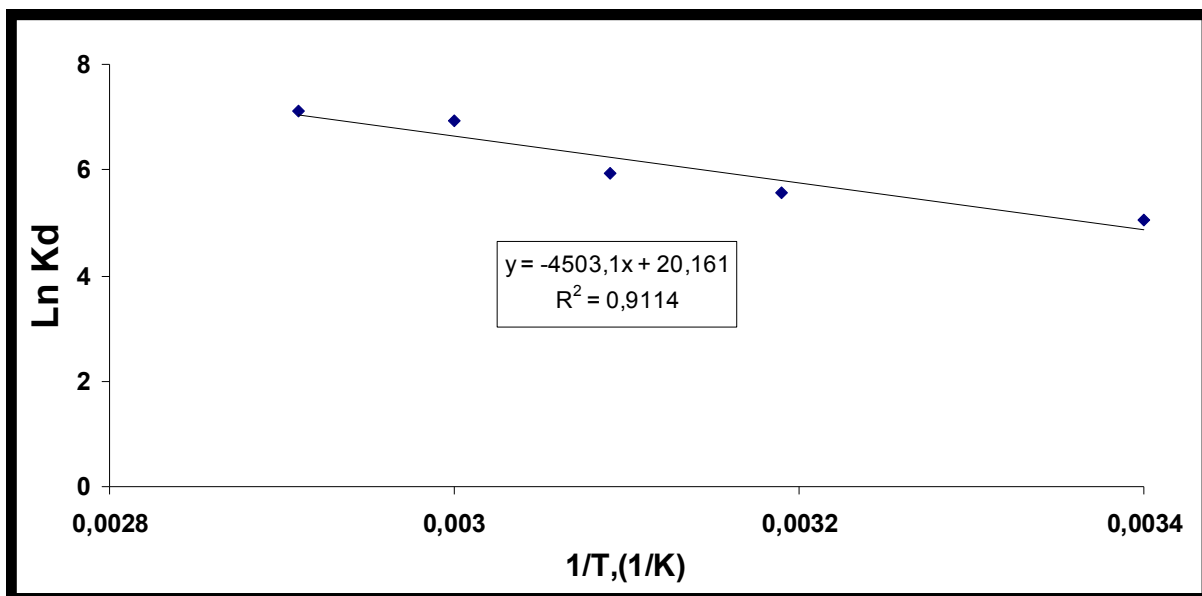


Figure 113. Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta

Tableau 40. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta.

Co (mg/L)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)				
			293.15K	313.15K	323.15K	333.15K	343.15K
100	37.438	167.61	-11.7	-15.05	-16.72	-18.40	-20.07

D'après la valeur positive de ΔH° , la réaction de l'adsorption de l'ion uranyle sur Bêta est endothermique. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. La réaction est très spontanée aux températures élevées. Le pourcentage d'adsorption atteint les 93% pour une température de 70°C. Dans le cas de la zéolithe Bêta, il semble bien que l'augmentation de la température favorise le phénomène d'adsorption.

IV.4.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Bêta

Afin d'examiner et contrôler le mécanisme de réaction d'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta, trois modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et diffusion intra particule) (fig. 114 à 116).

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolite Bêta a été étudiée à la température ambiante et à pH 5 ± 0.5 , concentration initiale 100 mg/L, R(S/L= 1/100).

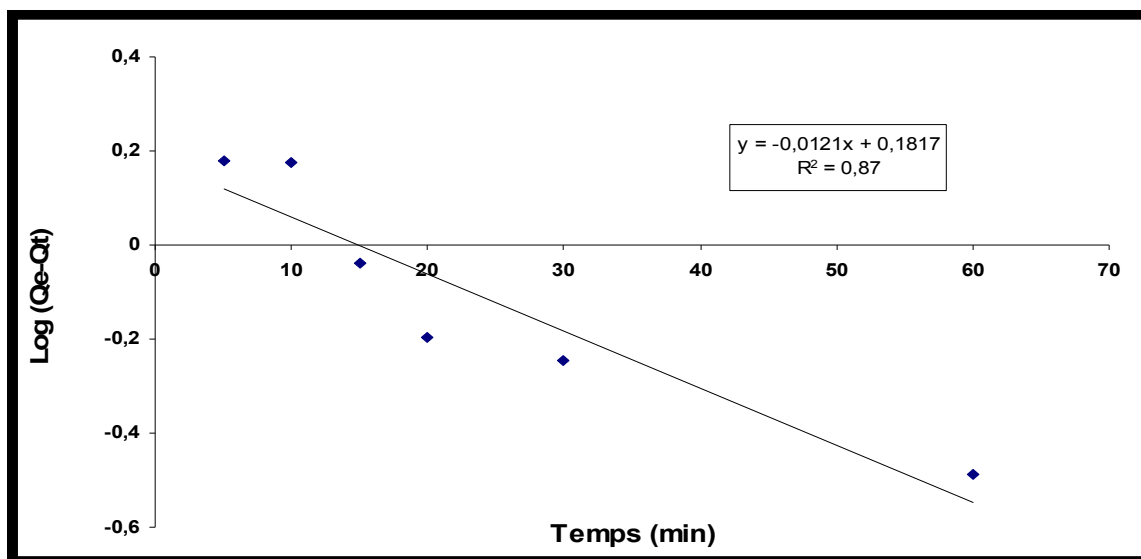


Figure 114. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Bêta, K_{1ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

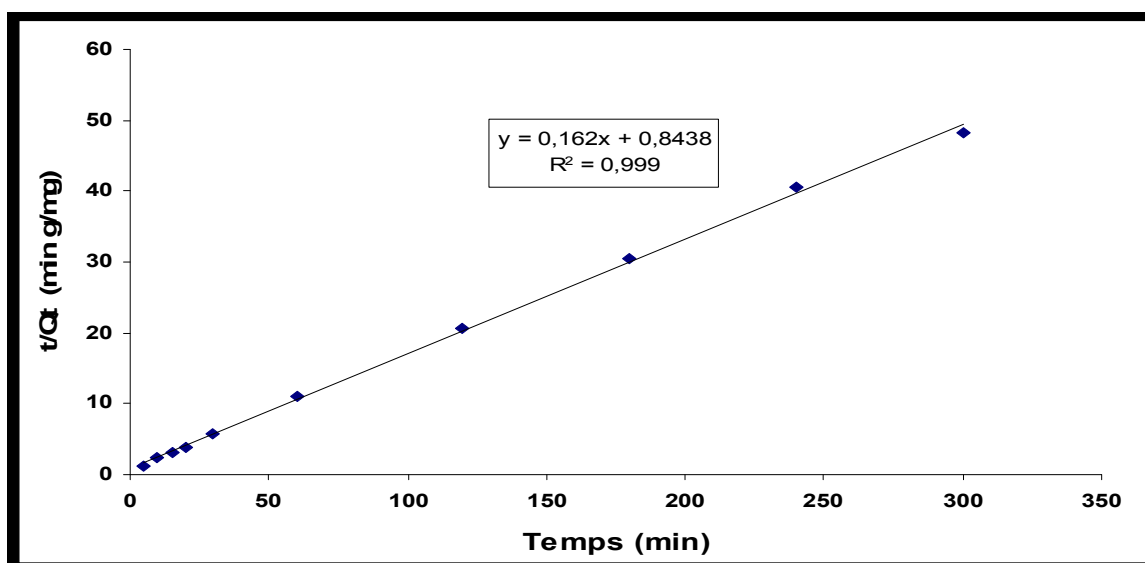


Figure 115. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

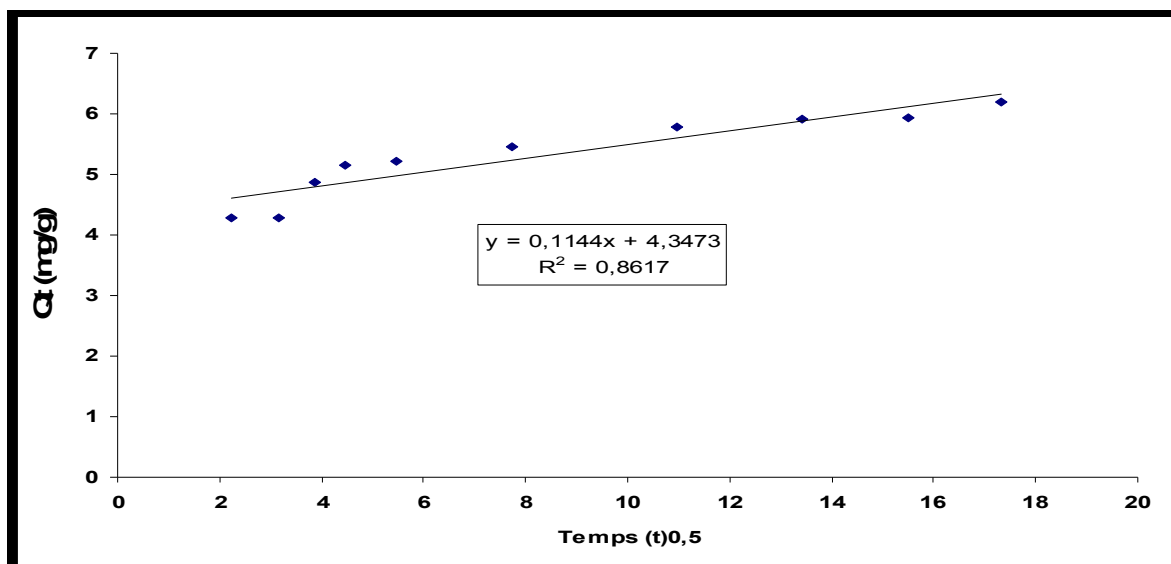


Figure 116. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule.

Les constantes de pseudo-premier ordre, de pseudo deuxième ordre et de la diffusion intra particule pour le matériau Bêta sont données dans le tableau 41.

Tableau 41. Constantes de pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intra particule pour le matériau Bêta.

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre				Diffusion intra particule	
Qe (mg/g)	K _{1ads} (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K _{2ads} (g/mg min)	h (mg/g.min)	R ²	Kp (mg/g.min ^{0.5})	R ²
1.52	0.028	0.87	6.17	0.031	1.18	0.999	0.1144	0.8617

D'après ces résultats, le modèle le plus adéquat est le pseudo-deuxième ordre qui manifeste un coefficient de corrélation de 0.999. La valeur de la capacité d'adsorption trouvée à travers le modèle dynamique pseudo-deuxième ordre (Q₀= 6 mg/g) est proche par rapport à celle trouvé par les valeurs expérimentales.

IV.4.10 Etude des paramètres de cinétique de l'échange. Cas de la zéolithe Bêta

IV. 4.10.1 Détermination du coefficient de diffusion intra granulaire :

- Coefficient de diffusion aux temps courts :

De la même façon que précédemment, nous avons déterminé les coefficients de diffusion intra granulaires aux temps courts et longs (fig. 117 et 118). Les valeurs de ces derniers sont données dans le tableau 42.

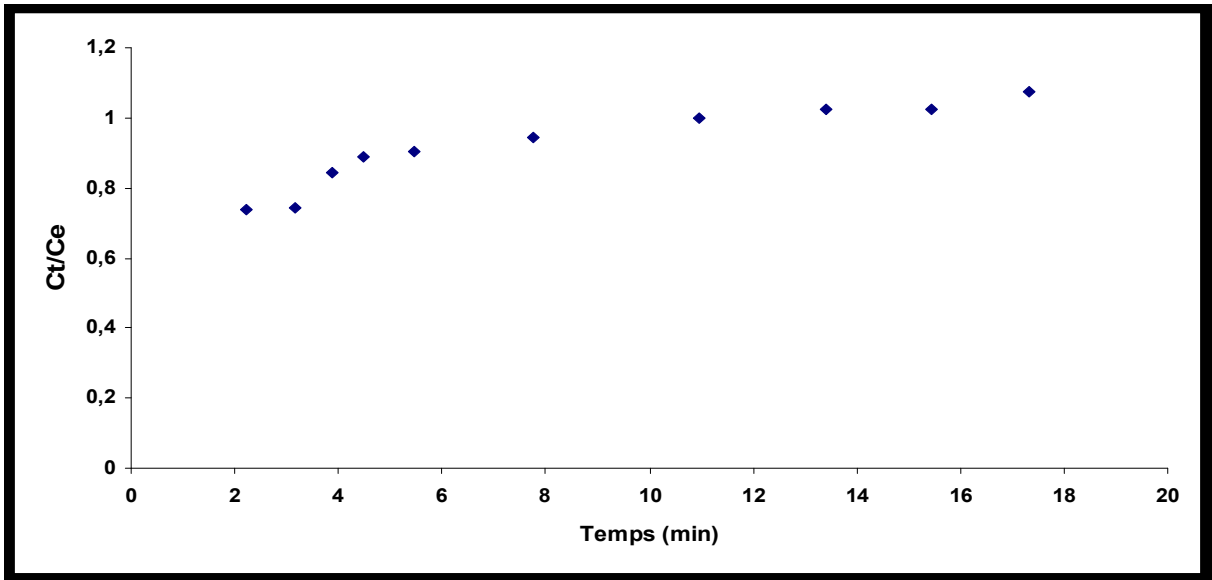


Figure 117. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe Bêta aux temps courts.

- Coefficient de diffusion aux temps longs

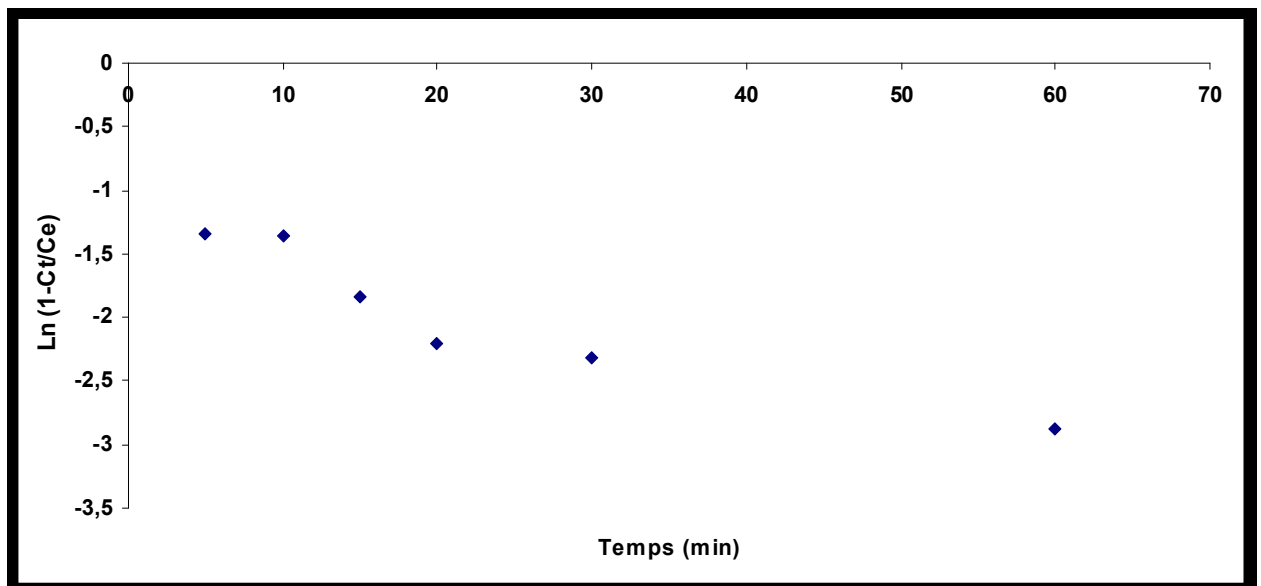


Figure 118. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe Bêta aux temps longs.

Tableau 42. Coefficients de diffusion aux temps courts D_i et aux temps longs (D_f) pour l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Bêta.

Matériau	Coefficient de diffusion aux temps courts (D_i) / m^2/s	Coefficient de diffusion aux temps longs (D_f) / m^2/s
Bêta	5×10^{-15}	$0,085 \times 10^{-15}$

- **Validation du modèle de Fick aux temps courts et longs pour le matériau Bêta**

Pour vérifier la validité de l'approximation effectuée aux temps courts qui découle des lois de Fick, une comparaison des courbes expérimentales et celles théoriques a été effectuée. Les figures 119 et 120 présentent les comparaisons d'expérimentales et théoriques permettant de vérifier la loi de Fick.

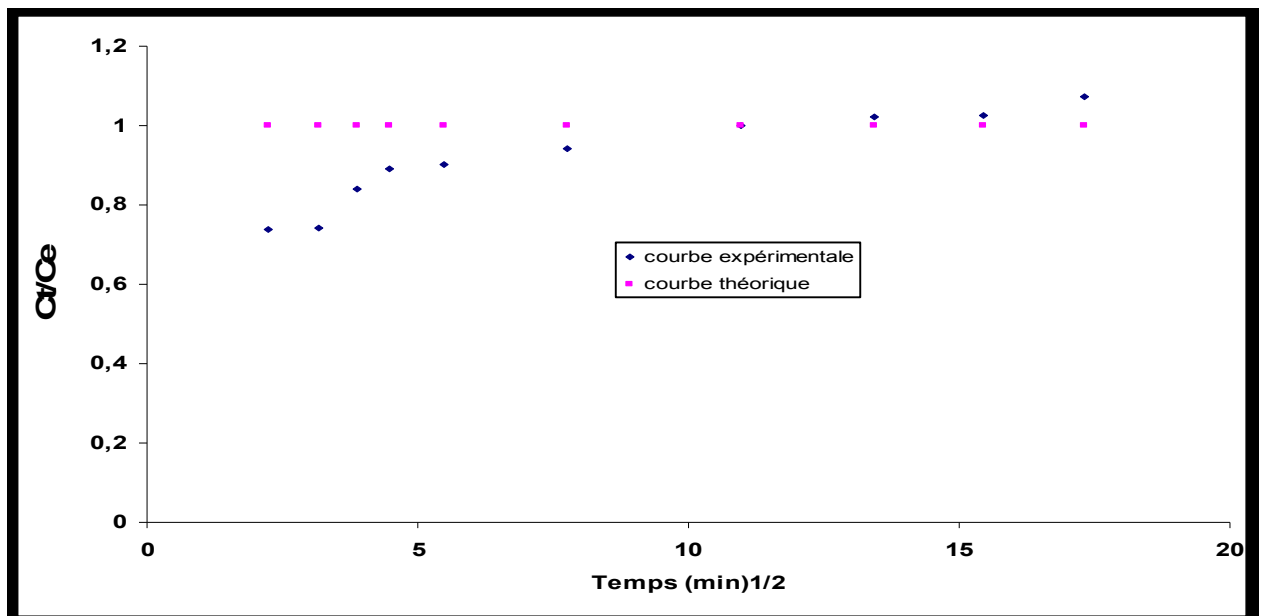


Figure 119. Comparaison des courbes théoriques et expérimentales pour la Bêta aux temps courts.

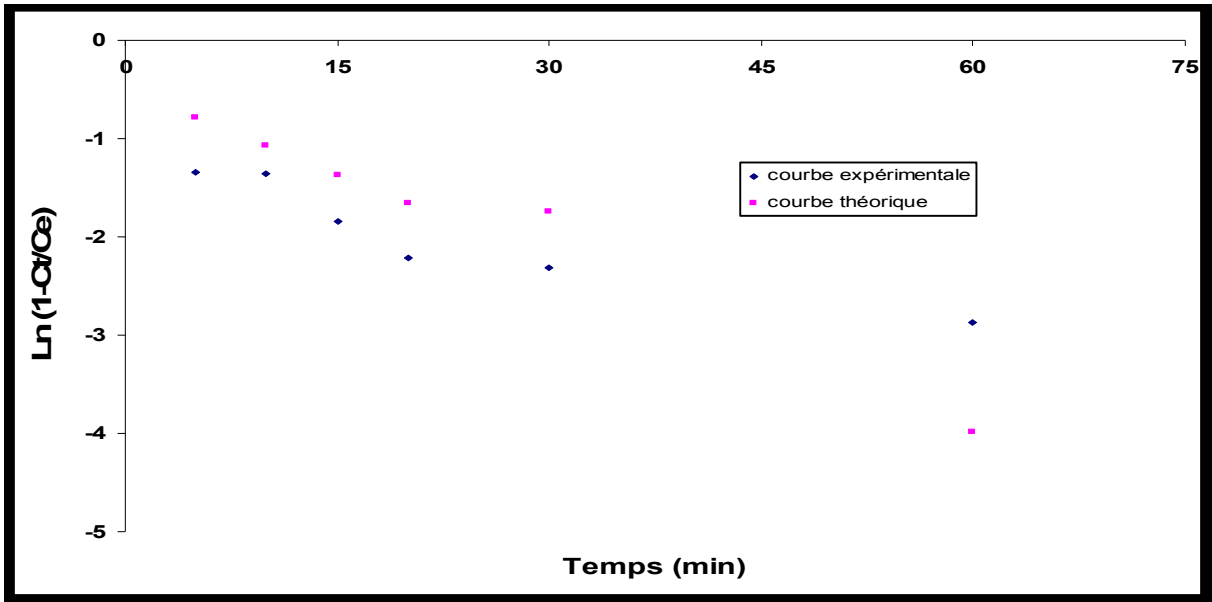


Figure 120. Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps Longs pour Bêta.

Concernant les courbes expérimentales et théoriques pour la zéolithe Bêta, nous remarquons que ces dernières ne sont pas superposables aux temps courts ni aux temps longs. Ce qui indique que la loi de Fick n'est pas valide dans ces conditions.

IV.4.11 Caractérisation du matériau Bêta après traitement

L'analyse par fluorescence X de l'échantillon Bêta après application a montré que le pourcentage de l'uranium fixé est de 0.7 % mass. et celui du sodium 0.08 % mass.. Celui ci était de 0.26 % mass avant échange, ce qui montre qu'il y a eu bien un échange ionique.

IV.5 La zéolithe Faujasite NaY : Etude paramétrique

Cette partie a pour objectif d'étudier l'adsorption de l'Uranium par le matériau élaboré NaY, ainsi que l'effet des paramètres opératoires sur cette réaction. Ces paramètres sont la concentration initiale de l'Uranium dans la phase aqueuse du nitrate d'uranyle, le pH et le temps de contact, le Rapport solide sur liquide (S/L), température.

IV.5.1 Effet de la variation de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaY

Cet effet a été étudié selon les conditions opératoires suivantes : pH 3 ± 0.5 ; Rapport S/L 1/100, m=0.1g ; Temps de contact 5 heures ; Vitesse d'agitation 350 tr/min ; température ambiante ; Solution uranifère initiale (10-100 mg/L) (fig. 121).

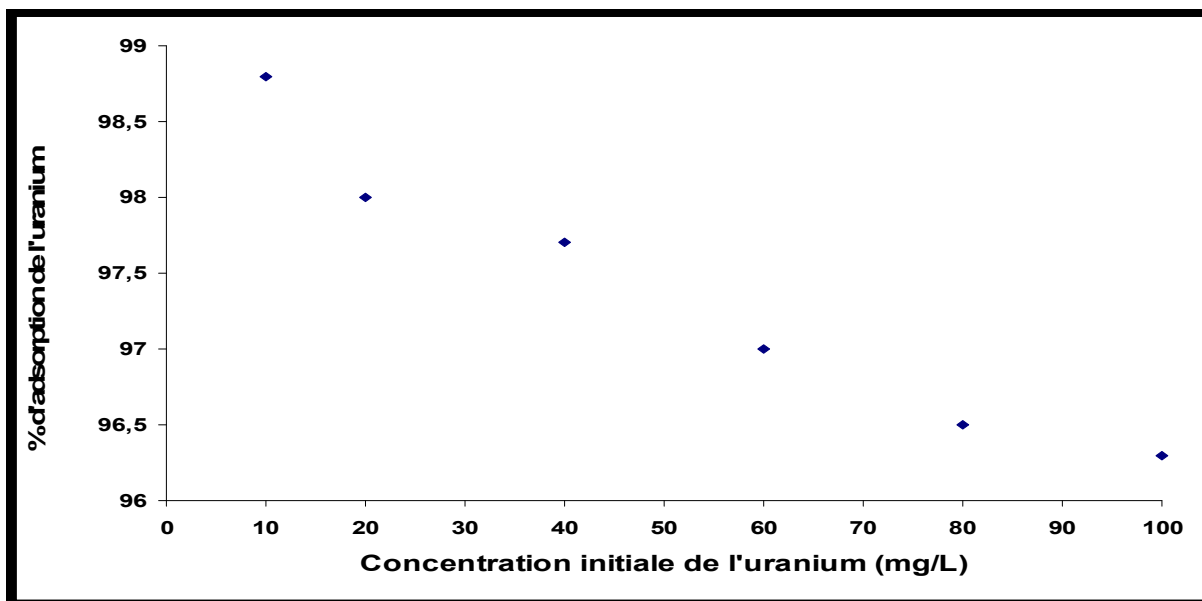


Figure 121. Effet de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe NaY. température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; pH 3 ± 0.5 ; temps de contact 5 heures; R (S/L)=1/100.

Le pourcentage de l'uranium adsorbé diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de l'uranium dans la solution aqueuse. Les ions uranyles UO_2^{+2} sont fortement adsorbés par le matériau élaboré NaY dans cette gamme de concentration (10-100 mg/l) et à pH 3. La concentration de 100 mg/L est utilisée pour toute l'étude car les effluents à traiter sont de cet ordre. D'après ces résultats l'uranium est fortement adsorbé sur le matériau NaY à différentes concentrations. On peut utiliser ce matériau pour traiter des solutions uranifères qui titre de 10-100 mg/L car le pourcentage d'adsorption à différentes concentrations dépasse les 96%.

IV.5.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe Faujasite NaY a été réalisée en variant le pH de la solution de $0.5-11\pm 0.5$ à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. La zéolithe NaY se dissout à $\text{pH} \leq 1.5$. Cet effet est illustré par la figure 122. Le pH de la phase aqueuse semble

être un facteur de contrôle dans l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré. Le pourcentage d'adsorption est au maximum à pH 2,5. L'adsorption atteint les 98 % à pH 2,5.

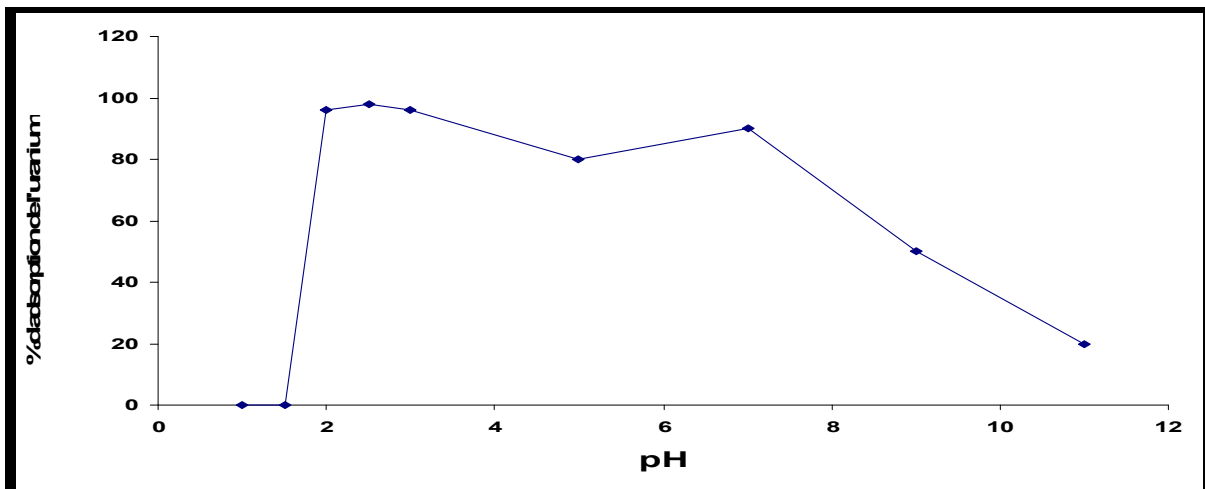


Figure 122. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaY. concentration initiale 100 mg/L ; température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; temps de contact 5 heures ; R (S/L)= 1/100.

IV.5.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe NaY a été étudiée à la température ambiante et à pH= 2,5. Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 123. La cinétique d'adsorption de l'Uranium est constituée de deux phases, Après 60 mn de réaction, l'Uranium adsorbé atteint une valeur maximale, cette valeur est choisie comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

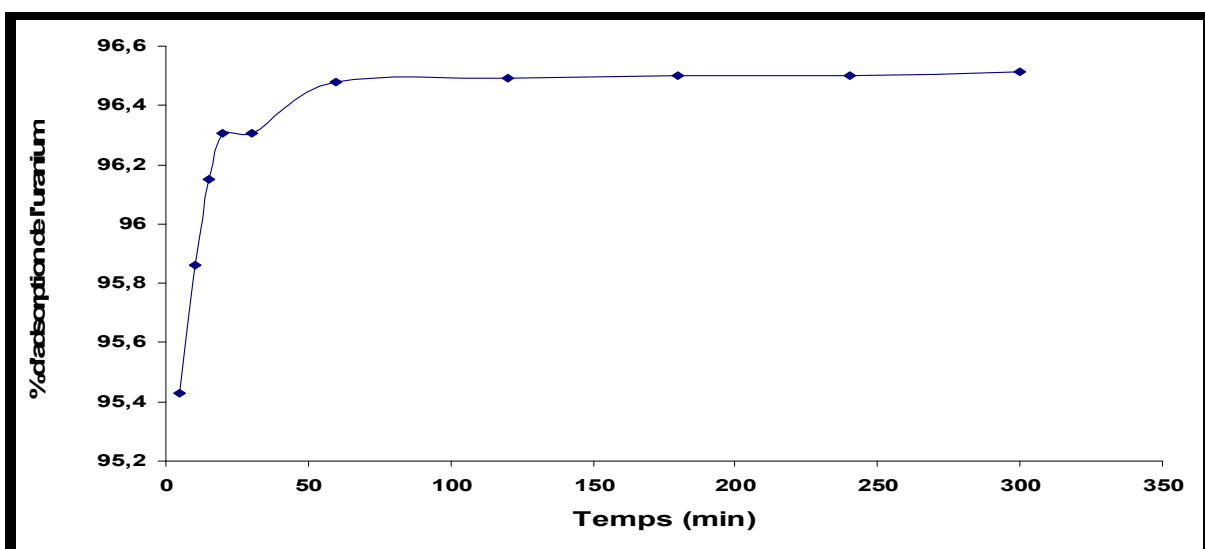


Figure 123. Effet du temps de contact de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY. concentration initiale 100 mg/L ; pH $2,5 \pm 0,5$; température 293.15K ; R(S/L)=1/100.

IV.5.4 Effet du Rapport S/L sur l'adsorption de l'uranium

Les expériences en batch utilisant différents rapports S/L ont été réalisées afin de voir l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption de l'uranium. Ces dernières ont été réalisées à la température ambiante, pH $2,5\pm 0,5$, et un temps de contact 1heure. Les résultats sont présentés sur la figure 124. Le maximum d'adsorption de l'uranium par le matériau NaY à partir d'une solution de 100 mg/L en U(VI) est atteint le maximum pour un rapport solide /liquide égale à 1/100 ou 1/200.

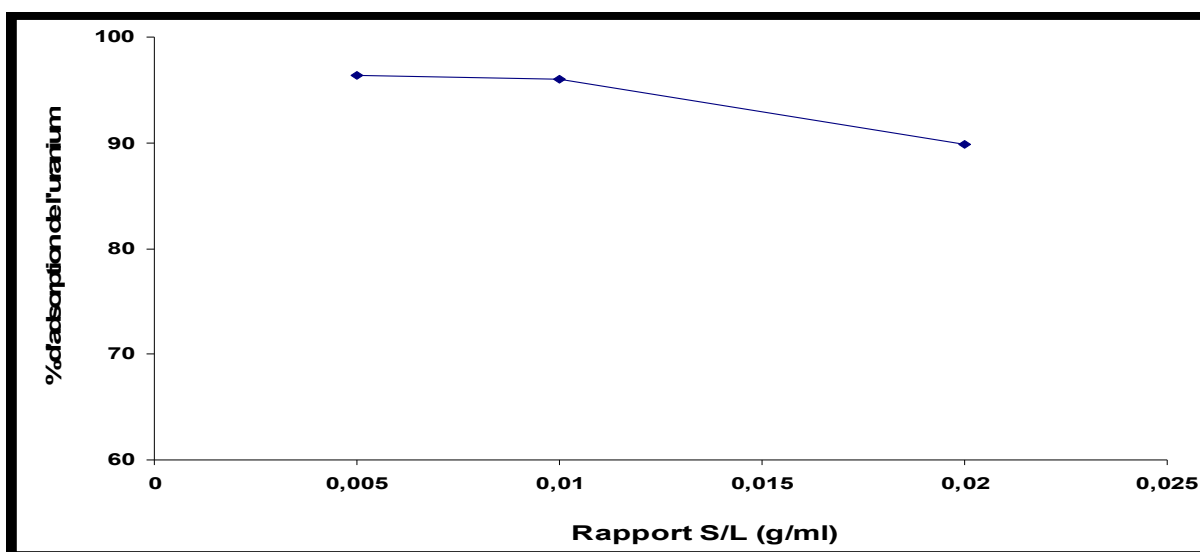


Figure 124. Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI) sur le matériau NaY. pH $2,5\pm 0,5$; temps de contact 1heure ; température ambiante).

IV.5.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium

Afin de voir l'influence de la température de l'adsorption de l'uranium sur le matériau Faujasite NaY, des expériences en batch et dans un bain thermostaté ont été réalisés en variant la température de 293.15 à 353.15K. Cet effet est montré par figure 125 où nous constatons que l'augmentation de la température défavorise le phénomène d'adsorption. Le pourcentage d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY diminue en augmentant la température, ceci indique que le processus de l'adsorption de l'uranium est de nature exothermique. Ainsi, la température défavorise le phénomène d'adsorption sur le matériau NaY.

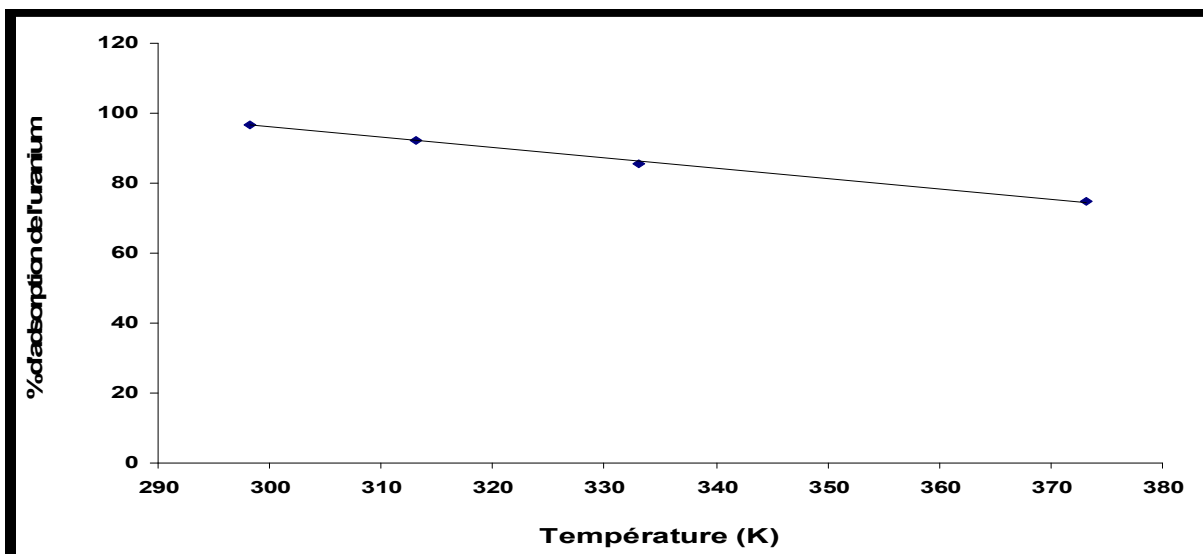


Figure 125. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY. Concentration initiale de l'uranium 100 mg/L ; pH 2,5±0.5 ; T= 293.15-353.15K ; R(S/L)=1/100.

IV.5.6 Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'uranium

L'effet de la concentration initiale de l'uranium sur le matériau NaY a été étudié en fixant la masse du matériau 0.25 g à la température ambiante et en fixant le pH de la solution et en variant la concentration de 10-100 mg/L. Le pourcentage d'adsorption diminue en augmentant la concentration de l'ion uranyle. La capacité d'adsorption Q_e croît avec l'augmentation de la concentration de l'uranium à l'équilibre (fig. 126). La capacité d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY est de l'ordre de 8 mg/g.

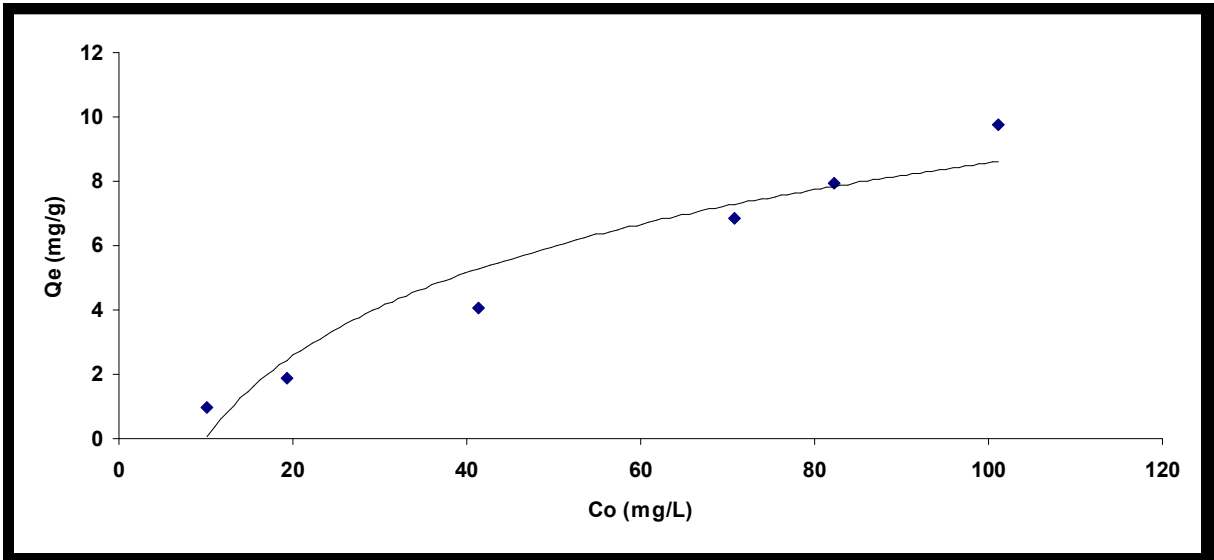


Figure 126. Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle sur le matériau NaY.

IV.5.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur la zéolithe Faujasite NaY

IV.5.7.1 Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau NaY est montrée par la figure 127.

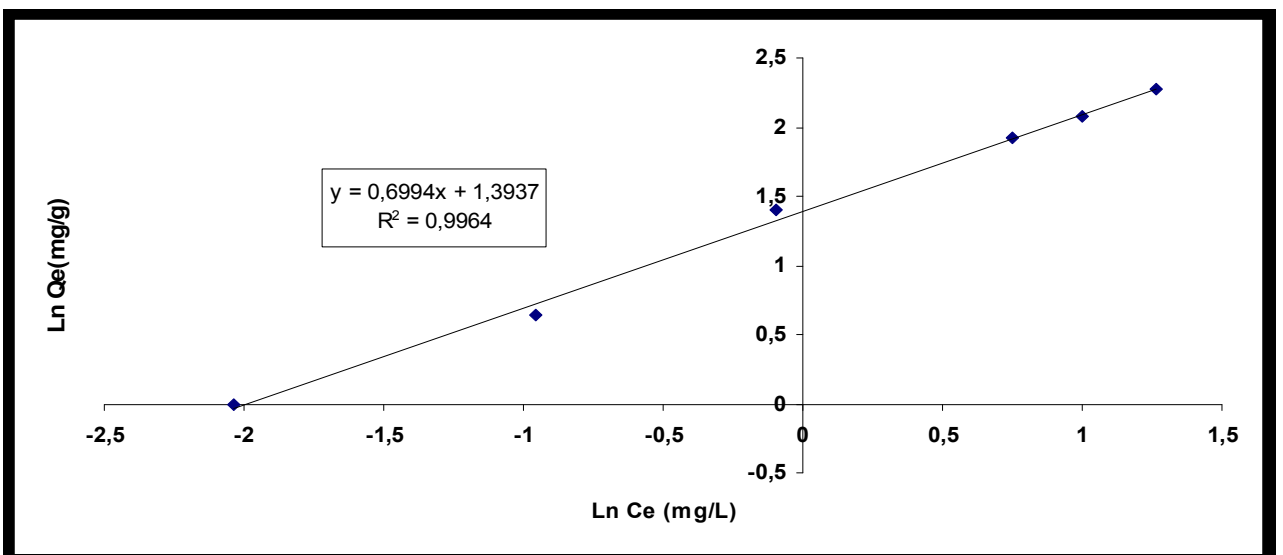


Figure 127. Isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau NaY. Température 293.15K ; pH 3±0.5 ; R (S/L)=1/100.

A partir des valeurs expérimentales de C_e et Q_e , nous avons calculé au moyen de la régression linéaire les constantes caractéristiques K_F et $1/n$ (tableau 43).

Tableau 43. Constantes de l'isotherme de Freundlich

Matériau	pH	R^2	K_F (mg/g)	n
NaY	3	0.9964	4.03	0,7

IV.5.7.2 Isotherme d'adsorption d'après Langmuir

L'isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaY est montrée par la figure 128.

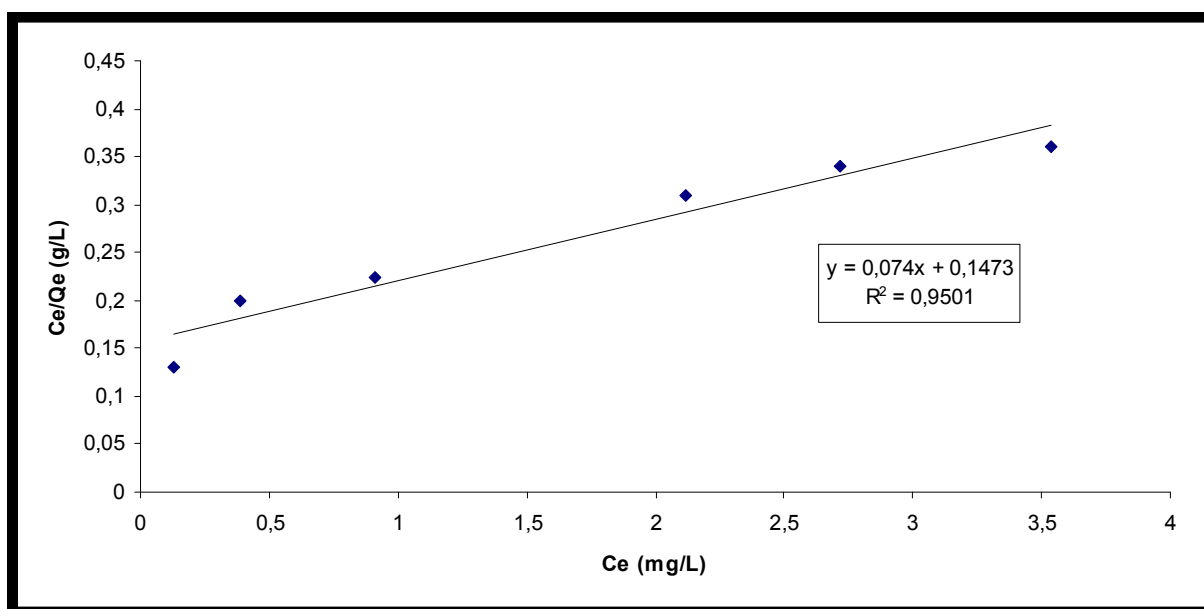


Figure 128. Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau NaY. Température 293.15K ; pH 3±0.5 ; R (S/L)=1/100.

Les constantes caractéristiques Q_0 et K_L sont regroupées dans le tableau 44.

Tableau 44. Constantes d'isotherme de Langmuir sur le matériau Bêta

Matériau	pH	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)
NaY	3	0.9501	13.51	0.064

D'après les valeurs du Facteur de séparation R_L dans le cas de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY qui sont comprises entre 0 et 1 (fig. 129), l'adsorption est favorisée dans ces conditions.

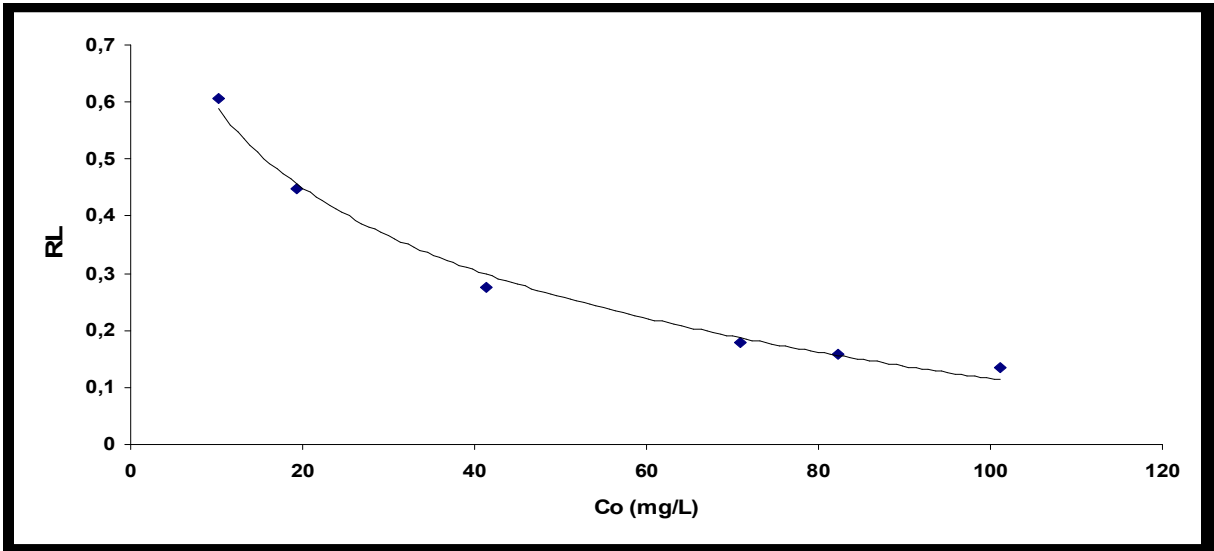


Figure 129. Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY

IV.5.7.3 Isotherme d'après Dubinin- Radushkevich (D-R) pour NaY

L'isotherme d'adsorption selon Dubinin- Radushkevich (D-R) de l'uranium sur le matériau NaY est montrée par la figure 130.

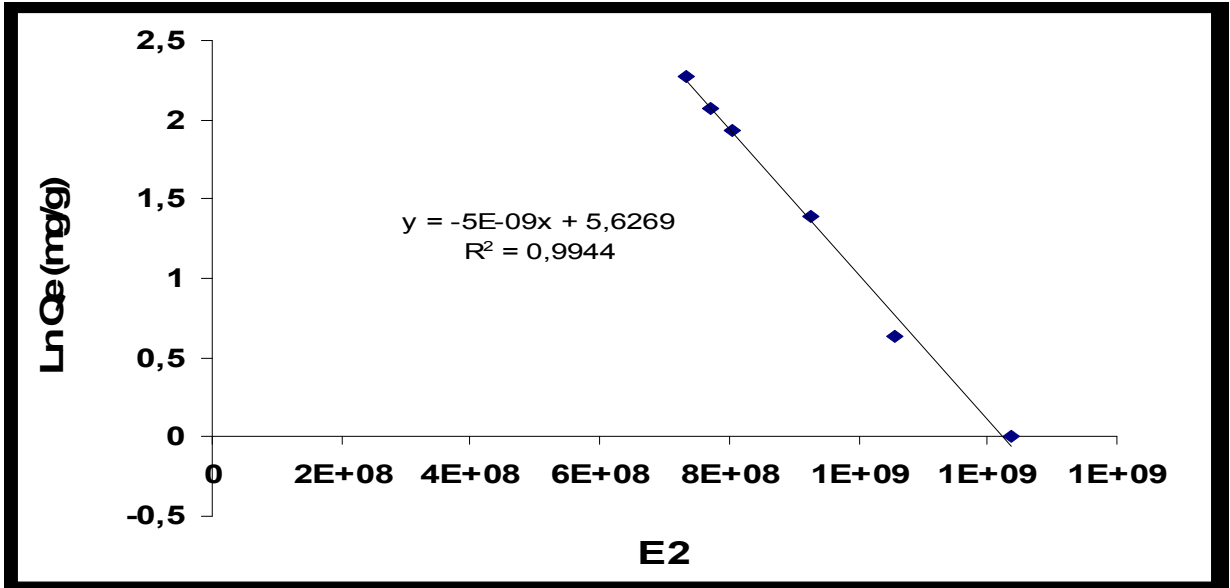


Figure 130. Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau NaY. Température 293.15 ; pH 3±0.5; R (S/L)=1/100.

Le tableau 45 regroupe les constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaY.

Tableau 45. Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaY.

Type d'isotherme	R^2	K_F (mg/g)	n	
Isotherme de Freundlich	0,9964	4,03	0,7	
Isotherme de Langmuir	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	
	0,9501	13,51	0,064	
Isotherme de D-R	R^2	Q_{max} (mg/g)	K (mole /l)	E_a (KJ/mole)
	0.9944	277,79	-5×10^{-9}	10

D'après les valeurs de coefficient de corrélation des modèles de Freundlich, Langmuir et, Dubinin-Radushkevich (D-R) donnés dans le tableau 45, il ressort que le modèle de Freundlich et D-R sont bien représentés ($R^2 = 0,9964, 0,9944$).

La valeur de n (affinité d'adsorption) est inférieure à 1, indique que le processus d'adsorption est défavorable. L'énergie (E_a) est de l'ordre de 10 KJ/mole, ceci explique que la réaction mise en jeu pour le processus d'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaY est une réaction d'échange d'ion.

IV.5.8 Etude thermodynamique de l'adsorption de l'ion uranyle sur la Zéolithe NaY

Les paramètres thermodynamiques dans le cas de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY ont été aussi déterminés. La figure 131 et le tableau 46 regroupent ces paramètres.

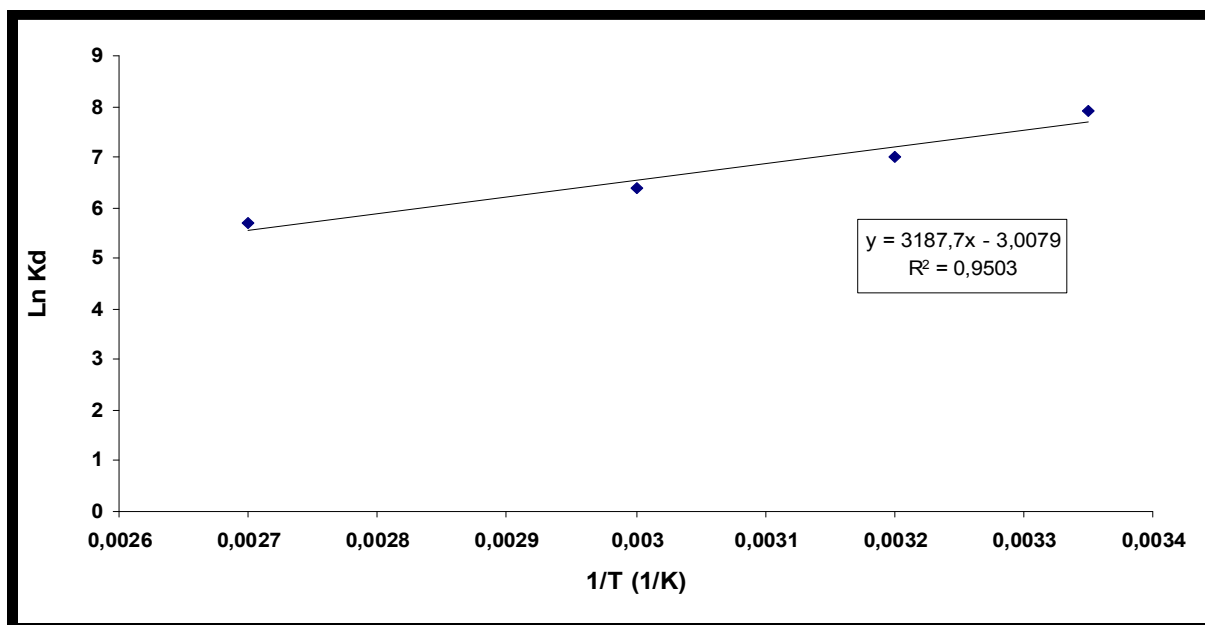


Figure 131. Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY

Tableau 46. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY.

Co (mg/L)	ΔH° (KJ/mol ¹)	ΔS° (J.mol ¹ .K ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ¹)			
			293.15K	313.15K	333.15K	373.15K
100	-26,50	-25,01	-19,17	-18,67	-18,17	-17,17

D'après la valeur négative de ΔH° , le processus ou la réaction de l'adsorption de l'ion uranyle sur NaY est exothermique. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY. La réaction est très spontanée dans les températures faibles. Le pourcentage d'adsorption atteint les 70 % pour une température de 80°C. L'augmentation de la température défavorise le phénomène d'adsorption. Ces résultats montrent que la zéolithe Faujasite NaY peut effectivement être utilisée pour la séparation de l'uranium à partir des solutions aqueuses.

IV.5.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Faujasite NaY

Afin d'examiner et contrôler le mécanisme de réaction d'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY, trois modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et diffusion intra particule) (fig. 132 à 134).

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe NaY a été étudiée à la température ambiante et à pH $2,5 \pm 0,5$, concentration initiale 100 mg/L, R(S/L) 1/100).

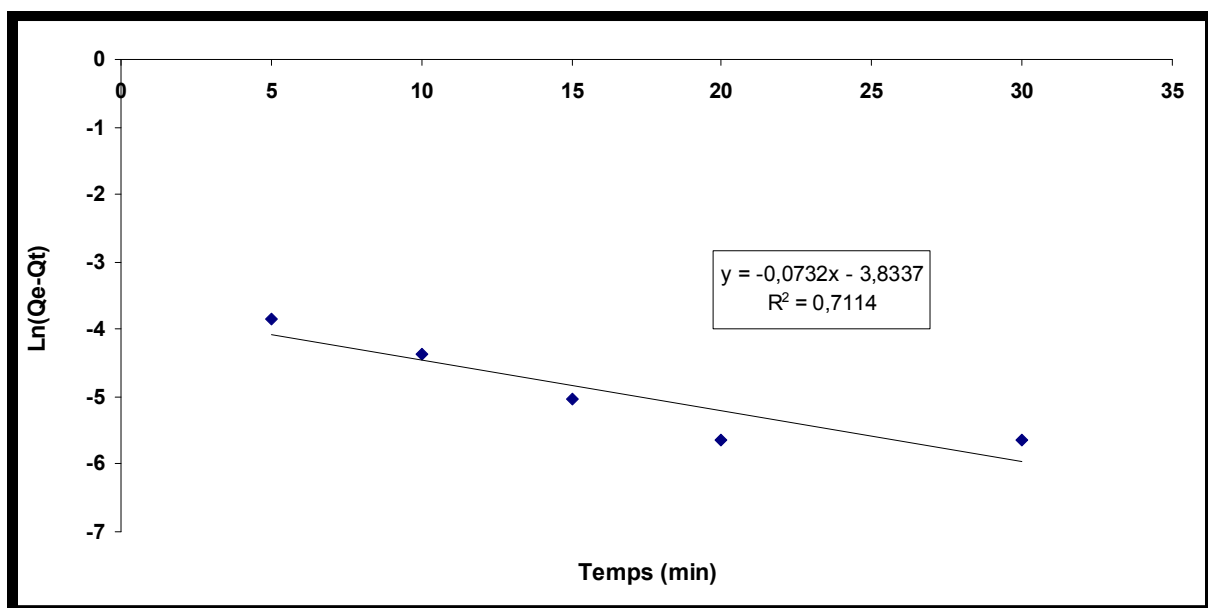


Figure 132. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY, K_{1ads} et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

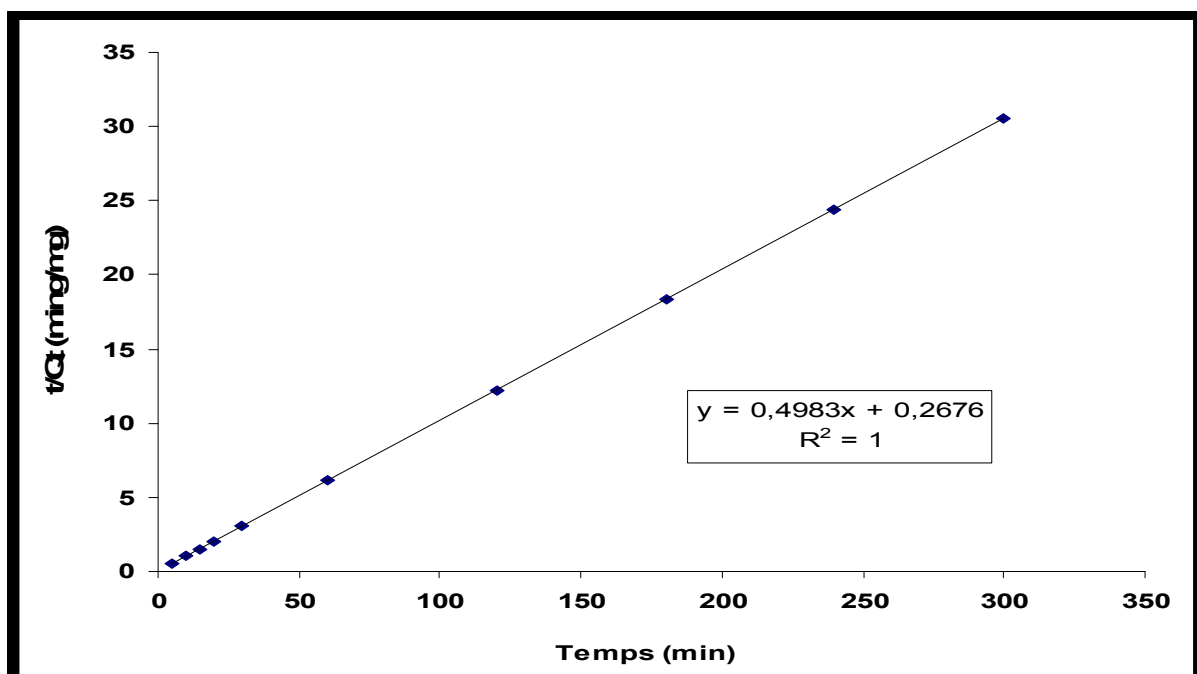


Figure 133. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

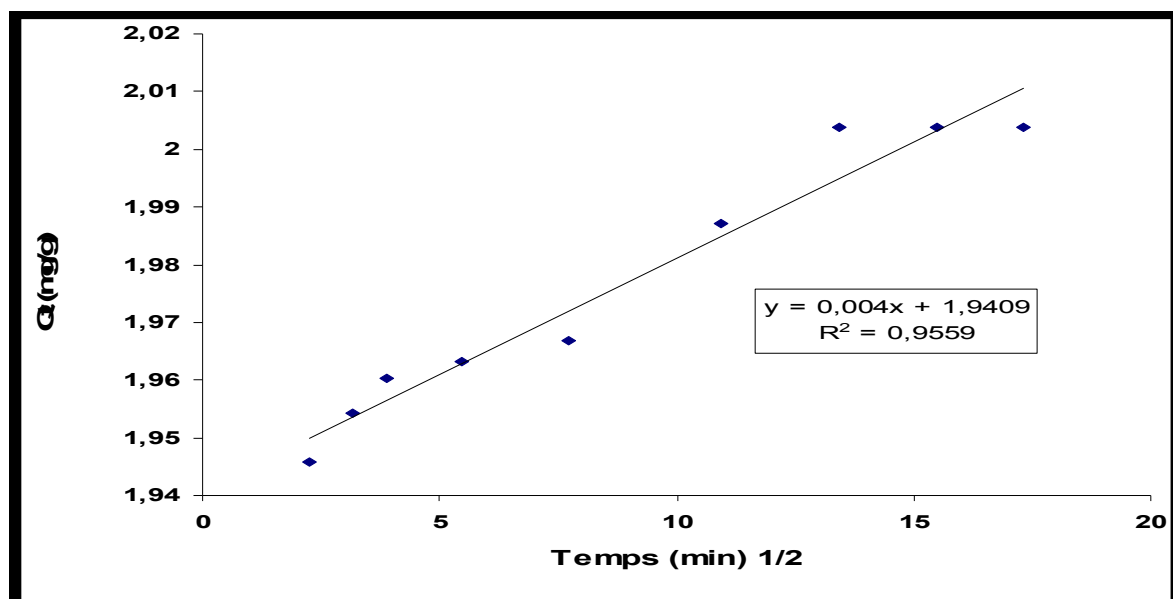


Figure 134. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particule.

Les constantes de pseudo-premier ordre, de pseudo deuxième ordre et de la diffusion intra particule pour le matériau NaY sont données dans le tableau 47.

Tableau 47. Les constantes de Pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intra particule pour le matériau NaY.

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre				Diffusion intraparticule	
Qe (mg/g)	K _{1ads} (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K _{2ads} (g/mg min)	h (mg/gmin)	R ²	Kp (mg/gmin ^{0.5})	R ²
0.022	0.073	0.71	2.01	0.93	0.27	1	0.004	0.9559

D'après les résultats mentionnés dans le tableau précédant 47 par l'application des trois modèles dynamiques, le modèle le plus adéquat est le pseudo-deuxième ordre pour décrire l'adsorption de l'uranium sur le matériau NaY. La valeur de la capacité d'adsorption Q₀ trouvée par ce modèle (9.8 mg/g) est proche à la valeur trouvée par les données expérimentales.

IV.5.10 Etude des paramètres de cinétique de l'échange

IV.5.10.1 Détermination du coefficient de diffusion intra granulaire

- Coefficient de diffusion aux temps courts :

De la même façon que précédemment, nous avons déterminé les coefficients de diffusion intra granulaires aux temps courts et longs (fig. 135 et 136). Les valeurs de ces derniers sont données dans le tableau 48.

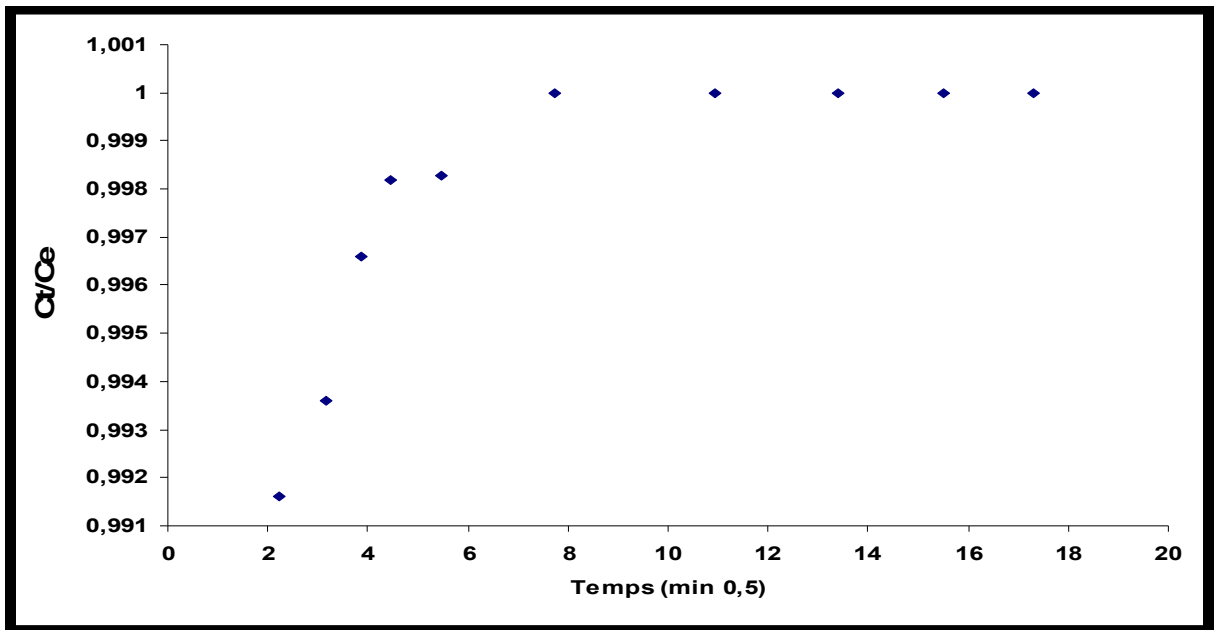


Figure 135. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaY aux temps courts

- Coefficient de diffusion aux temps longs

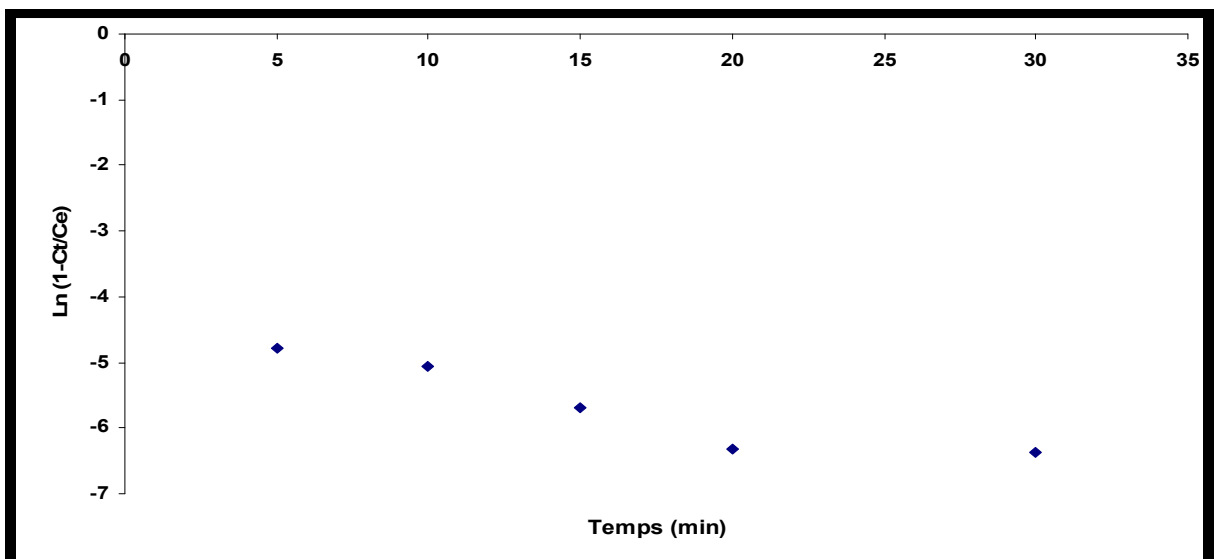


Figure 136. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe NaY aux temps longs

Tableau 48. Coefficients de diffusion aux temps courts D_i et aux temps longs (D_f) pour l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau NaY.

Matériau	Coefficient de diffusion aux temps courts (D_i) / m^2/s	Coefficient de diffusion aux temps longs (D_f) / m^2/s
NaY	$7,5 \times 10^{-12}$	$0,6 \times 10^{-12}$

- **Validation du modèle de Fick aux temps courts et longs pour le matériau Faujasite Y**

Pour vérifier la validité de l'approximation effectuée aux temps courts qui découle des lois de Fick, une comparaison des courbes expérimentales et celles théoriques a été effectuée.

Les figures 137 et 138 présentent les comparaisons d'expérimentales et théoriques permettant de vérifier la loi de Fick.

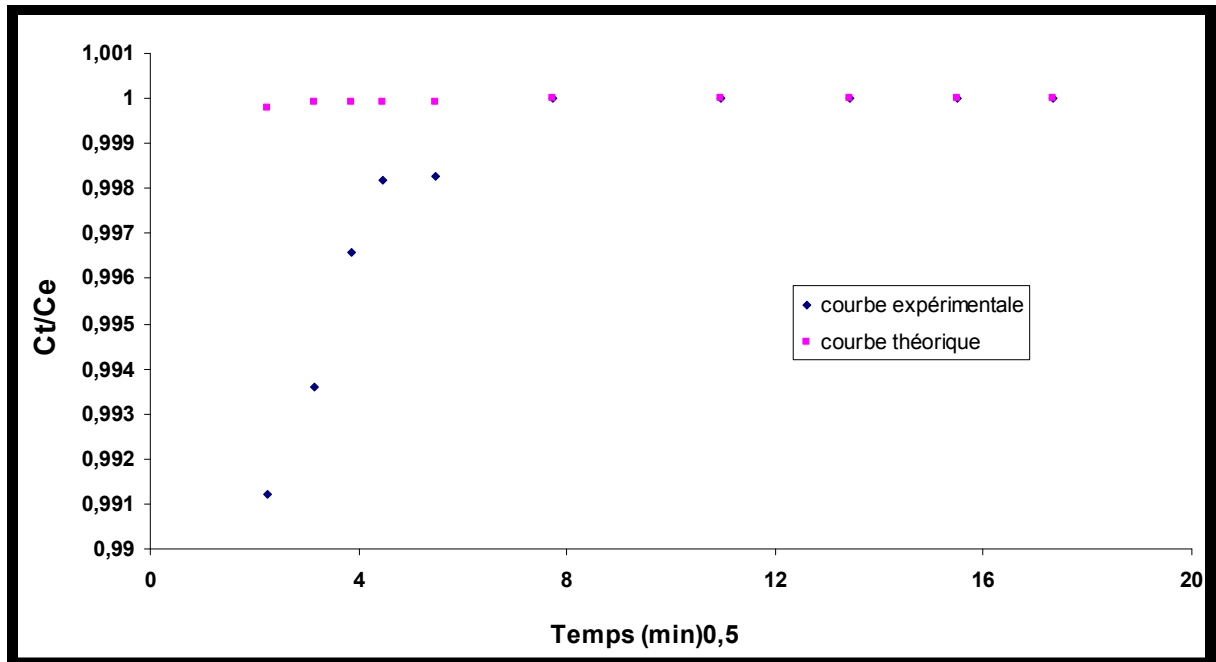


Figure 137. Comparaison des courbes théoriques et expérimentales pour la NaY aux temps courts

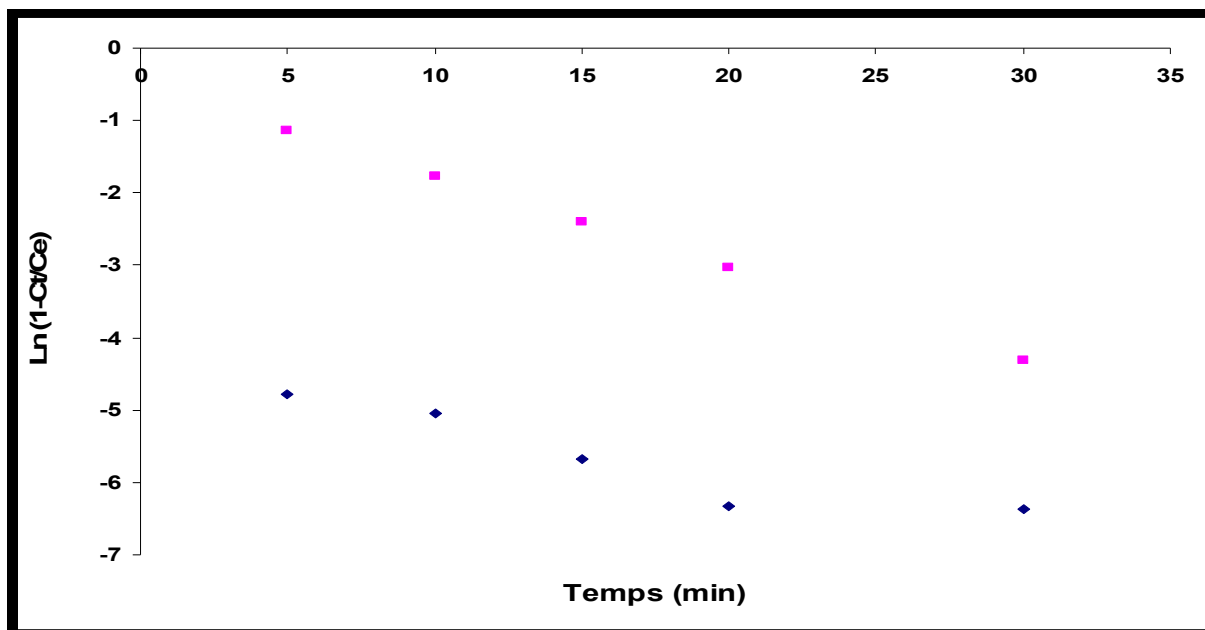


Figure 138. Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps Longs pour NaY

Nous remarquons que les courbes expérimentales et théoriques ne sont superposables aux temps longs. Mais au temps court quelques points qui sont superposable. Ce qui indique que la loi de Fick n'est pas valide dans ces conditions.

IV.5.11 Caractérisation du matériau NaY après traitement à pH 2,5.

D'après ces résultats, le matériau n'a subi aucun changement de structure à pH 2,5. Cela a été confirmé par l'analyse par diffraction des rayons X. En plus, l'analyse par fluorescence X du même échantillon a montré que le pourcentage de l'uranium fixé est de 1.24 % mass. , ce qui montre qu'il y a eu bien un échange ionique.

IV.6 La zéolithe Mordenite : Etude paramétrique

Cette partie a pour objectif d'étudier l'adsorption de l'Uranium par le matériau élaboré mordenite, ainsi que l'effet des paramètres opératoires sur cette réaction. Ces paramètres sont la concentration initiale de l'uranium dans la phase aqueuse du nitrate d'uranyle, le pH et le temps de contact, le Rapport S/L, la température.

IV.6.1 Effet de la variation de la concentration de l'Uranium. Cas de la zéolithe mordenite

Cet effet a été étudié selon les conditions opératoires suivantes : pH 3 ± 0.5 ; R S/L= 1/100, m= 0.2 g ; temps de contact 5 heures ; vitesse d'agitation 350 tr/min ; température ambiante ; Solution uranifère initiale (10-100 mg/L) (fig. 139).

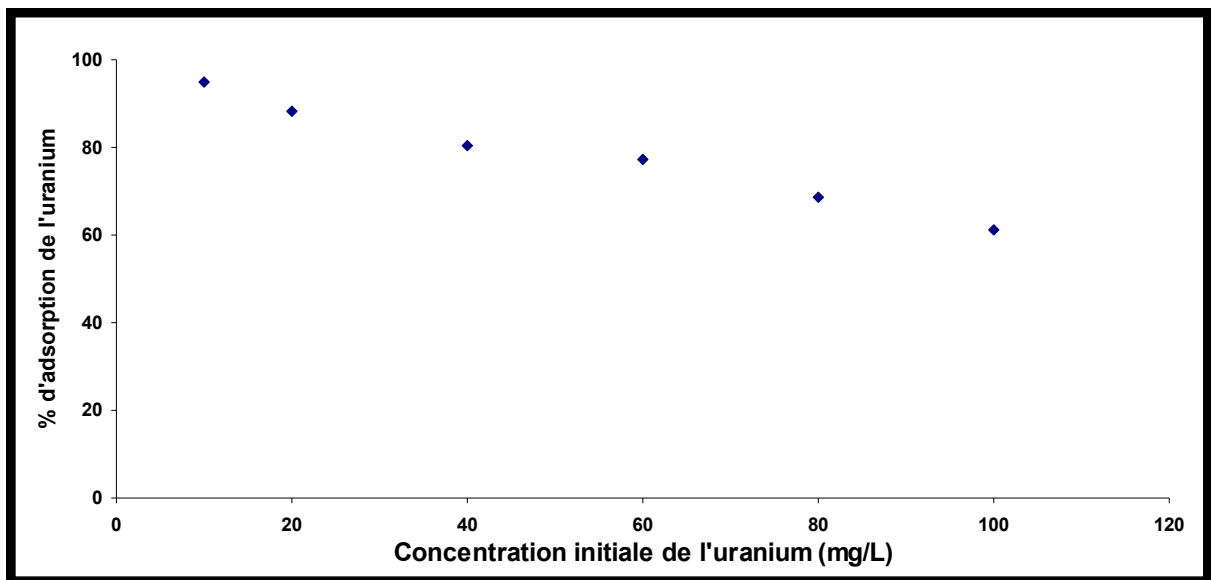


Figure 139. Effet de la concentration de l'uranium sur la zéolithe mordenite. température $20\pm 2^{\circ}\text{C}$; pH 3 ± 0.5 ; temps de contact 5 heures; R (S/L)=1/100.

Le pourcentage de l'uranium adsorbé diminue avec l'augmentation de la concentration de l'uranium dans la solution aqueuse. Les ions uranyles UO_2^{+2} sont fortement adsorbés par le matériau élaboré mordenite dans cette gamme de concentration (10-100 mg/L) et à pH 3. La concentration de 100 mg/L est utilisée pour toute l'étude car les effluents à traiter sont de cet ordre. D'après ces résultats, l'uranium est fortement adsorbé sur le matériau mordenite à différentes concentrations. Par conséquent, on peut l'utiliser pour traiter des solutions uranifères qui titrent de 10- 40 mg/L, car le pourcentage d'adsorption à différentes concentrations dépasse les 80%.

IV.6.2 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe mordenite a été réalisée en variant le pH de la solution de 2-11 à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. La zéolithe mordenite se dissout à $\text{pH} \leq 1.5$. Cet effet est illustré par la figure 140. Le pH de la phase aqueuse semble être un facteur de contrôle dans l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré. Le pourcentage d'adsorption est au maximum à pH 3. L'adsorption atteint les 65 % à $\text{pH} 3 \pm 0.5$ pour une solution de 100 mg/L.

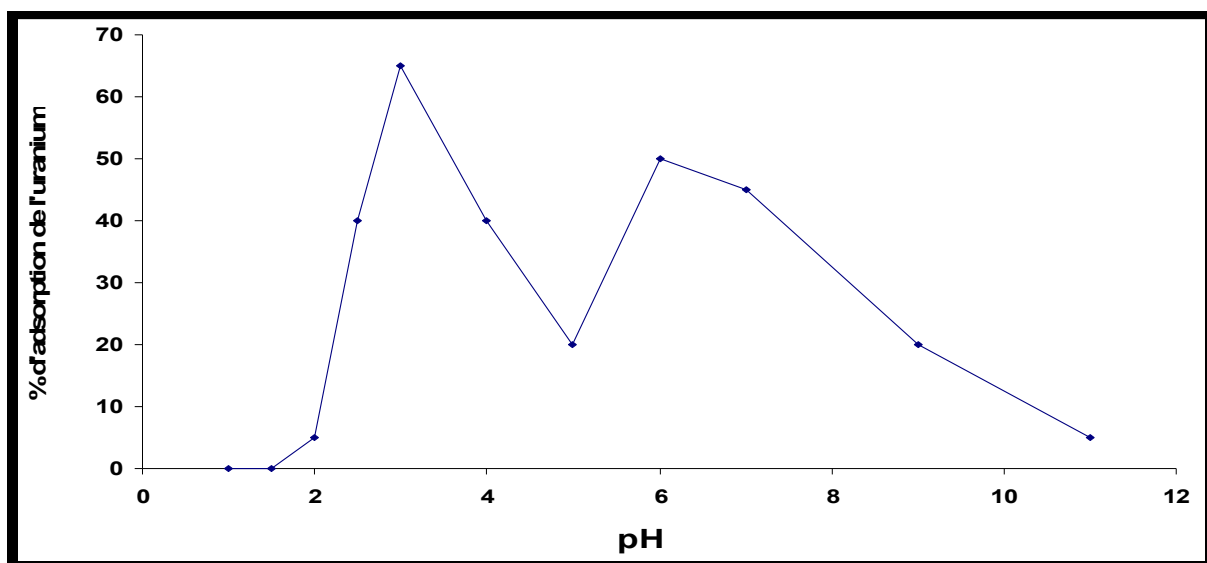


Figure 140. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe mordenite. concentration initiale 100 mg/L ; température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; temps de contact 5 heures ; $R(S/L) = 1/100$.

IV.6.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe mordenite a été étudiée à la température ambiante et à $\text{pH} = 3$. Cet effet est illustré par la figure 141. La cinétique d'adsorption de l'Uranium est constituée de deux phases, Après 60 mn de réaction, l'Uranium adsorbé atteint une valeur maximale, cette valeur est choisie comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

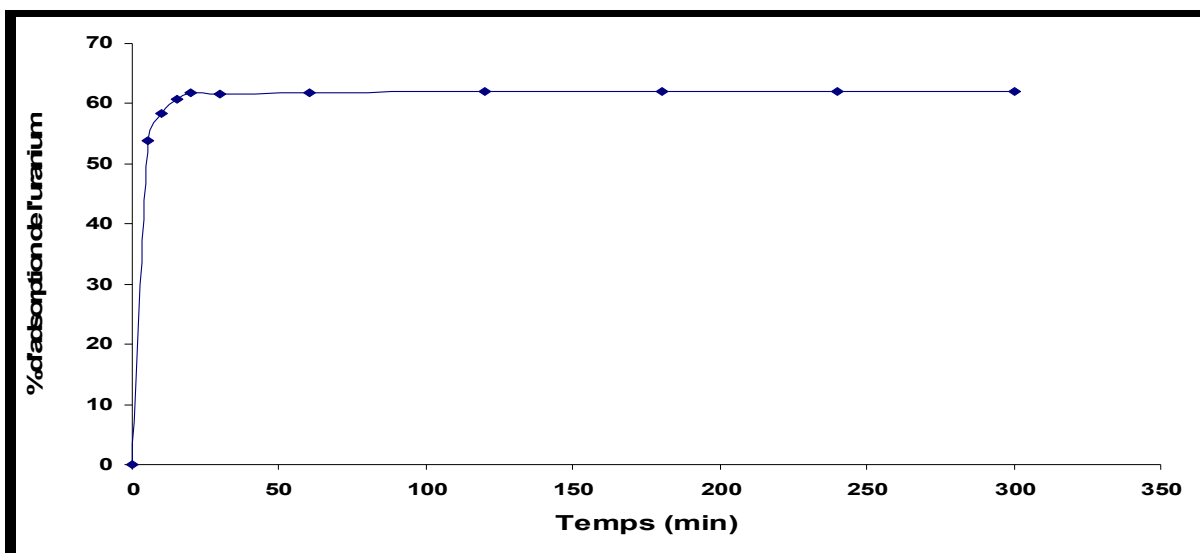


Figure 141. Effet du temps de contact de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite. concentration initiale 100 mg/L ; pH 3 ± 0.5 ; température 293.15K ; $R (S/L)=1/100$.

IV.6.4 Effet du Rapport S/L sur l'adsorption de l'uranium sur la mordenite

Les expériences en batch utilisant différents rapports S/L ont été réalisées afin de voir l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption de l'uranium. Ces dernières ont été réalisées à la température ambiante, pH 3 ± 0.5 , un temps de contact 1heure. Cet effet est montré par la figure 142. Le maximum d'adsorption de l'uranium par le matériau mordenite à partir d'une solution de 100 mg/L en U(VI) est atteint pour un rapport solide /liquide égale à 1/50 (68%) et pour un rapport de 1/100 un pourcentage d'adsorption de 62% est atteint.

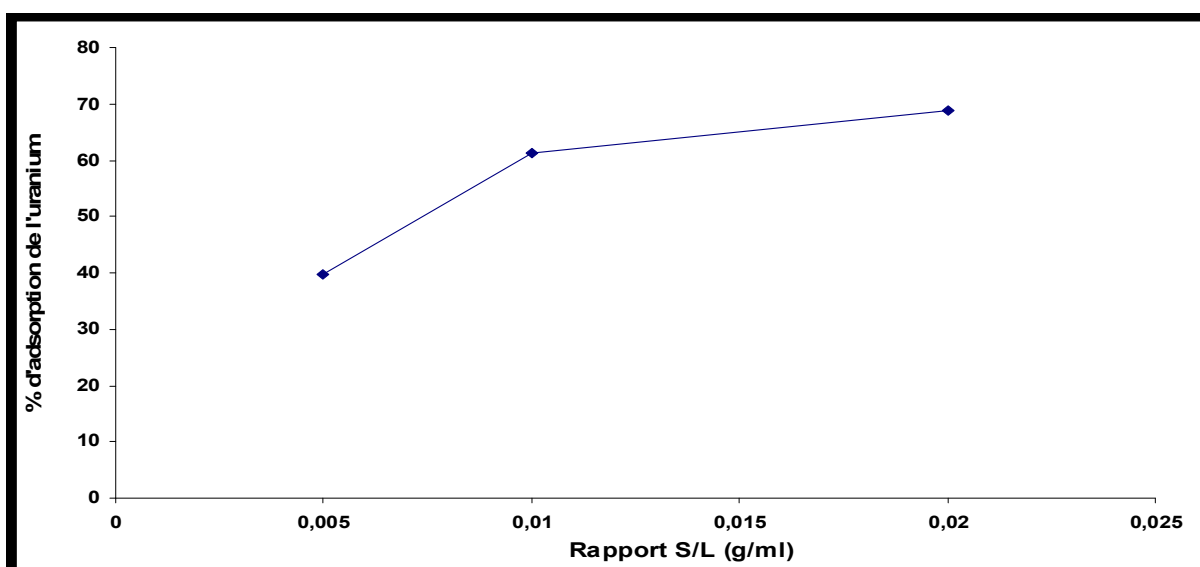


Figure 142. Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de l'ion uranyle (VI) sur le matériau mordenite. concentration initiale 100 mg/L; pH 3 ± 0.5 ; temps de contact 1 heure, température ambiante.

IV.6.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium

Afin de voir l'influence de la température de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite, des expériences ont été réalisées en variant la température de 293.15 à 353.15K. Cet effet est montré par la figure 143. Nous constatons que l'augmentation de la température favorise le phénomène d'adsorption. Le pourcentage d'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite augmente en augmentant la température. Ceci indique que le processus de l'adsorption de l'uranium est de nature endothermique. La température favorise le phénomène d'adsorption sur le matériau mordenite.

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption :

1. En augmentant la température, on augmente la vitesse de diffusion des molécules à adsorber à travers la couche externe pour atteindre les pores internes du matériau.
2. Le changement de température fait changer la capacité d'adsorption du matériau envers les molécules à adsorber [187].

Le taux d'adsorption atteint les 70 % à une température de 70°C.

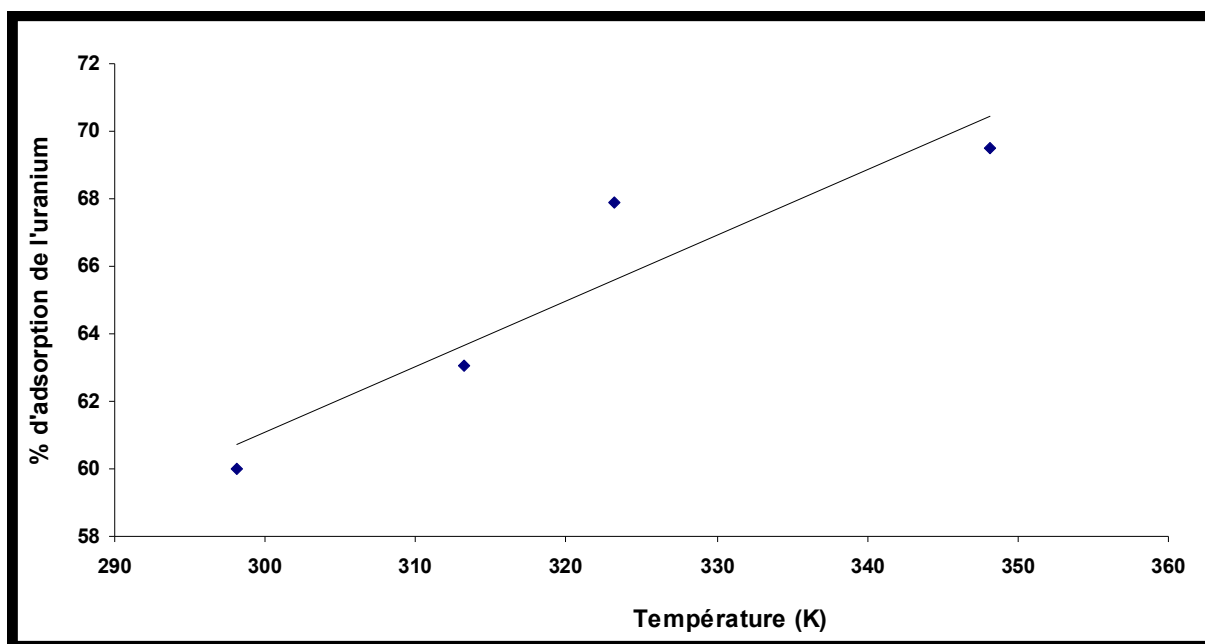


Figure 143. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite. Concentration initiale de l'uranium 100 mg/L ; pH 3 ± 0.5 ; température 293.15-353.15K ; $R (S/L)=1/100$.

IV.6.6 Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'uranium

L'effet de la concentration initiale de l'uranium sur le matériau mordenite a été étudié en fixant la masse du matériau 0.25 g à la température ambiante et en fixant le pH de la solution et en variant la concentration de 10-100 mg/L. Le pourcentage d'adsorption diminue

en augmentant la concentration de l'ion uranyle comme le montre la figure 144. La capacité d'adsorption Q_e croit avec l'augmentation de la concentration initiale en uranium. La capacité d'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite est de l'ordre de 6 mg/g.

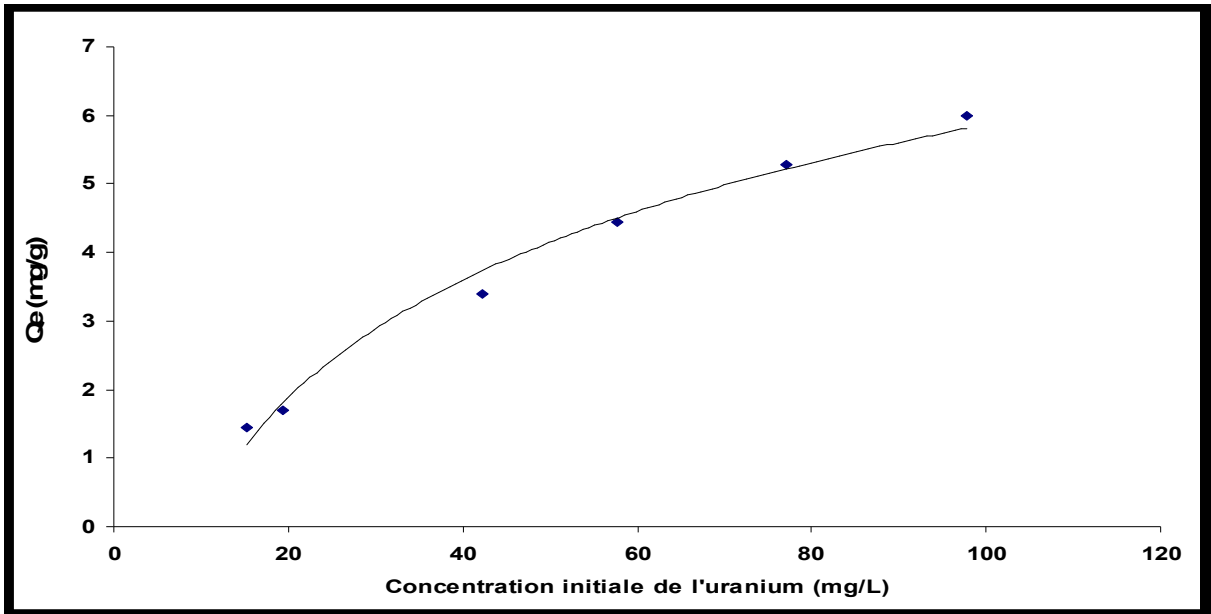


Figure 144. Variation de la capacité d'adsorption Q_e avec la concentration initiale de l'ion uranyle sur le matériau mordenite.

IV.6.7 Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur la zéolithe mordenite

IV.6.7.1 Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau mordenite est montrée par la figure 145.

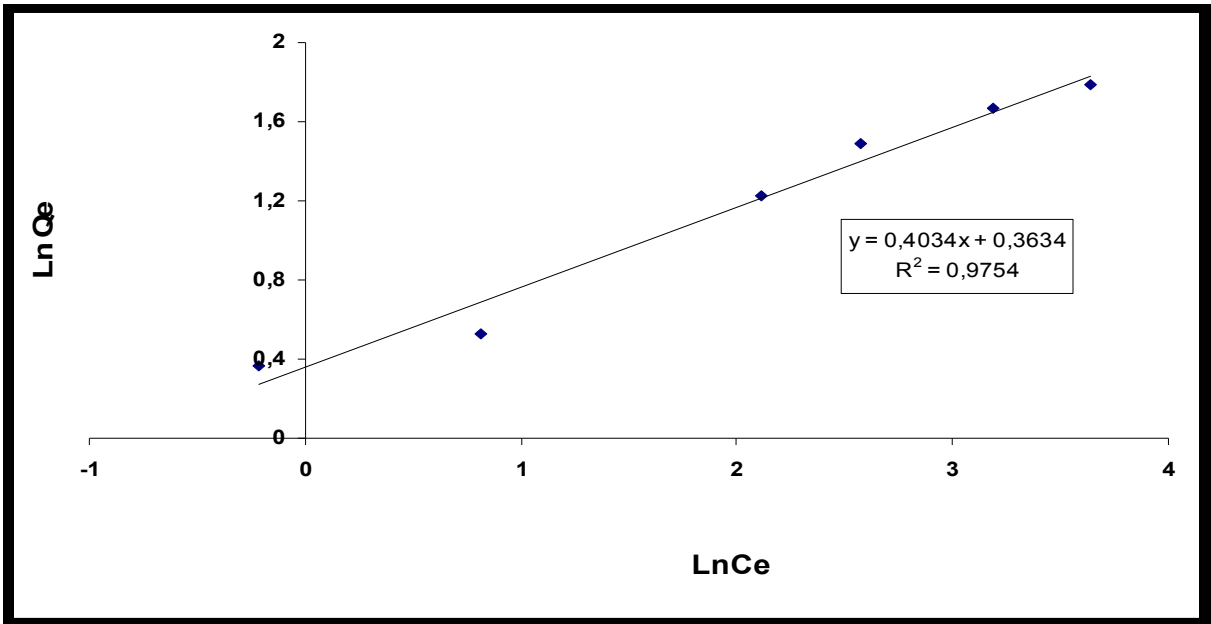


Figure 145. Isotherme d'adsorption selon Freundlich de l'uranium sur le matériau mordenite. Température 293.15K ; pH 3 ± 0.5 ; R (S/L) 1/100.

IV.6.7.2 Isotherme d'adsorption d'après Langmuir

L'isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau mordenite est montrée par la figure 146.

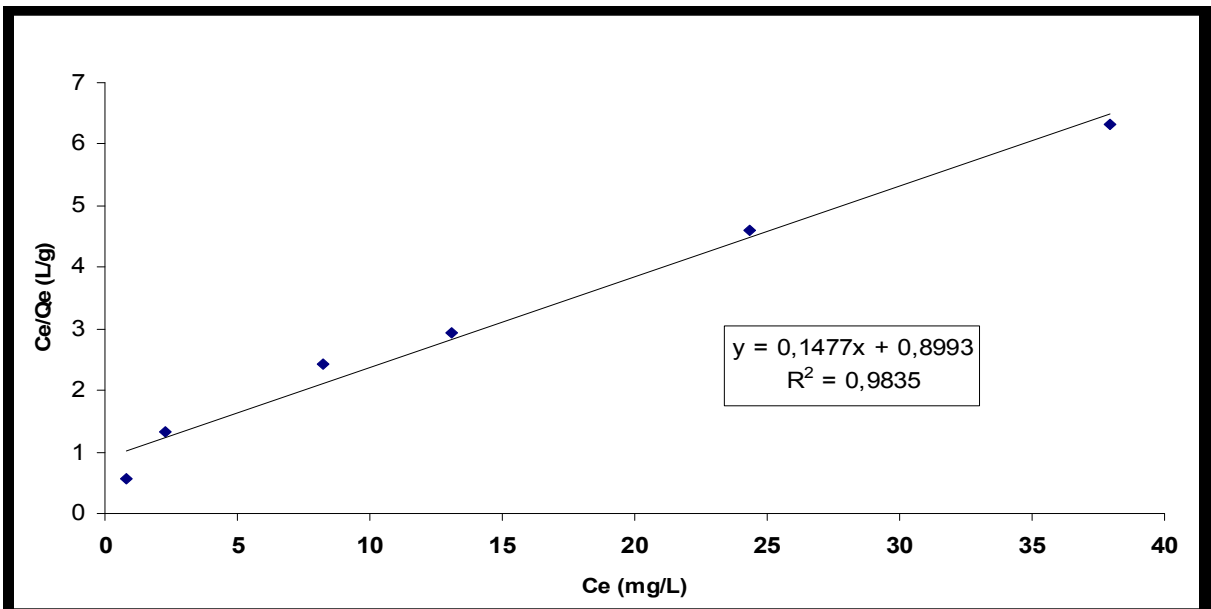


Figure 146. Isotherme d'adsorption selon Langmuir de l'uranium sur le matériau mordenite. Température 293.15K ; pH 3 ± 0.5 ; R (S/L) 1/100.

La valeur de l'affinité R_L entre le matériau mordenite et l'ion à adsorber est entre 0 et 1. Cela suggère que dans ces conditions l'adsorption est favorable (fig. 147).

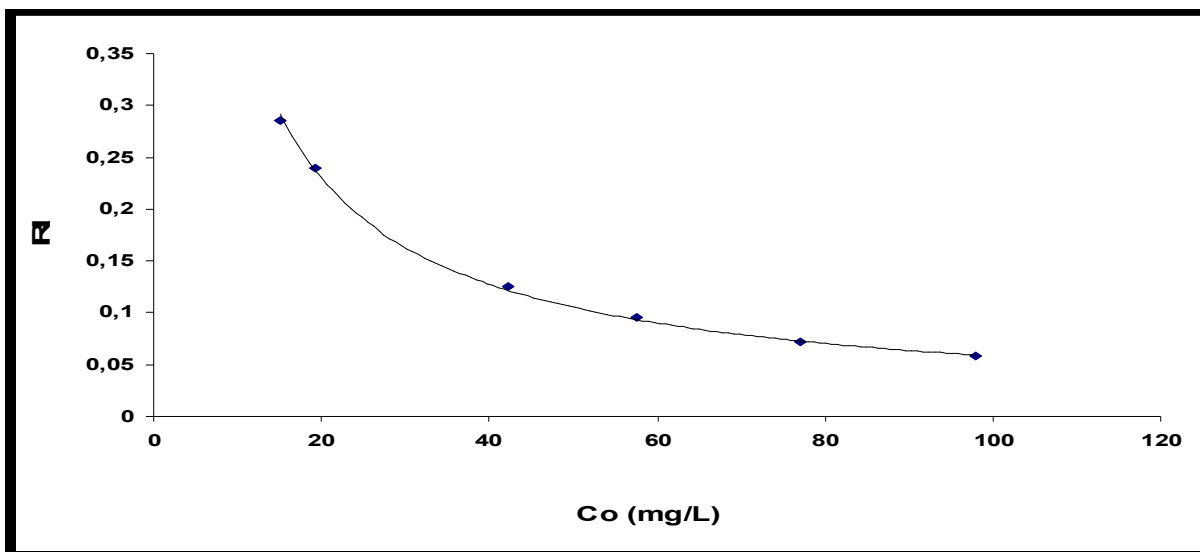


Figure 147. Facteur de séparation R_L de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite.

IV.6.7.3 Isotherme d'après Dubinin- Radushkevich (D-R) pour mordenite

L'isotherme d'adsorption selon Dubinin- Radushkevich (D-R) de l'uranium sur le matériau mordenite est montrée par la figure 148.

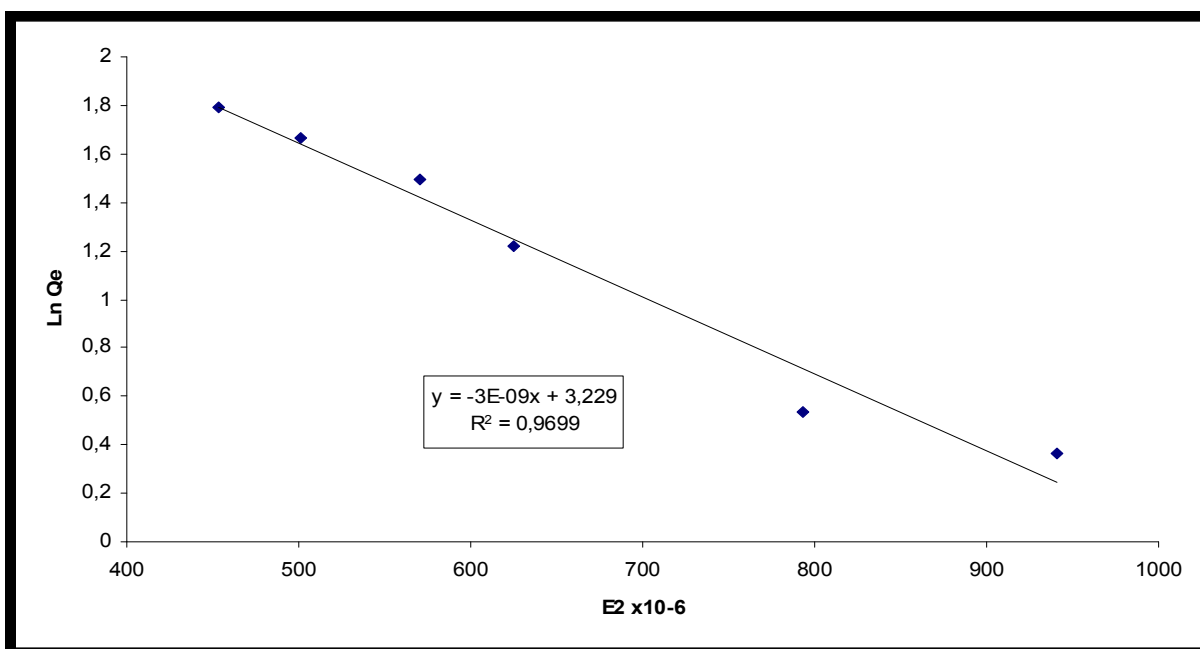


Figure 148. Isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich de l'uranium sur le matériau mordenite. Température 293.15K ; pH 3 ± 0.5 ; R (S/L) 1/100.

Le tableau 49 regroupe les constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau mordenite.

Tableau 49. Les constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau mordenite.

	R^2	K_F (mg/g)	n	
Isotherme de Freundlich	0,9754	1,496	2,751	
Isotherme de Langmuir	R^2	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	
	0,9835	6,77	0,165	
Isotherme de D-R	R^2	Q_{max} (mg/g)	K (mole /l)	E_a (KJ/mole)
	0.9699	25,25	-3×10^{-9}	12,91

D'après les valeurs des coefficients de corrélation des modèles de Freundlich, de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich (D-R) donnés dans le tableau 49, il ressort que le modèle de Langmuir est bien représenté ($R^2 = 0,9835$). La valeur de n (affinité d'adsorption) est supérieure à 1, ceci indique que le processus d'adsorption est favorable. L'énergie d'adsorption (E_a) est de l'ordre de 13 KJ/mole, ceci explique que la réaction mise en jeu pour le processus d'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau mordenite est une réaction d'échange d'ions.

L'isotherme de Langmuir indique la capacité maximum d'adsorption de la mordenite $Q_0 = 6.78$ mg /g, qui est une valeur proche de celle calculée expérimentalement 6 mg/g.

IV.6.8 Etude thermodynamique de l'adsorption de l'ion uranyle sur la Zéolithe mordenite

Les paramètres thermodynamiques dans le cas de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite ont été aussi déterminés. La figure 149 et le tableau 50 regroupent ces derniers paramètres.

L'effet de la température sur l'adsorption de l'uranium a été étudié de 293.15 à 353.15, les conditions opératoires sont : concentration initiale de l'uranium 100 mg/L, pH 3 ± 0.5 , R (S/L) 1/100, temps de contact 1 heure.

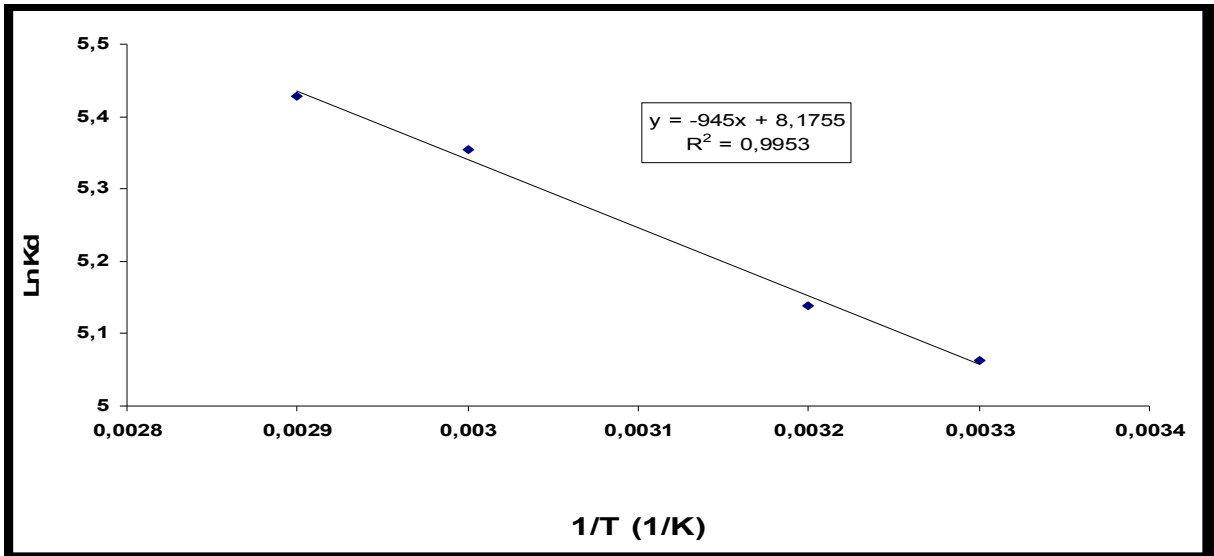


Figure 149. Détermination graphique de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite

Tableau 50. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite.

Co (mg/L)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)			
			293.15K	313.15K	333.15K	343.15K
100	8,17	67,97	-12,09	-13,11	-14,47	-15,49

D'après la valeur positive de ΔH°_{ads} , la réaction de l'adsorption de l'ion uranyle sur mordenite est endothermique. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite, la réaction est très spontanée dans les températures élevées. Le pourcentage d'adsorption atteint les 70% pour une température de 70°C.

IV.6.9 Modèles dynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau Mordenite

Afin d'examiner et contrôler le mécanisme de réaction d'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite, trois modèles cinétiques ont été utilisés à savoir, pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et diffusion intra particule (fig. 150 à 152).

La cinétique d'expérience de l'adsorption l'uranium (U (VI)) sur la zéolithe mordenite a été étudiée à la température ambiante et à pH 3 ± 0.5 , concentration initiale 100 mg/L, R(S/L) 1/100.

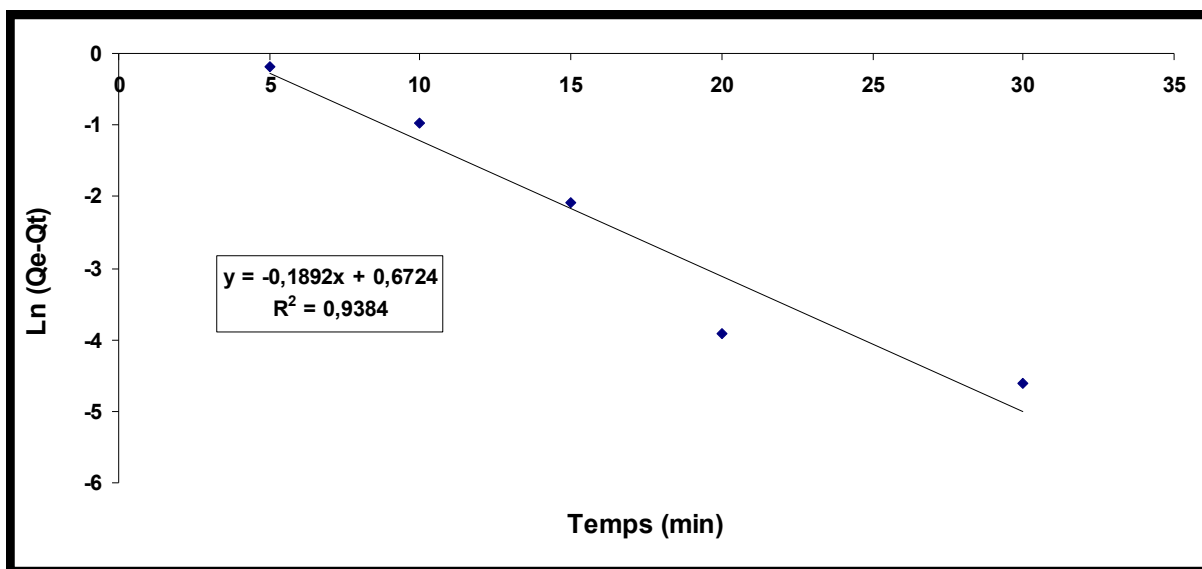


Figure 150. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'uranium sur le matériau mordenite, K_{1ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

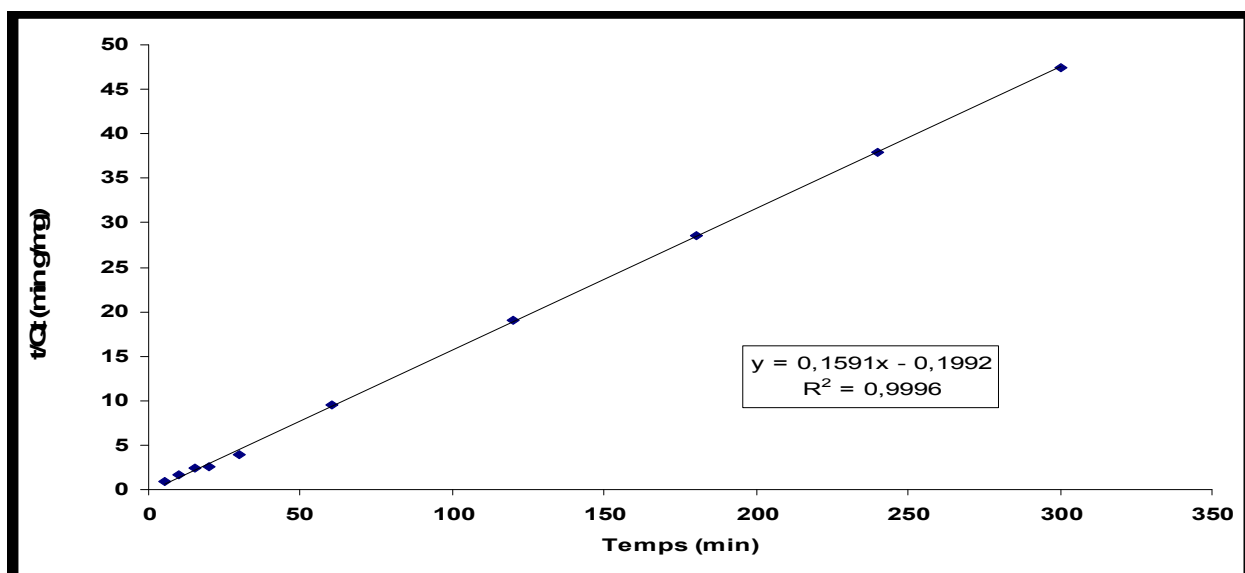


Figure 151. Détermination de la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption, K_{2ads} , et la quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre Q_e .

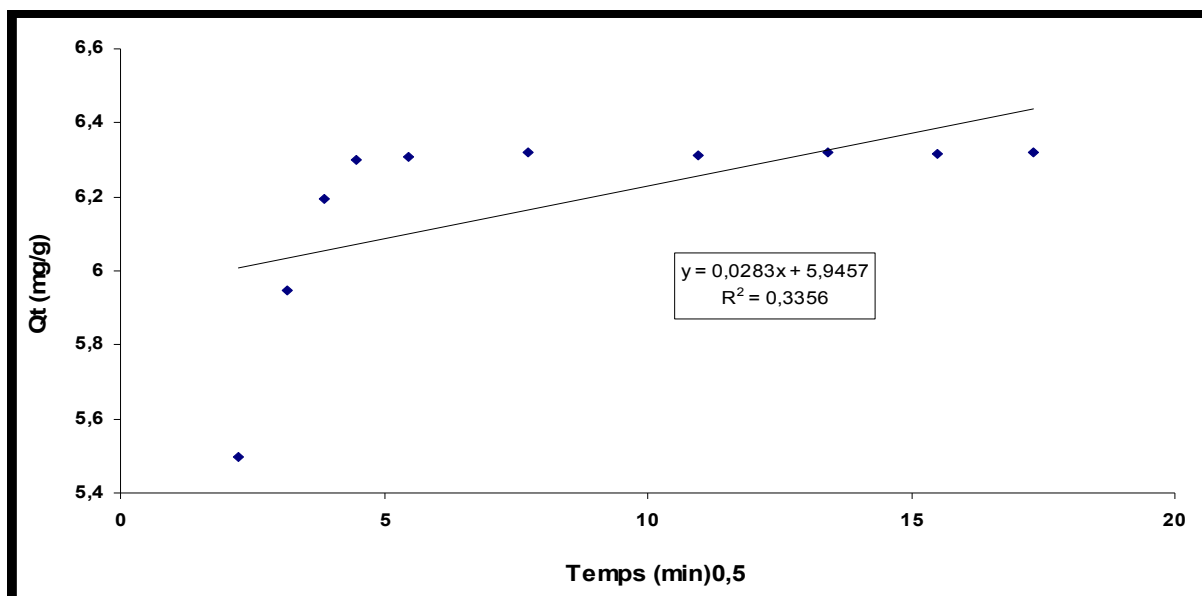


Figure 152. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intraparticule.

Les constantes de pseudo-premier ordre, de pseudo deuxième ordre et de la diffusion intra particule pour le matériau mordenite sont données dans le tableau 51.

Tableau 51. Constantes de pseudo-premier ordre et le pseudo deuxième ordre et la diffusion intra particule pour le matériau mordenite.

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre				Diffusion intraparticule	
Qe (mg/g)	K _{1ads} (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K _{2ads} (g/mgmin)	h (mg/gmin)	R ²	Kp (mg/gmin ^{0.5})	R ²
1,96	0,1892	0,9384	6,329	0,475	18,946	1	0.0283	0.3356

D'après les résultats, le modèle le plus adéquat est le pseudo-deuxième ordre. La capacité d'adsorption maximale trouvée par ce modèle est de Q₀ 6.3 mg/g, cette valeur est presque la même à celle calculée expérimentalement (Q₀ = 6 mg/g).

IV.6.10 Etude des paramètres de cinétique de l'échange

IV.6.10.1 Détermination du coefficient de diffusion intra granulaire

- Coefficient de diffusion aux temps courts pour la mordenite

De la même façon que précédemment, nous avons déterminé les coefficients de diffusion intra granulaires aux temps courts et longs (fig. 153 et 154). Les valeurs de ces derniers sont données dans le tableau 52.

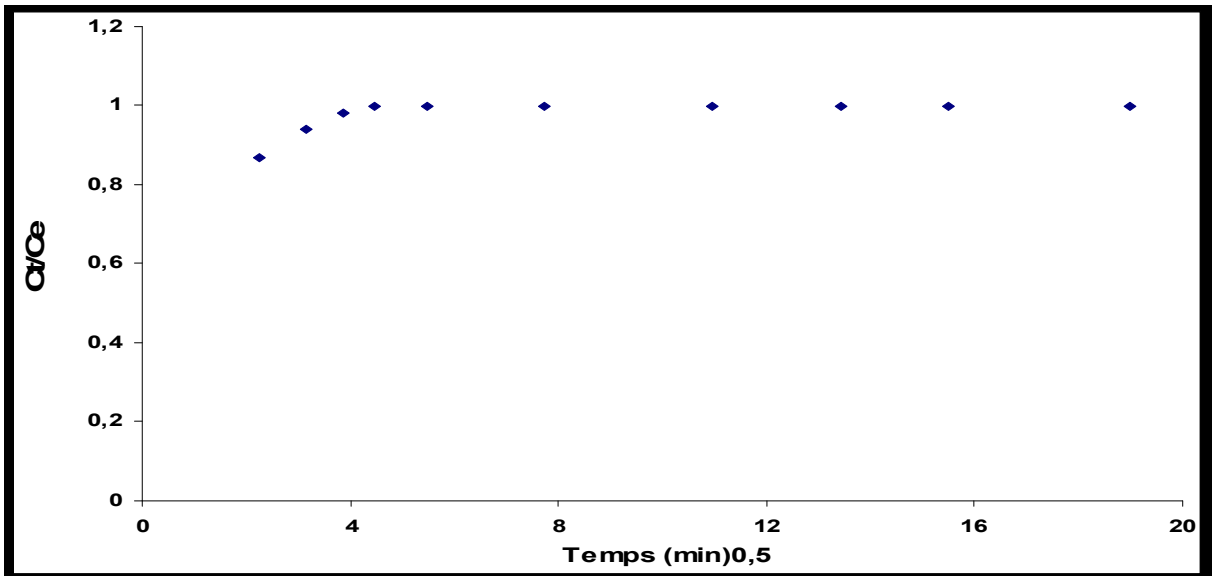


Figure 153. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe mordenite aux temps courts

- Coefficient de diffusion aux temps longs

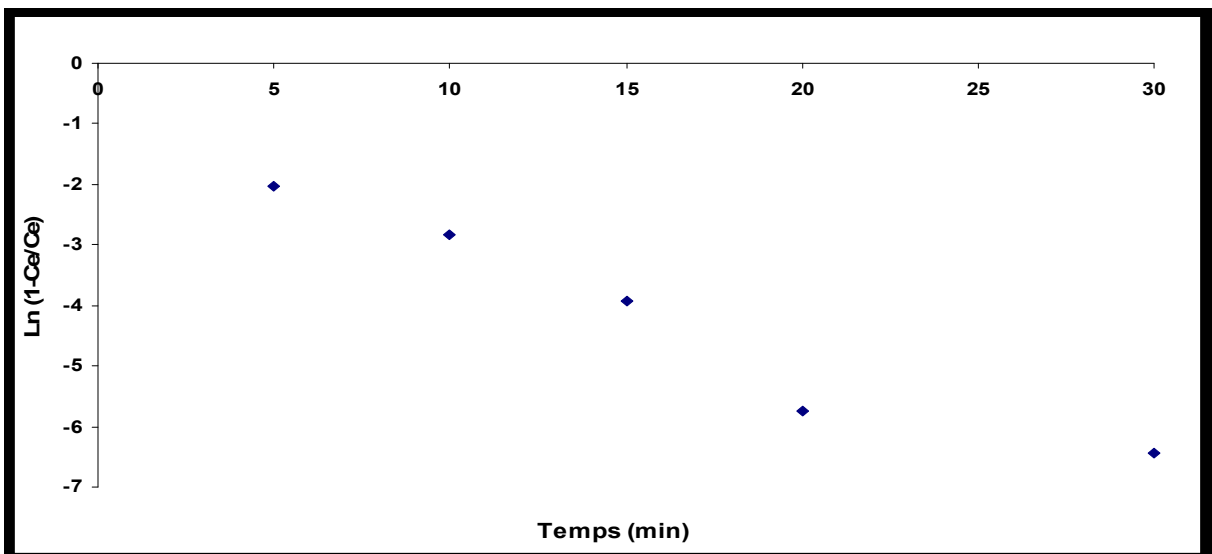


Figure 154. Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la zéolithe mordenite aux temps longs.

Tableau 52. Coefficients de diffusion aux temps courts D_i et aux temps longs (D_f) pour l'adsorption de l'ion uranyle sur le matériau mordenite.

Matériau	Coefficient de diffusion aux temps courts (D_i) / m^2/s	Coefficient de diffusion aux temps longs (D_f) / m^2/s
mordenite	11×10^{-12}	$1,8 \times 10^{-12}$

- **Validation du modèle de Fick aux temps courts et longs pour le matériau mordenite**

Pour vérifier la validité de l'approximation effectuée aux temps courts qui découle des lois de Fick, une comparaison des courbes expérimentales et celles théoriques a été effectuée. Les figures 155 et 156 présentent les comparaisons d'expérimentales et théoriques permettant de vérifier la loi de Fick.

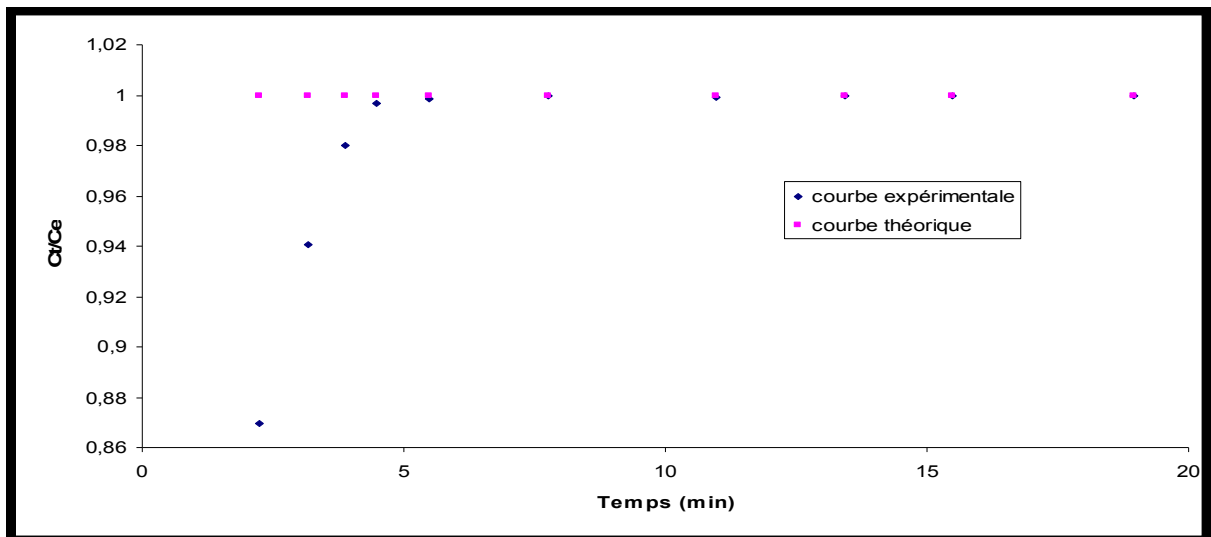


Figure 155. Comparaison des courbes théoriques et expérimentales pour la mordenite aux temps courts

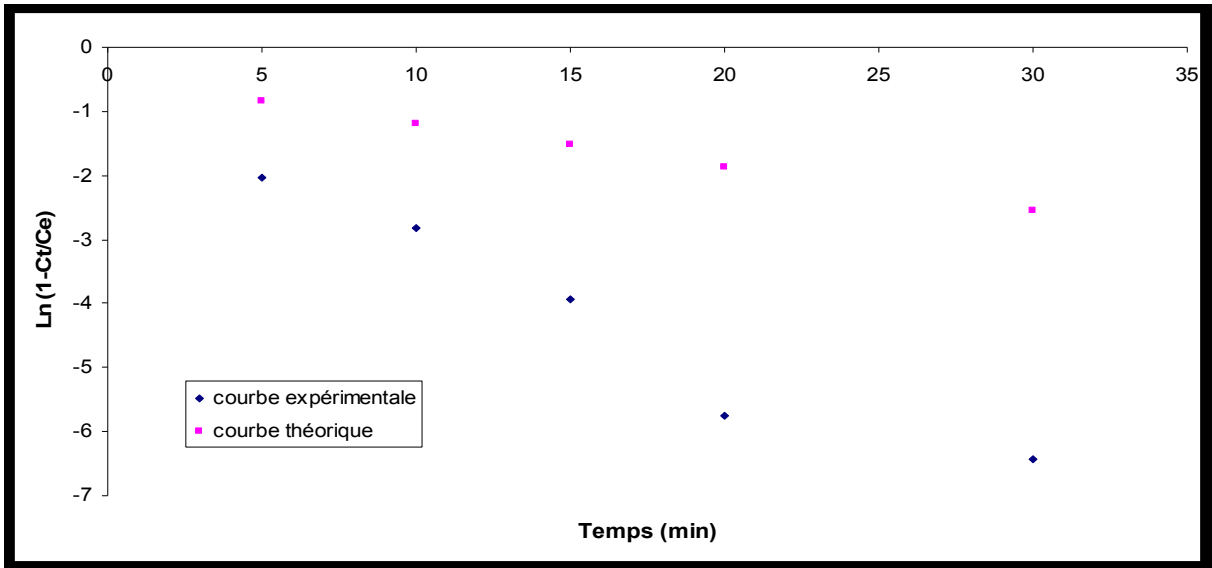


Figure 156. Comparaison de courbes théoriques et expérimentales aux temps Longs pour mordenite

Nous remarquons que les courbes expérimentales et théoriques ne sont pas superposables aux temps longs. Ce qui indique que la loi de Fick n'est valide pas dans ces conditions.

IV.6.11 Caractérisation du matériau mordenite après traitement à pH 3.

D'après ces résultats, le matériau n'a subi aucun changement de structure à pH 3. En plus, l'analyse par fluorescence X du même échantillon a montré que le pourcentage de l'uranium fixé est de 0.22 % mass. , ce qui montre qu'il y a eu bien un échange ionique.

Nous résumons dans le tableau suivant tous les résultats des différentes expériences réalisées dans ce chapitre.

Les matériaux élaborés sont très efficaces dans l'adsorption des ions uranyles UO_2^{+2} .

Nous pouvons conclure que les matériaux zéolithiques à larges pores ont une capacité maximale plus grande que les matériaux à moyens pores.

L'ordre de fixation des ions uranium sur les matériaux étudiés est comme suit :

Zéolithe NaA > Zéolithe fau NaY > Zéolithe Gismondine > Zéolithe fau NaX > Zéolithe Bêta > Zéolithe mordenite.

Tableau 53. Tableau récapitulatif des résultats de tous les essais d'application des différents matériaux élaborés dans la récupération de l'uranium.

Matériau	Surface spécifique m ² /g	% d'adsorption	Capacité maximale (mg/g)	Conditions optimales	Paramètres Thermodynamiques			Type d'isotherme	Cinétique d'adsorption	Di m ² /s Court	Df m ² /s Long
					ΔH° KJ/mol	ΔS° J/mol K	ΔG° (KJ/mol)				
NaA	-	99%	1	pH= 2, temps =1h, R =1/100, T = 70°C	39.14	193	-27.4	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	1,36. 10 ⁻¹²	0,034 . 10 ⁻¹²
NaX	460	94%	8	pH =2,5 temps=1h R=1/100 T=20°C	-44.55	-78.85	- 21.4	Freundlich	Pseudo-deuxième ordre	2,1. 10 ⁻¹³	1,04 . 10 ⁻¹³
NaP1	28	97%	4	pH =2,5 temps=4 h R=1/100 T=60°C	24.12	136	-21.1	Langmuir + Freundlich	Pseudo-deuxième ordre	7 .10 ⁻¹⁴	3. 10 ⁻¹⁶
Bêta	233	93%	4	pH=5 temps=2 h R=1/100 T=70°C	37.43	161.6	-20	Freundlich	Pseudo-deuxième ordre	5 .10 ⁻¹⁵	0,085. 10 ⁻¹⁵
NaY	362	98%	8	pH=2,5 temps =1 h R=1/100 T=20°C	-26.5	-25	-19.1	Freundlich	Pseudo-deuxième ordre	7,5. 10 ⁻¹²	0,6 .10 ⁻¹²
Mordenite	-	70%	6	pH=3 temps =1 h R=1/100 T=70°C	8.17	67.97	-15.5	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	11.10 ⁻¹²	1,8 . 10 ⁻¹²

IV.7 Application des matériaux élaborés (NaA, NaX et NaY, NaP1, Bêta, mordenite) dans le traitement des effluents uranifères réels.

Introduction

Le bioxyde d'uranium UO_2 est le matériau combustible le plus répandu dans les réacteurs nucléaires. Il est utilisé sous forme de pastilles frittées contenues dans des tubes en zircalloy ou en acier inox, qui, assemblés forment les éléments combustibles.

Le processus technologique de purification des concentrés uranifères s'inscrit dans le schéma du cycle du combustible nucléaire. La purification des concentrés uranifères se situe en aval de l'activité de traitement des minerais et en amont de l'activité de développement des éléments combustibles. La purification admet comme matière première nucléaire le « Yellow Cake » et élaborés comme produits finis les intermédiaires Ammonium-diuranate (ADU), Ammonium uranyle carbonate (AUC), UO_3 , U_3O_8 , pour aboutir à la poudre de Dioxyde d'uranium apte au frittage.

L' UO_2 est obtenu à partir de minerais d'uranium ayant subi une multitude de traitements physico-chimiques. En effet le premier traitement consiste à produire un concentré « Yellow cake » contenant au moins 60 % d'uranium à partir d'un minerai titrant entre 0.1 et 0.5 %.

Le Yellow cake n'a pas un degré de pureté nucléaire suffisant ni la forme chimique appropriée pour pouvoir être utilisé tel quel comme combustible dans le réacteur. Il est donc l'objet d'un traitement supplémentaire « **la purification** ». Plus nous avançons dans le cycle de purification plus nous augmentons la pureté du produit ; en effet, la dissolution débarrasse le Yellow cake de ses impuretés solides (non dissoutes). L'extraction sélective de l'uranium, permet le transfert de celui ci dans une autre phase sans les impuretés présentes en solution. La précipitation, elle, permet la récupération du produit pur désiré.

La purification des concentrés uranifères se résume comme suit :

- ◆ Obtention du nitrate d'uranyle impur après dissolution d'un yellow cake. (obtention des déchets solides et gazeux si le concentré est de type oxyde)
- ◆ Obtention du nitrate d'uranyle pur après un cycle d'extraction par le système TBP/Kérosène).

1. extraction.
2. lavage (obtention des déchets liquides).
3. réextraction (obtention des déchets liquides).

Obtention de l'ADU après précipitation par l'ammoniaque.

- ◆ Obtention de l'AUC après précipitation par le carbonate d'ammonium (obtention des déchets liquides).
- ◆ Obtention de l'AUC par les gaz CO₂ et NH₃ (obtention des déchets liquides).
- ◆ Obtention de la poudre de dioxyde d'uranium apte au frittage après Calcination – réduction de l'ADU ou de l'AUC.

Les différentes étapes de purification

1. La dissolution

Quelque soit le procédé de purification mis en œuvre, le yellow cake doit être mis en solution par une attaque acide entraînant ainsi toutes les impuretés pouvant être solubilisées. Les impuretés insolubles, constituant le gâteau seront éliminées par filtration. La solution doit ensuite être ajustée en acidité afin d'éviter toute précipitation de l'uranium par hydrolyse.

De part sa position de première étape de purification, la dissolution doit être menée d'une façon optimale car elle régit les conditions de démarrage de l'étape d'extraction. Le procédé est basé sur une dissolution nitrique menée, suivi d'une filtration sous vide permettant d'obtenir une solution de nitrate d'uranyl impur qui à ce stade contient toutes les impuretés. Ce dernier se présente sous sa forme globale UO₂(NO₃)₂XH₂O.

Le procédé de dissolution génère trois types de composés

- Composés gazeux (vapeurs nitreuses, si le concentré est de type Oxyde) (déchets gazeux).
- Composés liquides (nitrate d'uranyl impur)
- Composés solides (complexes insolubles) Déchets solides.

2. L'extraction

L'extraction par solvant est la méthode actuellement utilisée à l'échelle industrielle. Elle fait intervenir la sélectivité du nitrate d'uranyle dans un solvant organique. Le tri-n-butyle phosphate (TBP) est le plus utilisé de nos jours.

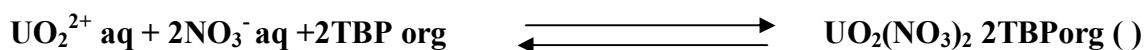
L'étape d'extraction se compose de trois sous étapes :

- l'extraction de l'uranium par le TBP- kérosène,
- lavage de la phase organique,
- réextraction.

Extraction

Les nitrates d'uranium forment des complexes avec le TBP, l'extraction est due à la solubilité de ces complexes dans la phase organique. La formation du complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ est maintenant universellement admise

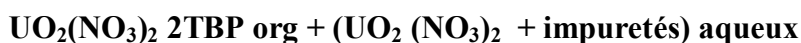
Réaction d'extraction



2.2 Lavage de la phase organique

Le lavage est une étape importante du processus d'extraction, il permet d'éliminer les impuretés subsistantes dans la phase organique et qui n'ont pu être éliminées au cours de l'extraction.

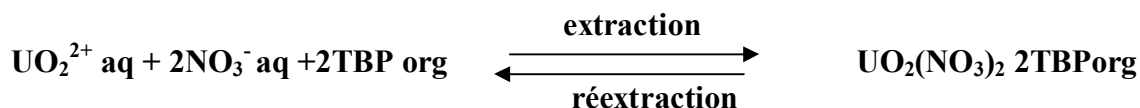
Réaction de lavage au nitrate d'uranyle pur :



2.3 Réextraction

La réextraction est l'opération inverse de l'extraction. Elle a pour but de faire passer l'uranium de la phase organique chargée à la phase aqueuse.

La réextraction est régit par la réaction suivante :



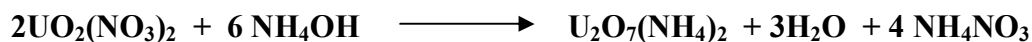
3. Précipitation

La précipitation est l'une des étapes prédominantes dans le processus de préparation du dioxyde d'uranium destiné au frittage. Elle peut être menée en continu ou en discontinu.

Le procédé ADU est le plus ancien procédé industriel mis en œuvre, il reste largement utilisé de nos jours. Tout sel d'uranyle soluble peut être converti en oxyde par décomposition thermique du diuranate d'ammonium obtenu par précipitation directe par l'ammoniaque.

Réaction de précipitation

La réaction de précipitation se schématise comme suit :



- Les eaux mères de filtration seront contrôlées par leurs teneurs en ammoniaque et en uranium. (déchets liquides).

Voici le flow sheet de l'étape de purification des concentrés uranifères et les différentes provenances des effluents liquides.

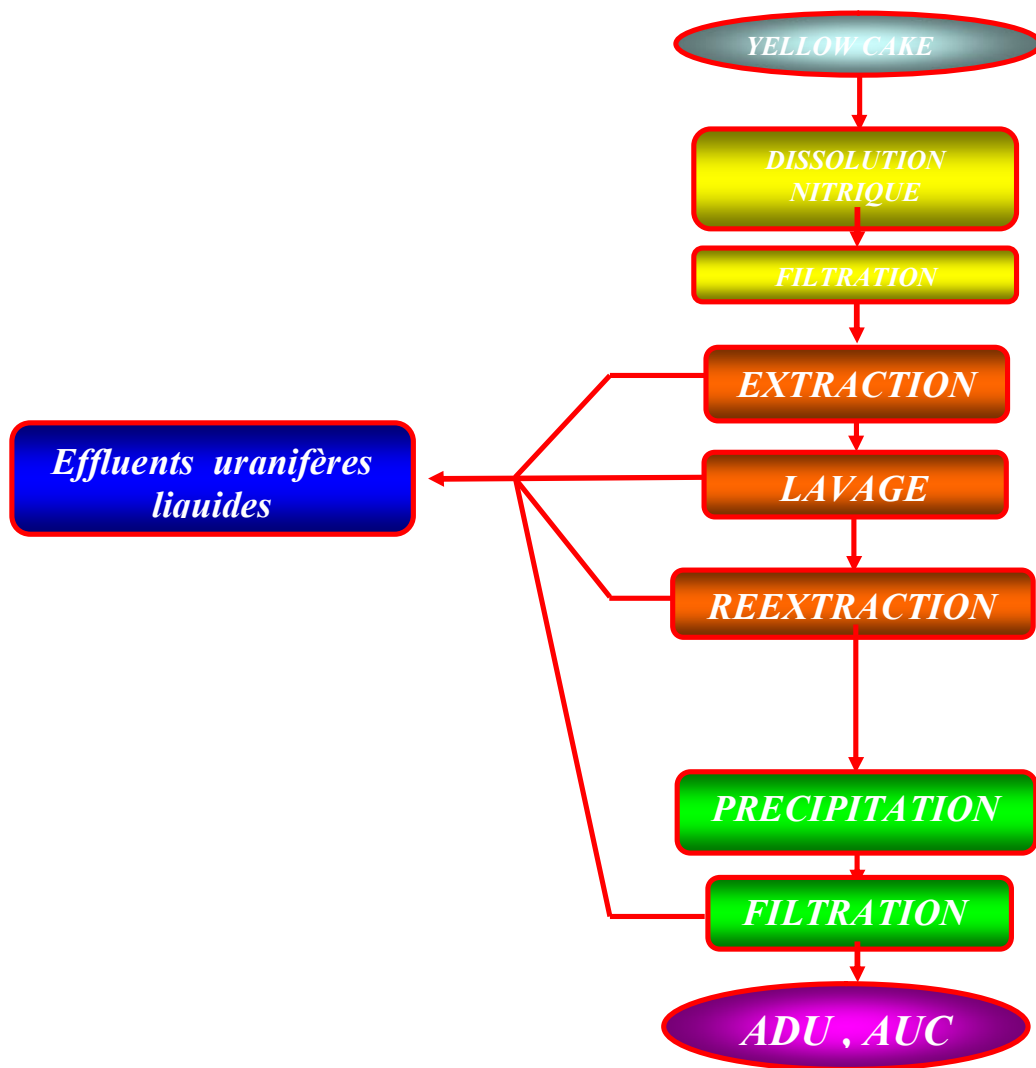


Figure 157. Organigramme de l'étape de purification des concentrés uranifères et les différentes provenances des effluents liquides

Cette partie concerne l'application des matériaux élaborés à savoir, les zéolithe NaA, NaX, NaY, NaP1, Bêta et mordenite dans le traitement des effluents uranifères issus des différentes étapes du procédé d'élaboration de l'Ammonium Di Uranate (ADU) et l'Ammonium Uranyle Carbonate (AUC) à partir des concentrés uranifères « Yellow Cake ».

L'étape de purification qui englobe, l'extraction, le lavage et la réextraction génèrent des solutions uranifères de différentes concentrations en uranium où certaines ne sont pas considérées comme raffinat et donc nécessitent un traitement afin de récupérer l'uranium. Ces solutions uranifères subissent un traitement par adsorption sur les différents matériaux élaborés en utilisant les conditions optimales d'adsorption déterminées dans ce travail sur des solutions synthétiques uranifères.

Les effluents uranifères J1, J4, J9 choisis sont de différentes concentrations. Ces derniers titrent à 100, 85 et 80 mg/L en uranium respectivement. La procédure expérimentale concernant l'adsorption de l'uranium des solutions J1, J4 et J9 est la même que celle appliquée pour les solutions uranifères synthétiques.

Les filtrats obtenus (solution de nitrate d'uranyle après fixation) sont analysés par (spectrophotométrie UV/Visible) en utilisant la méthode Arsenazo-III. Les résultats des différentes expériences réalisées sont présentés dans le tableau 54.

Tableau 54. Pourcentages d'adsorption de l'uranium sur les différents matériaux élaborés.

Matériau	Solution J1	Solution J4	Solution J9
	% d'adsorption de l'uranium		
NaA	96.66	96.31	98.12
NaX	97.26	99.38	99.46
NaP1	90.82	90.60	91.61
Bêta	90.90	90	90.76
NaY	99.84	99.98	99.61
Mordenite	90.77	90.67	90.94

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous rappelons que cette étude vise principalement la synthèse et caractérisation de matériaux de types zéolithes et leurs applications dans le traitement des déchets radioactifs. Dans ce sens, les matériaux à base de zéolithes sont utilisés en raison de leurs propriétés d'échanges ioniques et adsorbantes, ils ont été déjà utilisés dans le traitement des déchets radioactifs.

Toutes les observations effectuées dans le présent travail permettent de tirer les conclusions suivantes :

L'élaboration de différents matériaux solides a permis de mieux comprendre les étapes de préparation et notamment de maîtriser ces procédés d'obtention dans les conditions hydrothermales optimales. Ainsi, nous avons élaboré les matériaux suivants :

- Zéolithe NaA, Zéolithe NaX, Zéolithe NaP1, zéolithe NaY, Mordenite et Zéolithe Bêta,
- L'identification des toutes les phases obtenues a été réalisée par la technique de diffraction de rayons X,
- La technique de spectroscopie infrarouge a permis la caractérisation des bandes d'adsorption attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O et Al-O liées aux tétraèdres formant les différentes structures obtenus. Des sites appartenant aux groupements hydroxyles-OH ont aussi été mis en évidence par cette technique.
- La microscopie électronique à balayage a permis l'observation de la morphologie et la détermination de la dimension des particules des matériaux élaborés. Des particules de la zéolithe mordenite sous forme d'agrégats de prisme allongés ont été observées.
- Les analyses thermiques ATD et TG ont permis de déterminer la stabilité thermique à 900°C pour tous ces matériaux élaborés et des pertes en eaux appréciables.

- Les analyses chimiques des matériaux élaborés par fluorescence X et par spectrométrie de dispersion d'énergie ont permis de déterminer leurs compositions chimiques. Les analyses réalisées par la technique EDS ont été confirmées par celles de fluorescence X.
- Tous les matériaux élaborés ont servi comme adsorbant et échangeurs d'ions pour le traitement des déchets radioactifs. Il s'agit de la récupération des ions uranyles UO_2^{+2} à partir de solutions synthétiques puis réelles.
- Les paramètres optimaux de récupération des ions uranyles sur des solutions synthétiques ont été déterminés pour chaque matériau élaboré. Des taux de fixation en ions uranyles et des taux d'échange très appréciables de l'ordre de 70 à 98 % ont été obtenus. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus par la littérature.
- Les isothermes d'adsorption dans le cas de l'échange avec les ions uranyles ont été déterminées pour tous les matériaux. Ils suivent les trois lois utilisés selon Langmuir, Freundlich et ou Dubinin-Radushkevich. Cette étude a permis de mettre en évidence les différences d'application de ces modèles pour l'adsorption des ions UO_2^{+2} sur ces matériaux. Afin de mieux comprendre ce phénomène, il est intéressant d'utiliser d'autres modèles et de procéder à d'autres mesures de porosité.
- La cinétique d'échange et d'adsorption avec les ions uranyles a permis de trouver les ordres des réactions pour les zéolithes élaborées.
- L'étude de la diffusion des ions uranyles sur les matériaux élaborés en utilisant les lois de Fick a permis la détermination des coefficients de diffusion aux temps courts et longs. Au temps longs, les courbes théoriques et expérimentales montrent un écart net ce qui prouve que dans ce cas, l'approximation de cette loi ne convient pas pour présenter la diffusion. Cela concorde bien avec des travaux réalisés sur les zéolithes.
- L'étude thermodynamique a permis l'obtention de tous les paramètres thermodynamiques tels que ΔH° , ΔS° , ΔG° pour les matériaux élaborés.

- L'efficacité de divers adsorbants élaborés a été vérifiée dans la récupération des ions uranyles extraits des déchets liquides de purification des concentrés uranifères. Les tests effectués sur des solutions réelles avec diverses concentrations en rapport S/L (0.005-0.01 g/L) ont montrés la possibilité de traiter efficacement les effluents chargés en uranium (80-100 mg/L) en utilisant de faibles quantités d'adsorbants.

En perspective, l'utilisation de matériaux à base de zéolithes à porosité contrôlée est envisageable et souhaitable. Ceci nous permettra la récupération des ions métalliques plus encombrants et plus complexes. L'étude du phénomène de synergisme est aussi importante si nous aurions à traiter des solutions réelles issues de différentes unités de purification. D'autres techniques de caractérisation de matériaux à savoir la résonance magnétique nucléaire pour déterminer les coordinations tétraédriques des matériaux et la microcalorimétrie pour la détermination des énergies d'adsorption lors des remplissages s'avèrent également nécessaire.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. L. Slejko. Adsorption Technology. Marcel Dekker, New York, (1985).
- [2] M. Suzuki. Adsorption Engineering. Elsevier, Amsterdam, (1990).
- [3] P. W. Atkins. Physical Chemistry. Edition, Oxford University Press, Oxford, (1994).
- [4] C. E. Chitour. Chimie des Surfaces, OPU, (1983).
- [5] M. Destriau, G. Dorthe, R. Ben Aim. Cinétique et Dynamique Chimique. p.84, Ed Technip (1981).
- [6] G.C. Bond. Heterogeneous Catalysis: Principles and Application. Second Edition, Clarendon Press. Oxford, (1987).
- [7] Julien. Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat (2007), Université de Toulouse.
- [8] T. Deschamps; M. Benzaouza; B. Bussière ; T. Belem ; M. Mbonimpa. Vertigo revue. S. de l'environnement 7(2) (2006) 1-11.
- [9] A.D. Crowel. The solid Gas interface. Volume I Edward Arnold LTd, London (1968).
- [10] Manceau. A ; Marcus. M.A ; Tamura. N. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America 49 (2002) 341-428.
- [11] Sigg. L; Behra. P; Stumm. W. Chimie des Milieux Aqueux. 3^{ème} Ed Dunod (France) 567 (2000).
- [12] Shanableh. A. Journal of hazardous Materials, 45 (1996) 207-217.
- [13] Babel. S; Kurniawan. T.A. Journal of Hazardous Materials 97 (2003) 219-243.
- [14] Garcia.Sanchez. A; Alstuey. A; Querol. X. Science of the Total Environment 242 (1999) 179-188.
- [15] Querel. X; Alstuey. A; Moreno. N; Alvarez-ayuso. E; Garcia.Sanchez. A; Cama.J; Ayora. C; Simon. M. Chemosphere, 62 (2006) 171-180.
- [16] S.j. Cregg; K.S.W. Sing; "Adsorption Surface Area and Porosity" 2nd Edition, Academic Press, London (1982).
- [17] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem, 57(4) (1985) 603-619.
- [18] I. Langmuir. Journal. Am. Chem. Soc, 40 (1918) 1361-1403.
- [19] S. Chegrouche; A. Mellah; S. Telmoune. Water Res. 31 (7) (1997) 1733-1737.

- [20] A. Bhatnagar; A.K. Jain. *J. Colloid Interface Sci* 28 (1) (2005) 49-55.
- [21] A. Mellah; S. Chegrouche. *Water Res.* 31(3) (1997) 621-629.
- [22] M. Poanyi, *Verh. Dent. Physik. Ges.*, 16, 1012, 1914; *Ibid*, 18, 55, 1920; *Z. Elektrochem.*, 26, 370, 1920; *Z. Physik* 2, 11, 1920.
- [23] E. Oguz. *Journal. Radioanal. Nucl. Chem.* 134 (2) (2005) 393-403.
- [24] W. Rieman; H. Walton. *Ion Exchange in Analytical chemistry. International Series of Monographs in Analytical chemistry. V 138 Pergamon. Oxford (1970).*
- [25] Mc Kay. G; Allen. S.J; McConvey. I.F; Otteerburn M.S, *Journal of Colloid Interface. Sci*, 80 (1981) 323-339.
- [26] S. Lagergren. About theory of so-called adsorption of soluble substances, *K.Sven. Ventenskapsakad Handl.* 24 (1898) 1-39.
- [27] Y.S. Ho, Citation review of Lagergren Kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics* 59 (2004) 171-177.
- [28] S. Glasston, K.J. Laidler, H. Eyring. *The Theory of Rate Process.* Mc Graw-Hill, New York (1941).
- [29] D.M. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption process.* Wiley, New York, (1941).
- [30] W.J. Weber; J.C. Morris. *Journal. Sanit. Eng. Div. ASCE.* 89 (1963) 31-60.
- [31] S.M. Maliyekkal, A.K. Sharma, L. Philip. *Water Res.* 40 (2006) 3497-3506.
- [32] S. Ghorai, K.K. *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 265-271.
- [33] X.S. Wang; Y. Qin; Z.F. Li. *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 747-756.
- [34] V. Vadivelan; V.K. Kumar. *Journal. Colloid Interface. Sci.* 286 (2005) 90-100.
- [35] Wakao .N; Funazkri. T, *Journal. of Chemical Engineering Science* 33 (1978) 1375-1384.
- [36] Wilke. C.R; Chang. P. *AICHE Journal.* 1 (1955) 264-270.
- [37] Ruthven. D.M. *Principales of Adsorption and Adsorption process.* John Wiley & Sons, New York (1984).
- [38] Karger. J; Ruthven. D.M. *Diffusion in zeolites and other microporous solids* John Wiley & Sons New York (1992).
- [39] C.V. Hidalgo; M. Kato; T. Hatto; M. Niwa; Y. Murakami. *Zeolites* 4 (1984) 175.
- [40] D.W. Breck and G.W. Skeels, 5th Conf Zeo, London (1980) 335.

- [41] J. Crank. The Mathematics of Diffusion. 1^{er} Ed, Clarendon Press, Oxford,London, 1(5) (1956) 42-95.
- [42] T.K. Sherwood; R.L. Pigford and C.R. Wilke. Mass Transfer. Ed Mc Graw Hill (1975).
- [43] R.E. Treybal. Mass Transfer Operation. 3e Ed Mc Craw-Hill, New York (1980).
- [44] H.Van Bekkum; E.M. Flanigen. In Introduction to Zeolite Science and Practice. Elsevier, Amsterdam (1992).
- [45] G.W. Qiao; J. Lu; J. Zhou and K.H. Kuo. Journal Of Catalysis 130 (1978) 170-176.
- [46] International Zeolite Association (2007) <http://www.IZA-Online.org/>
- [47] J. Weitkamp ; L.Puppe(Eds). In catalysis and Zeolites. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999).
- [48] R.A.Sheldon ; H.Van Bekkum.“in Fine chemicals through heterogeneous catalysis, Wiley-Vch. Germany (2001).
- [49] R. M. Barrer. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, London (1982) 360.
- [50] G. Gottardi; E. Galli. Natural Zeolites. Springer, Berlin, (1985) 409.
- [51] A. Dyer. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. John Wiley and Sons, Chichester (1988) 149.
- [52] M. E. Davis. Nature (2002) 813-821.
- [53] P. M. M. Blauwhoff, J. W. Gosselink, E. P. Kieffer, S. T. Sie et W. H. J. Stork, Catalysis and Zeolite: Fundamentals and Applications, Weitkamp, J. and Puppe, L. (Eds.), Springer, Berlin (1999) 564.
- [54] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus et I. Kiricsi, Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials, Z. Konza and V. Tubac (Technical editors), DecaGen Ltd,Zseged (1998) 192.
- [55] Roch S. L. Zeolite market. 9^{ème} G.F.Z, (1993).
- [56] Lepperd.D. Journal. Mining Engineering. (1990) 604-608.
- [57] Mukaiyama. T; Nishio.H; Okumura.O. New developments in Zeolite Science and Technology. Kodanska,Tokyo, Elsevier,Amsterdam, (1986) 1017.
- [58] Loizidou. M; Townsesend. R.P. Zeolites 7 (1987) 237-246.
- [59] S. Babel and T.A. Kuriniawan. Journal of Hazardous Materials,97 (2003) 219-243.
- [60] J. B. Nagy; P. Bodart; I. “Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials,” Z. Konza and V. Tubac (Technical editors), DecaGen Ltd, Zseged, (1998) 192.

- [61] W. K. Volles. Application: US5055634, (1990).
- [62] D. G. Nolte. Application: US4982052, (1991).
- [63] P. Espeel; R. Parton; H. Toufar; J. Martens; W. Hölderich et P. Jacobs. Catalysis and Zeolite: Fundamentals and Applications”, Weitkamp, J. and Puppe, L. (Eds.), Springer, Berlin, (1999) (564).
- [64] J. Weitkamp. Solid State Ionics, 131 (2000) 175–188.
- [65] M. E. Davis. Microporous and Mesoporous Materials 21(1998) 173-182.
- [66] P. B. Venuto. Microporous and Mesoporous Materials, 2 (1994) 297-411.
- [67] T.B. Reed; D.W. Breck. Journal of the American. Chemical. Society, 78 (1956) 5972-5977.
- [68] C. Baerlocher; W.M. Meier et D.H. Olson. Atlas of Zeolite Framework type. 5th Revised Edition, Elsevier (2001).
- [69] M.E. Davis; C. Saldarriaga; J.A. Rossin. Journal. Catal. 103 (1987) 520.
- [70] Kaissa. Abmeziem-Hamoudi. « Synthèse de zéolithes et de s poreuses à partir de phyllo et d’ino-silicates naturel » .Thèse de Doctorat. Université USTHB (1989).
- [71] H. Ghobarkar¹ and O. Scha. Materials Research Bulletin, 34 (4) (1999) 517–525.
- [72] E. Alvarez-Ayuso ; A. Garcia.Sanchez ; X. Querol. Water Res.37 (2003) 4855-4862.
- [73] A. Garcia.Sanchez; A. Alastuey; X.Querol. Sci. Total Environ.242 (1999) 179-188.
- [74] K.A.Czurda; R.Haus. Appl.Clay Sci.21 (2002)13-20.
- [75] H. How. Journal. Chem. Soc. 17 (1864) 100.
- [76] P.K. Bajpai. Zeolite 6 (1986) 2.
- [77] L.D. Fernandes ; J.L.F. Monteiro ; E.F. Sousa-Aguiar ; A. Martinez ; A. Carma. J. Catal. 177 (1998) 363.
- [78] B.O. Hincapie; L.J. Garces ; Q.Z.A. Sacco ; S.L. Suib. Microporous and Mesoporous Materials. 67 (2004) 19.
- [79] I.V. Mishin; H.K. Beyer; H.G. Karge. Appl. Catal. A 180 (1999) 207.
- [80] M.T. Tromp; J.A. Van Bokhoven; M.T. Oostenbrink; J.H. Bitter; K.P. De Jong; D.C. Koningsberger. J. Catal. (2000) 301.
- [81] M.M. Mohamed. J. Mol. Catal. A 200 (2003) 301.

- [82] S. Samanta ; N.K. Mal ; P. Kuman; A. Bhaumik. *J. Mol. Catal. A* 215 (2004) 169.
- [83] F. Himdi, A. Bengueddach; F.D. Renzo; F. Fajula, *Catal. Lett.* 87 (2003) 149.
- [84] D. J. Stephenson; C. I. Fairchild; R. M. Buchan; M. E. Dakins. *Aerosol Science and Technology*, 30 (1999) 467–476,
- [85] Baowang Lu a ; Tomohiro Tsuda a ; Yasunori Oumi a ; Keiji Itabashi b ; Tsuneji Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, 76 (2004) 1–7.
- [86] Wadlinger.R.L; Kerr.G.T; Rosinski.E.J; *USPAT*;3,308,068 (1967).
- [87] Smith.J.V; Pluth.J.J; Boggs.R.C; Howard.D.O. *Journal. Chem.Soc. Chem. Commun*, 363 (1991).
- [88] Martens.J.A; Perez-Pariente.J; Jacobs.P.A. In *Chemical Reactions in Organic and Inorganic constrained systems”* (Ed.R. Selton) *Nato Asi Ser.C.165* (1986) 115.
- [89] Boetto. L; Corma. A; Herrero. E. In *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference*. (Eds, J.B. Higgins, R. von Bamoos and M.M.J.Tracy) Butterworth, Heinemann, Stonecham,MA,639 (1993).
- [90] Array.G; Vogt.A; Komwenhoven.H.W; Prins.R. In *Proceedings of the 9th Intenational Zeolite Conference*. Eds. J.B. Higgins. R. von Balmoos and M.M.J.Treacy) Butterworth, Heinemann. Stoneham, MA,363(1993).
- [91] D.W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves Structure Chemistry and Use*. Eds. Wiley Interscience, New York (1974).
- [92] Lubomira.Tosheva. Licentiate Thesis. Lulea University of Technology, Sweden (1999).
- [93] M.E. Davis. *Nature*, (2002) 813-821.
- [94] C.S. Cundy; P.A.Cox. *Chemical Reviews*, 103 (2003) 663-701.
- [95] Szostak.R. *Molecular Sieve*, 2nd edition, Blackie Academic Professional, London (1998).
- [96] Guth. J.L; Kessler. H; Wey. R. In *New developments in Zeolites Science and Technology*, Murakami Y; Ijima A; Ward J.W. Eds *Proc. 7th Intl Zeolite Conference*, Kodansha,Tokyo, (1986) 121-128.
- [97] S. Khemaissia. «Elaboration et Caractérisation de catalyseurs acides solides pour l’obtention des extractants aminés ». Thèse de Magister, USTHB (2002).
- [98] R. M. Barrer,; J. W. Baynham; F. W. Bultitude et W. M. Meier, “Hydrothermal chemistry of the silicates. *Journal of the Chemical Society*, (1959) 195-208.
- [99] J.L.Guth; P.Caullet. *Journal.Chem.Phys.* 83 (3) (1986) 155-175.
- [100] E. M. Flanigen. *Advances in Chemistry Series*, 121 (1973) 119-139.

- [101] T. Adl; E.R. Vance. *Journal of Materials Science*, 17 (1982) 849-855.
- [102] J.M. ADNET, L. DONNET, N. FAURE, P. BROS, P. BROSSARD, F. JOSSO, RECOD 98, 5th international conference on recycling, conditioning and disposal (Nice (France)), 1998 ; Société Française d'Energie Nucléaire (SFEN, Paris (France)), (1998) 432-439.
- [103] S. Babel and T.A. Kurniawan. *Journal of Hazardous Materials*. 97 (2003) 219-243.
- [104] D. Lepperd. *Journal.Mining Engineering* (1990) 604-608.
- [105] Mukaiyama.T; Nishio. H ; Okumura. O. *New Developments in Zeolite Science and Technology*. Kodanska, Tokyo, Elsevier, Amsterdam.(1986) 1017.
- [106] C.J. Chrisholm-Brause; J.M. Berg; K.M. Little; R.A. Matzner; D.E. Morris. *Journal.Colloid Interface Sci* 277(2) (2004)366-382.
- [107] T.E. Payne; J.A. Davis; G.R. Lumpkin; R. Chisari; T.D. Waite. *Appl. Clay.Sci*, 26(4) (2004) 151-162.
- [108] T. Missana; M. Garcia-Gutierrez; U.Alonso. *Appl.Clay Sci* 26(4) (2004)137-150.
- [109] David. Tin. Win .*Zeolites*. AU.J.T.11(1):36-4(Jul2507)
- [110] R. Sartorius “Métallurgie extractive” *Génie atomique* tome 4 1 (1961).
- [111] Pohl.P.I; Faulon. Jean loup; Smith.Douglas M. *Langmuir* 12 (1996) 4463-4468.
- [112] Fritz. J; Johson-Richard. M. *Analytica Chimica. Acta*. 20 (1959) 164-171.
- [113] H.Onishi. *Photometric Determination of Trace Metals, Part IIB*, John Wiley and Sons Inc, USA (1989) 821.
- [114] A. Kresto; A. Xenidis; D. Panias. *Minerals Engineering* 16(2003) 1363-1370.
- [115] X.Yang; D. Albrecht; J. Caro, *Microporous and Mesoporous Materials* 90(2006)53.
- [116] Hong. Yang; Honglin.Chen; Hongbin. Du; Randall. Hawkins; Fairbridge. Craig; Zbigniew. Ring; Oladipo. Omotoso; Vicente. Munoz; Randy. Mikula, *Microporous and Mesoporous Materials* (2008).
- [117] B. Bayati; A.A. Babaluo; R. Karimi. *Journal of The European Ceramic Society* 28 (2008) 2653-2657.
- [118] Xiaochum. Xu; Yun. Bao; Chunshan. Song; Weishen. Yang; Jie. liu; Liwu. Lin. *Microporous and Mesoporous Materials* 75 (2004)173-181.
- [119] Vasiljevic. Lj; Lazic. D; Skundric. B; Skundric. J. *Zbornik radovatehnoloskg Fakultata Leskovac N° 15* (2005) 48-57.

- [120] Nadi. Nur. Indonesian Journal of Agricultural Sciences 1 (2004) 40-45.
- [121] F. Fotovat; H. Kazemian; M. Kazemeini, Mater.Res.Bull (2008 10-1016) J.Materresbull (2008)
- [122] C.A. Rios; C.D. Williams; M.J.Maple. Synthesis of Zeolites and Zeotypes by Hydrothermal Transformation of Kaolinite and MetaKaolinite. Vol 5 (1) (2007) 15-26.
- [123] Tomohiro. K; Sonoko.Kakui; Takehito. Mizuno; Naoto. Shimotsuma; Soushi. Inoue, and Junji. Saito. Analytical Sciences 22 (2006) 1031-1034.
- [124] S. Nair and M. Tsapatsis. Microporous and Mesoporous Materials 58 (2003) 81-89.
- [125] E.M. Flanigen; H. Khatani ; H.A. Seymenski. American Chemical Society (1971) 201.
- [126] Meier.W.M. In Proceedings of International Symposium of Molecular Sieve, 1st, London (1968) 10-27.
- [127] E.F. Freund. Journal.Cryst.Growth. 34 (1973) 114-119.
- [128] W. Meise and F.E. Schwochow. J. Am. Chem. Soc (1973)169-175.
- [129] Hae.Jin. Lee; Young. Mi.Kim; Oh Seong.Kweon and IK.Jin.Kim. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 581–584.
- [130] Bich. Chiche; Annie. Finiels; Catherine. Gauthier ; Patrick. Geneste. Am. Chem. Soc. 51 (1986) 2128.
- [131] Djamel.Nibou. « Elaboration et Caractérisation de matériaux microporeux solides ». Thèse de Doctorat, USTHB (1999).
- [132] J.C. Jansen. The Preparation of Oxide Molecular Sieve in Introduction to Zeolite Science and Practice. Eds Van Bekkum, Flanigen, Jacobs and Jansen. Elsevier, 2nd Edition NewYork (2001) 135-260.
- [133] Arkadiusz. Derkowski; Wojciech. Franus; Elzbieta. Beran; Adriana. Czimerova. Powder Technology 166(2006) 47-54.
- [134] Xie. Zaiku; Chem.Qingling; ChemBo; Zhang Cheng Fang. Journal.Crystal. Engineering 4 (2001) 359-372.
- [135] Dae Sung Kim ; Jong-San Chang ; Jin-Soo Hwang; Sang-Eon Park ; Ji Man Kim. Microporous and Mesoporous Materials 68 (2004) 77–82.
- [136] H. Koller; A. Wolker; L.A. Villaescuse; M.J.Diaz-Cabanas; S. Valencia; M.A.Cambolor. J. Am. Chem. Soc 121 (1999) 3368.
- [137] JCPDS-International Centre for Diffraction Data PCPDFWIN v.2.1. 2000.

- [138] Baerlocher C; Meier W.M. & Olson D.H., Atlas of Zeolite Framework Type, 5th Ed.; Structure Commission of the International Zeolite Association, Elsevier 2001.
- [139] M.M.J. Treacy; J.M. Newsam. Nature 332 (1988) 251.
- [140] I. Kiricsi; C. Flego; G. Pazzuconi; W.O. Parker.J.; R. Millini; C.Perego; G.Bellussi.J.Phys.Chem. 98 (1994) 4627.
- [141] P.A.Howell. US Pat 3,390(1968) 958
- [142] Yukio. Takagi; Takayuki Komatsu; Yasuyoshi Kitabata. Microporous and Mesoporous Materials 109 (2008) 567-576.
- [143] J. Pe´rez-Rami´rez, J.C. Groen, A. Bru´ckner, M.S. Kumar, U. Bentrup, M.N. Debbagh, L.A. Villaescusa, Journal. Catal. 232 (2005) 318.
- [144] A.S Kuperman; S. Oliver; G.A. Ozin; J.M. Garces; M.M. Olken. Nature 365 (1993)239.
- [145] A. Zecchina; S. Bordiga; G. Spoto; L. Marchese; G. Petrini; G.Leofanti ; M. Padovan, J. Phys. Chem. 96 (1992) 4991.
- [146] O. Larlus; V.P. Valtchev. Chem.Mater.17 (2005) 881.
- [147] Jian. Sun; Guangshan. Zhu; Yanli. Chen; Jixue.LI ; Lifeng Wang; Ye Peng ; Hua.Li ; Shilun. Qiu. Microporous and Mesoporous Materials 102(2007) 242-248.
- [148] Auernhammer.M; Hoffmann.C; Tilmanns.E; Lengauer.C. University of Vienna, Austria ICDD (1991).
- [149] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins in 'Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites', Fourth Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Paris (2001).
- [150] S. Rayalu; S.U. Meshram; M.Z. Hasan, Journal of Hazardous Materials B77 (2000) 123–131
- [151] Brunauer, S; L.S. Deming; W.S. Deming and E. Teller. J. Am. Chem. Soc, 62 (1940) 1723.
- [152] J.F. Charnell, Journal. Crystal Growth 8 (1971) 291.
- [153] Yu.I. Smolin; Yu. F. Shelepev; I.K. Butikova; S.P. Zhdanov; N.N. Samulevich. Kristallografia.24 (1979) 461.
- [154] J. Warzywoda; N. Bac, A. Sacco Jr. Journal. Crystal Growth 204 (1999) 539.
- [155] J.L. Casci; B.M.Lowe. Zeolites 3 (1989) 83.
- [156] Y. Sun; S. Qiu, T. Song; W. Pang; Y. Yue.J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1993) 1048.
- [157] M. Kurihara; K. Takatsu, Jpn. Pat., 1987, 62052121.

- [158] H. Okaniwa; S. Kasahara, Jpn. Pat., 1990, 2149416.
- [159] Mortier.W.J; Pluth.J.J; Smith.J, Mater. Res. Bull 11 (1976)15.
- [160] Hirofumi Aritani; Shuichi Nishimura; Masato Tamai and al. Chem. Mater. B (2001) 207-212.
- [161] A. Nakahira; S. Nishimura; H. Aritani. Journal of Materials Science, 36 (2001)1885-1889.
- [162] J.V. Sanders. Zeolites, 5 (1985) 81.
- [163] F. Hamidi; R. Dutartre; F. di Renzo; A. Bengueddach; F. Fajula, in: Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, 3 (1999)1803.
- [164] P. Bodart; J.B. Nagy; E.G. Derouane; Z. Gabelica. Stud. Surf. Sci. Catal. 18 (1984) 125.
- [165] S.Khemaissia; D. Nibou; S.Amokrane; N. Lebaili. Journal of Applied Sciences 7(5) (2007) 720-723.
- [166] Do. Xuan. Dong; Dang. Tuyet. Phuong; Nguyen.Huu Phu; Dinh Quang Khieu. Advances in Natural Sciences, 7(1-2) (2006) 71 – 78.
- [167] Marcelo L. Mignoni; Diego I. Petkowicz; Nádia R.C. Fernandes Machado ; Sibebe B.C. Pergher. Applied Clay Science 41 (2008) 99–104.
- [168] Pankaj. Sharma; P. Rajaramb; Radha. Tomar. Journal of Colloid and Interface Science 325 (2008) 547–557.
- [169] Mohamed. Mokhtar Mohamed; Tarek. Mohamed Salama; Ibraheem. Othman; Ibraheem. Abd Ellah, Microporous and Mesoporous Materials 84 (2005) 84–96.
- [170] S.Olmez.Aytas; S.Akyil; M.Eral. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 260 (1) (2004) 119-125.
- [171] A. Mellah; S. Chegrouche; M. Barkat. Journal of Colloid and Interface Science.296 (2006) 434-441.
- [172] Rping Han; Weihua Zou; Yi Wang d Lu Zhu. Journal of Environmtal Radioactivity. (2006) 1-19.
- [173] N. Friis; P.Myers-Keith. Biotechnol.Bioeng, 28 (1986) 21.
- [174] M.Tsezos; B.Volesky. Biotechnol.Bioeng, 23(1981) 583.
- [175] S.M. Hasany; M.M. Saeed; M.Ahmed. Journal. Radioanal.Nucl.Chem, 252(2002) 477.
- [176] W.Riemam; H.Walton. Ion Exchange in Analytical Chemistry. 38 (1970) Pergamon,Oxford,UK.

- [177] Y.Iskikara; H.Mimura; K.Akiba. Nucl. Sci. Res. 21(6) (1988) 71.
- [178] C.F.Baes Jr; R.EMesmer, The hydrolysis of cations, R.E.Krieger Pub.Co.Inc, Malabar, 1986.
- [179] D.J. Vaughan; R.A.D. Pattick. Mineral Surface, Min.Soc.Series.vol 5, Chapman et Hall, London (1995).
- [180] W.Stumm. Chemistry of the Solid-Water Interface I Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems,J.Wiley,New York (1992).
- [181] J.A. Grindler. The Radiochemistry of Uranium, NAS-NS 3050 (1962).
- [182] R.N.Sylva; M.R. Davidson. Journal. Chem. Soc, (1979) 465.
- [183] S. Akyil; M.A.A. Aslani; S.O. Aytas. Journal of Alloys and Compounds 271/273 (1998) 769-773.
- [184] E.Metwally; T.El-Zakla;R.R. Ayoub. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 9(1) (2008) 1-6.
- [185] F. Helfferich. Ion Exchange. Mc Graw Hill, New York (1962).
- [186] Runping. Han; Weihua. Zou; Yi. Wang; Lu. Zhu. Journal of Environmental Radioactivity, 93(2007)127-143.
- [187] S.Wang; Y.Bayjoo; A. Choueib; Z.H.Zhu. Water Res. 39 (2005) 129.