

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés

U.S.T.H.B



THESE

Présenté pour l'obtention du grade de DOCTEUR EN SCIENCES

EN : GENIE DES PROCEDES
Spécialité : Génie des Procédés Industriels

Par: HOUHOUNE Fatima

SUJET

**UTILISATION DE *MATERIAUX NATURELS* ET *SYNTHETIQUES*
DANS LE *DEVELOPPEMENT* DES *PROCEDES* DE *TRAITEMENT* DES *EFFLUENTS*
D'*URANIUM***

Soutenu publiquement le : 15/ 03/ 2017, devant le jury composé de :

M. BELMADANI Mohamed	Professeur à l'USTHB	Président
M NIBOU Djamel	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M. CHEGROUCHE Salah	Directeur de recherche au CRND	Co-directeur de thèse
M. ELIAS Abdelhamid	Professeur à l'UMMTO	Examineur
M. BENALIOUCHE Fouad	Maître de conférences A à l'EMP	Examineur

Remerciements

*C*e travail a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria en collaboration avec la Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, sous la direction de Mr. Djamel NIBOU, professeur à l'USTHB, à qui j'exprime ma profonde gratitude pour l'attention qu'il a portée à ma thèse de doctorat.

*M*es vifs remerciements vont à Mr S. CHEGROUCHE, Directeur de Recherche et Secrétaire général du CRND, pour avoir codirigé cette thèse.

*M*es sincères remerciements vont à M BELMADANI, professeur à l'USTHB, qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

*J*e suis très honorée par la présence de M. ELIAS Professeur à l'UMMTO et de M. BENALIOUCHE pour avoir bien voulu faire partie du jury.

*J*e remercie très sincèrement Monsieur MAGNOUCHE, Directeur Général du CRND , M. ATTOU, Directeur de Division au CRND et également M. AKNOUN chef de département au CRND.

*J*e tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur SIDI ALI, Directeur de la division de Sureté Nucléaire et Radioprotection au CRND pour m'avoir accueilli dans sa Division.

*A*Mme MENACER, responsable du département de traitement des déchets radioactifs , pour m'avoir ouvert grandes les portes de son laboratoire, UN GRAND MERCI.

*J*e remercie vivement Mme MOKHNACHI, Maitre de Conférences au Laboratoire de

Synthèse Macromoléculaire Et Thio-Organique Macromoléculaire de la Faculté de chimie pour m' avoir initié au traitement des Argiles.

***t**oute ma reconnaissance à mes collègues du CRND du CRNA et de l'USTHB qui m'ont apporté leur aide, en particulier les personnes qui travaillent sur les appareils d'analyse et de caractérisation. Je les remercie du fond du cœur.*

***E**nfin à toutes les personnes qui ont contribuées de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la récupération de l'uranium sous ses formes cationiques et anioniques moyennant les diagrammes de spéciation. Pour cela deux gammes de concentration sont considérées: les faibles concentrations (de l'ordre de 10 mg/L) et les fortes concentrations (100mg/L).

Dans un premier temps deux types de matériaux sont préparés/synthétisés puis utilisés pour étudier le phénomène de sorption de l'uranium. Un matériau naturel: l'argile de Maghnia, et un matériau de synthèse : la zéolithe NaY (synthétisée par nos soins). Une planification factorielle des expériences est utilisée pour ce dernier matériau afin de dégager les paramètres ayant une réelle influence sur le processus de l'adsorption.

Par la suite, des modifications organiques ont été apportées à la bentonite en utilisant un polycation organique (HDTMA_Br) à différentes concentrations. Ces matériaux sont à leur tour testés dans l'adsorption de l'uranium en balayant toute la zone des diagrammes des espèces.

Différents paramètres pouvant influencer l'adsorption des ions uranyle sur ces matériaux ont été étudié à savoir : la concentration de la solution uranifère, le pH, le temps de contact, et le rapport solide/liquide.

Des taux d'adsorption de 96% ont été atteints avec la faujasite NaY à pH acide et une amélioration de rendement de 40% à 70% a été obtenue avec une bentonite modifiée à 120% de sa CEC.

L'étude cinétique a montré que les deux types de matériaux (zéolithe, bentonite et organobentonites) obéissent à une cinétique du pseudo second ordre.

Le modèle de Langmuir s'est avéré être le modèle le plus approprié pour les matériaux de départ (zéolithe et bentonite), mais au fur de leurs modification les bentonites organiques affichent une meilleure corrélation pour le modèle de Redlich-Peterson.

L'étude thermodynamique a montré que l'augmentation de la température est un paramètre favorable à l'amélioration des rendements de l'adsorption de l'uranium sur la bentonite non modifiée et la zéolithe NaY mais défavorable pour la bentonite modifiée à 120%.

ABSTRACT

As part of this thesis, we focused on the recovery of uranium in its cationic and anionic forms through speciation diagrams. For this, two concentration ranges are considered: the low concentrations (of the order of 10 mg / L) and high concentrations (100mg / L). Initially two types of materials are prepared / synthesized, characterized and used to study the phenomenon of adsorption of uranium. A natural material: clay Maghnia, and a synthetic material: NaY zeolite. A factorial experimental design was used for the latter material to identify the parameters having a real influence on the process of adsorption of uranium. Subsequently, organic modifications were made on the bentonite using an organic polycation (HDTMA_Br) at different concentrations. These materials are tested in the adsorption of uranium by scanning all the species digraphs area.

Various parameters being able to influence the adsorption of the uranyl ion on these materials were studied: concentration of the uranium solution, pH, the time of contact, and the solid / liquid ratio.

A factorial design of the experiments is applied to study the adsorption of uranium to faujasite Y; this one made it possible to know the effect of the studied factors and to neglect the interactions not having statistical significance

Adsorption rate of 96% were achieved with the NaY faujasite at acidic pH and a 40% yield improvement of 70% was obtained with a modified bentonite modified at 120% of the CEC. The kinetic study showed that the two types of materials (zeolite, bentonite and organobentonites) obey a pseudo second order kinetics. The Langmuir model has proven to be the most appropriate model for the starting materials (bentonite and zeolite), but as to their modification, organic bentonites show a better correlation for the Redlich-peterson model. The thermodynamic study showed that the temperature is a favorable setting to improve performances of the adsorption of uranium on the unmodified bentonite and zeolite NaY but unfavorable for the modified bentonite to 120%.

Sommaire

Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Nomenclature	
Introduction générale.....	01

Partie I

Partie bibliographique

Chapitre 1 : Etat de l'art

I.1.L'uranium.....	10
I.1.1. Toxicité de l'uranium.....	10
I.1.2. Spéciation de l'uranium.....	11
I.2. Les matériaux poreux.....	16
I.2.1. Généralités sur les matériaux poreux.....	17
I.2.1.1. Les matériaux argileux	17
I.2.1.1.1. Structure cristalline des minéraux argileux.....	18
I.2.1.1.2. Classification des minéraux argileux.....	21
I.2.1.2. Les zéolithes.....	22
I.2.1.2.1. Structure et nomenclature des zéolithes.....	23
I.2.1.2.2. Structure des pores.....	25
I.2.1.2.3. Applications des zéolithes.....	26
I.2.1.2.4. Synthèse des zéolithes	27
I.2.1.2.5. Description de la zéolithe sélectionnée dans ce travail.....	28
I.2.1.2.5.1. Choix de la zéolithe NaY.....	28
I.2.1.2.5.2. Structure de la zéolithe NaY	29
I.3. Modification organique des argiles.....	30
I.3.1. Tensioactifs ou surfactants.....	31
I.3.2. Modification organique des minéraux argileux.....	32
I.4. L'adsorption.....	38
I.4.1. Isothermes d'adsorption	39
I.4.1.1. Isotherme de Langmuir:.....	39
I.4.1.2. Isotherme de Freundlich.....	39
I.4.1.3. Isotherme de Redlich-Peterson.....	39
I.4.2. cinétique de l'adsorption	40
I.4.2.1. Le modèle du pseudo premier ordre.....	40
I.4.2.2. Le modèle du pseudo second ordre	41
I.4.2.3. Le modèle de diffusion intraparticule	41
I.5. Planification factorielle des expériences.....	42

Partie II
Résultats et discussions

Chapitre 2
Synthèse et caractérisation des matériaux

II.1. Préparation des adsorbants	54
II.1.1 Purification de l'argile	54
II.1.1.2. Elaboration des Bentonites organiques	54
II.1.2. Synthèse de la Faujasite NaY	55
II.2. Caractérisation des matériaux	58
II.2.1. Capacité d'échange cationique.....	58
II.2.2. Diffraction des rayons X	59
II.2.2.1. Caractérisation par DRX de la l'argile brute	59
II.2.2.1.1. Caractérisation par DRX des Bentonites organiques.....	60
II.2.2.2. Caractérisation par DRX de la Zéolithe NaY.....	62
II.2.3. Microscope électronique à balayage.....	63
II.2.3.1. Caractérisation de la bentonite par MEB.....	64
II.2.3.2. Caractérisation de la zéolithe NaY par MEB.....	64
II.2.4. L'analyse thermique	65
II.2.4.1. L'analyse thermique de la bentonite.....	65
II.2.4.1.1. L'analyse thermique des bentonites organiques.....	66
II.2.4.2. L'analyse thermique de la zeolithe NaY.....	68
II.2.5. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	69
II.2.5.1. Caractérisation FTIR de la bentonite.....	70
II.2.5.1.1. Caractérisation FTIR des organobentonites.....	72
II.2.5.2. Caractérisation FTIR de la zéolithe NaY.....	73
II.2.6. Analyse par adsorption de molécules d'azote	74
II.2.6.1. Analyse par adsorption de molécules d'azote de l'argile brute	75
II.2.6.2. Analyse par adsorption de molécules d'azote de la zéolithe NaY.....	77
II.2.7. Analyse par fluorescence X des solides	78
II.2.7.1. Analyse par fluorescence X de l'argile brut.....	78
II.2.7.2 Analyse par fluorescence X de la zéolithe NaY.....	79

Chapitre 3

Adsorption de l'uranium sur les matériaux argileux et zéolithiques

III.1. Planification factorielle des expériences.....	85
III.1.1. Détermination des paramètres optimaux.....	85
III.1.2. Calcul des effets principaux	86
III.1.3. Calcul des effets et des interactions entre paramètres	87
III.1.4. Modélisation des résultats.....	88
III.1.5. Optimisation du modèle	89
III.1.6. Vérification du modèle.....	91
III.2. Procédure expérimentale d'adsorption de l'ion uranyle.....	92
III.2.1. Influence des paramètres opératoires.....	92
III.2.1.1. Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement de l'adsorption	92
III.2.1.2. Effet du pH sur le rendement de l'adsorption	94
III.2.1.2.1. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaY	94
III.2.1.2.2. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la bentonite naturelle et ses modifications organiques.....	95
III.2.1.2.2.1. Mécanismes possibles.....	99
III.2.1.2.2.2. Comparaison de l'efficacité des bentonites par rapport au matériau de synthèse	101
III.2.1.3. Cinétique de l'adsorption de l'ion uranyle	102
III.2.1.4. Effet de la concentration de l'uranium sur le rendement de l'adsorption ...	104
III.3. Modélisation des équilibres d'adsorption.....	105
III.3.1. Isotherme de Langmuir	105
III.3.2. Isotherme de Freundlich	106
III.3.3. Isotherme de Redlich- Peterson	108
III.4. Modélisations de la cinétique d'adsorption de l'uranium.....	111
III.4.1. Modèle du pseudo premier ordre.....	111
III.4.2. Modèle du pseudo second ordre.....	113
III.4.3. Modèle de diffusion intraparticule.....	114
III.5 Etude thermodynamique.....	117
Conclusion générale	124
Annexe.....	128

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Diagramme de Pourbaix de l'uranium à 10 μ M	13
Figure I.2	Diagramme de spéciation de l'uranium à 100nM en fonction du pH ...	14
Figure I.3	Diagramme de spéciation de l'uranium à 1mM en fonction du pH.....	14
Figure I.4	Diagramme de spéciation de l'uranium en fonction du pH, [U] égale à (a) E-5M, (b) E-4M,.....	15
Figure I.5	Classification des matériaux poreux selon IUPAC	17
Figure I.6	Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite	20
Figure I.7	Représentation des tétraèdre et des octaèdres.....	20
Figure I.8	Les assemblages d'unités tétraédriques	24
Figure I.9	Unités de construction secondaires (SBU) et leur symbole	24
Figure I.10	Exemple de structure des pores des zéolites	26
Figure I.11	Mécanisme de la formation des zéolithes	28
Figure I.12	Représentation schématique de la charpente de la faujasite.....	30
Figure I.13	Structure moléculaire d'un tensioactif.....	31
Figure I.14	Différents types de tensioactifs.....	31
Figure I.15	Principe du traitement organophile de l'argile.....	33
Figure I.16	Représentation des différentes conformations des ions lkyllammonium au sein de la galerie interfoliaire.....	36
Figure II.1	Description de la procédure d'élaboration des zéolithes.....	56
Figure II.2	Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile brute	60
Figure II.3	Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile brute et de ses modifications organiques.....	61
Figure II.4	Diffractogramme des rayons X du matériau NaY	63
Figure II.5	Micrographies de l'argile brute et de l'argile modifiée à 1.5 CEC avec le HDTMA.....	64
Figure II.6	Micrographies de cristaux de NaY obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage	64
Figure II.7	Diagramme TG et DTG de la Bentonite brute.....	66
Figure II.8	Diagramme DTG de la Bentonite brute et de ses modifications organiques.....	67
Figure II.9	Diagramme TG de la Bentonite brute et de ses modifications organiques.....	67
Figure II.10	Diagramme TG et DTG de la zeolithe NaY.....	69
Figure II.11	Spectre d'absorption infrarouge de l'argile brute.....	71
Figure II.12	Spectre d'absorption infrarouge de l'argile brute et de ses	

	modifications organiques.....	73
Figure II.13	Spectre d'absorption infrarouge de la zeolite NaY	74
Figure II.14	Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute.....	76
Figure II.15	Isotherme d'adsorption de l'azote de la NaY	77
Figure III.1	Analyse des résidus	88
Figure III.2	Représentation de Pareto des effets estimés et comparés par le test de Student	90
Figure III.3	Vérification du modèle après optimisation.....	91
Figure III.4	Effet de la masse sur la rétention de l'uranium	93
Figure III.5	Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de l'uranium par la zéolithe NaY.....	94
Figure III.6	Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de l'uranium par la bentonite et ses modifications organiques.....	96
Figure III.7	Histogramme montrant les rendements de la bentonite non modifiée et des bentonites organiques en fonction du pH.....	98
Figure III.8	Schéma montrant le mécanisme d'échange sur une organobentonite....	99
Figure III.9	Histogramme comparatif des rendements de la zéolithe et de la bentonite ou organobentonites au niveau des trois zones de pH.....	101
Figure III.10	Cinétique de l'adsorption de l'uranium.....	102
Figure III.11	Effet de la concentration	104
Figure III.12	Isotherme de Langmuir	106
Figure III.13	Isotherme de Freundlich	107
Figure III.14	Isotherme de Redlich-Peterson des bentonites organiques	108
Figure III.15	Modèle du pseudo premier ordre.....	112
Figure III.16	Modèle du pseudo second ordre.....	113
Figure III.17	Modèle de diffusion intra particule.....	115
Figure III.18	Effet de la température	118
Figure III.19	détermination graphique des paramètres thermodynamiques.....	118

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Classification des minéraux argileux	22
Tableau I.2	Exemples des codes structuraux	25
Tableau I.3	Exemple de surfactants	32
Tableau II.1	Les réactifs utilisés au cours de ce travail	57
Tableau II.2	Variation du temps de cristallisation et effet des sources de Si et d'Al sur la synthèse de la faujasite Y	57
Tableau II.3	CEC de l'argile de Maghnia et de la zéolithe NaY	58
Tableau II.4	Organisation des chaînes alkyles dans les galeries de la bentonite.....	62
Tableau II.5	Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite brute.....	76
Tableau II.6	Résultats de l'analyse texturale de la NaY.....	78
Tableau II.7	Analyses chimiques par fluorescence X.....	79
Tableau II.8	Résultats de l'analyse par fluorescence X de la NaY.....	79
Tableau III.1	Facteurs influant l'adsorption de l'U (VI) sur la faujasite NaY	85
Tableau III.2	Matrice des effets.....	87
Tableau III.3	Paramètres des isothermes d'adsorption	109
Tableau III.4	Paramètres des modèles cinétiques étudiés	116
Tableau III.5	Paramètres thermodynamiques des matériaux sélectionnés	119

NOMENCLATURE

a_1, a_2 et a_3	Effets respectifs du pH, de la concentration initiale et de la température
C_e	Concentration de solution à l'équilibre
C_m	Concentration moyenne
C_0	Concentration de solution initiale
C_f	Concentration de solution finale
E_a	L'énergie de sorption moyenne
F_0	Variable aléatoire
k'	Constante de l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$)
k	Capacité d'adsorption maximale
k_p	Constante de vitesse de la diffusion intraparticule
K_D	Coefficient de distribution
MS	les carrés moyens
pH_m	pH moyen
q_e	Quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre)
S	Surface spécifique
SS	Somme des carrés
t	Temps (S)
t^*	Coefficients de Student
T	Température
X_1, X_2 et X_3	Variables réduites pH de la concentration et du temps
α	Intervalle de confiance
σ^2	Variance
σ	Ecart type
$\Delta C, \Delta pH, \Delta t$	Pas respectifs de la concentration, du pH et de la température
ΔG	L'enthalpie libre
ΔH^0	l'enthalpie de la réaction
ΔS^0	L'entropie standard

Introduction générale

Introduction

Environnement et développement sont indissociables. En effet, nos modes de consommation et d'exploitation actuels ont des conséquences dévastatrices sur l'environnement : dégradation alarmante des sols, pollution des eaux, changements climatiques, disparition de nombreuses espèces animales et végétales, ...etc.

L'un des objectifs du millénaire pour le développement est la préservation de l'environnement car l'avenir de l'humanité dépend de notre bonne gestion des richesses naturelles et de la protection des écosystèmes.

L'exploitation industrielle de l'uranium, le paradoxe des coûts faibles de l'énergie nucléaire, de la dangerosité (lors d'accidents) et des déchets qu'il génère font que cet élément est toujours un sujet de polémique. L'uranium se trouve à l'état naturel dans un certain nombre de minéraux comme la pechblende et l'uranite ou dans des roches phosphatées et des granites. Sa redistribution dans les sols, les sédiments ou les eaux continentales est en partie liée aux activités anthropogéniques pouvant créer des zones où sa teneur peut excéder les concentrations admissibles de plusieurs ordres de grandeur. Cette anormale surabondance, appelée pollution, peut engendrer des risques sanitaires désastreux sur la faune et la flore et des maladies incurables pour l'Homme (Van Horm, 2006).

De ce fait, des efforts considérables ont été fournis ces dernières années afin de réduire l'impact de la pollution en général, celle produite par les éléments radioactifs en particulier: Les méthodes de rétention conventionnelles telles que la précipitation, l'extraction par solvant, la dialyse par membrane, présentent des problèmes liés à la faisabilité industrielle lorsqu'il s'agit d'effluents à faible concentration (de l'ordre de 100 ppm) et aux coûts élevés les rendant impraticables (Volesky, 1990). L'attention s'est alors focalisée sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants et intéressants du point de vue économique. C'est le cas des cendres volcaniques et surtout des argiles (Konta, 1995; Chuchman, 2006; Haggerty, 1994; houhoune, 2013, 2016). Ainsi l'adsorption de l'uranium a été le sujet de plusieurs investigations sur: la bentonite (Aytas, 2009), la montmorillonite (Brause 2001), la goethite (Missana, 2003), l'akaganeite (Yusan, 2008) et les zéolithes (Houhoune, 2013; Nibou, 2011).

Les minéraux argileux sont de plus en plus convoités pour leur faibles coûts et surtout en raison de leurs propriétés réputées d'adsorption et de rétention de polluants majoritairement cationiques (Chuchman, 2006; Bailey, 1980). En effet, Les matériaux argileux, grâce à leurs surfaces hydrophiles sont d'excellents adsorbants cationiques mais de très mauvais sorbants anioniques. Cependant, ils offrent la possibilité de les modifier et/ou de les fonctionnaliser (Bowman ,2002; Boyd, 1988; Alexandre, 2000; Bergaya, 2006; Bouras, 2001; Lagaly, 2006) par des polycations organiques, rendant ainsi leur surface initialement hydrophile, hydrophobe. L'introduction d'une fonction organique (sel d'alkylammonium en général) au sein des galeries des minéraux argileux permet de développer leur capacités d' adsorption anionique (Alter , 2002; Akcay, 2004) mais aussi la capacité de rétention de polluants organiques (Houari, 2005; Feng, 2003; Bouna,2010; Bouras, 2001). Ainsi les argiles organiquement modifiées sont capables de retenir à la fois des polluants organiques (Koswojo, 2010; Wang, 2008), cationiques et anioniques (Marek, 2010a).

Dans le domaine de l'environnement, des chercheurs se sont intéressés à la rétention des radionucléides et métaux lourds anionique tels que l'iode I⁻, le technétium TcO₄⁻, et le chrome (VI) Cr⁻ (Bors, 2000, Riebe ,2005; Leyva-Ramos ,2008) et cationique comme le strontium, césium et thorium (Cody, 1999; Bors, 2000) sur les **argiles organomodifiées** avec des surfactants organiques. Tout récemment, l'intérêt des argiles organiques s'est porté sur la rétention de l'uranium par les travaux de (Marek, 2010a-2010b; Agnieszka, 2012b; houhoune, 2016) car il faut savoir que l'uranium en solution existe sous forme cationique et anionique selon le milieu (pH) dans lequel il se trouve.

Aussi, un grand nombre d'études a été réalisé sur des **zéolithes** naturelles et synthétiques pour la récupération de l'uranium sous sa forme cationique la plus répandue (UO₂²⁺). La Faujasite NaX, l'érianite et la clinoptilolite (Rodriguez, 2000; Krestou, 2003; Alkyl 1998) ont été étudiées, et les analyses ont montré que ces zéolithes présentent un grand pouvoir de rétention de l'uranium. A cet effet, et vu leur grande stabilité vis à vis des irradiations (Olguin, 1999), leur stabilité thermique ainsi que leur résistance aux acidités élevées (Mignoni, (2007)), les zéolithes se sont octroyées une place et non des moindres dans le *traitement* des effluents radioactifs. En 1986 à Tchernobyl 500.000 tonnes de zéolithes ont été déversées par hélicoptère pour fixer le ¹³⁷Cs. Elles ont été ajoutées à l'alimentation du bétail pour éviter la présence d'ions radioactifs dans le lait et des « cookies » ont été cuits pour les enfants pour aider à réduire l'absorption d'éléments radioactifs.

A Three Miles Island l'eau contaminée a été traitée par des zéolithes. Celles-ci ont également été utilisées dans les accidents de Hanford et d'Oak Ridge ainsi que dans le nettoyage des déchets radioactifs de leurs réservoirs. Tout récemment des zéolithes ont été déposées dans l'eau de mer près de la centrale nucléaire de Fukushima pour adsorber le césium radioactif qui était présent à des niveaux élevés.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la récupération de l'uranium sous ses formes cationiques et anioniques moyennant les diagrammes de spéciation. Pour cela deux gammes de concentration sont considérées: les faibles concentrations (de l'ordre de 10 mg/L) et les fortes concentrations (100 mg/L) et toute la zone de pH balayée.

Dans un premier temps deux types de matériaux sont préparés/synthétisés, caractérisés, puis mis en compétition pour étudier le phénomène de la sorption de l'uranium. Un matériau naturel: l'argile de Maghnia, et un matériau de synthèse : la zéolithe NaY (synthétisée par nos soins). Une planification factorielle des expériences est utilisée pour ce dernier matériau afin de dégager les paramètres ayant une réelle influence sur le processus de l'adsorption de l'uranium (Houhoune , 2013).

Par la suite, des modifications organiques ont été apportées à la bentonite en utilisant un polycation organique (HDTMA-Br) à différentes concentrations. Ces matériaux seront à leur tour testés dans l'adsorption de l'uranium en balayant toute la zone des diagrammes des espèces.

Le premier chapitre de ce mémoire, est consacré au cadre théorique de notre travail. Nous commençons par décrire les risques liés à l'uranium, sa provenance et son devenir dans l'environnement. L'accent est mis sur les différentes espèces uranifères existantes.

Nous enchainons par un aperçu sur les argiles et les zéolithes: propriétés, élaboration, modification par des polycations organiques. En outre, leurs applications dans différents domaines, en particulier celui de l'environnement où les procédés d'échange, d'adsorption, de complexations, et de précipitation sont mis en reliefs.

Dans le deuxième chapitre, qui constitue la partie expérimentale de ce travail, nous présentons les protocoles de synthèse des zéolithes et des argiles ainsi que la méthode de leurs modifications par un polycation organique (HDTMA-Br). Par ailleurs les équipements employés pour la caractérisation des matériaux: diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, analyse thermique et différentielle, spectroscopie infrarouge...etc. sont rapidement passés en

revue. La méthodologie suivie pour l'étude de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux obtenus est également décrite.

Le troisième chapitre est consacré à la planification factorielle des expériences, utilisée pour l'étude de l'adsorption de l'uranium sur l'un des matériaux synthétisé dit faujasite NaY. Les paramètres de sorption choisis sont optimisés dans le domaine de l'étude.

Dans le quatrième chapitre, nous testons les matériaux que nous nous sommes chargés de synthétiser dans le traitement de solutions synthétiques de nitrate d'uranyle. Les paramètres pouvant influencer l'adsorption de l'uranium sur ces matériaux sont étudiés à savoir : la concentration de la solution uranifère, le pH, le temps de contact, le rapport solide/liquide ainsi que la température. Les résultats sont discutés.

Bibliographie du chapitre:

Akcay, M., Akcay, G. The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite. *Journal of Hazardous Materials* (2004) B113, 189–193.

Akyil S., Aslani M.A.A., Aytas S. O. , Distribution of Uranium on zéolite X and investigation of thermodynamic parameters of this system, , *journal of alloys and compounds*, 271/273 (1998) 769-773.

Agnieszka Gajowiak, Agnieszka Gładysz-Płaska, Dariusz Sternik, Stanisław Pikus, Eyup Sabah, Marek Majdan , Sorption of uranyl ions on organosepiolite, *Chemical Engineering Journal* 179 (2012 b) 140– 150.

Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nano-composites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering Research* (2000)28, 1–63.

Alther G.R., Using organo clays to enhance carbon filtration. *Waste Management* , (2002) 22, 507–513.

Aytas S., Yurtlu M., Donat R., Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite; *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 667–674.

Bailey S.W., Brndley G.W., Brow G., (Eds.), *Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society London, (1980) pp. 1–113.

Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. Clay Science- Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam.

Bors J., Dultz S., Riebe B., Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides: I. Adsorption of anionic and cationic fission products, *Appl. Clay Sci.* (2000)16 1–13.

Bouna L. , Rhouta B., Amjoud M., Jada A., Maury F., Daoudi L. and Senocq F. Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan Stevensite. *Applied Clay Science* (2010), 48(3), 527–530.

Bouras O., Houari M., Khalaf H., Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream. *Environmental Technology* (2001) 22, 69–74

Bowman R.S., Roy Li Z., Burt S.J., Johnson T., Johnson T.L., Smith R.L., Burns J.A., (Eds.), *Physical and Chemical Remediation of Contaminated Aquifers*. Kluwer Academic Pulishers, pp. (2002)161–163.

Brause C.J.C. , J.M. Berg, R.A. Matzner, D.E. Morris; Uranium (VI) Sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry; *J. Colloid Interface Sci.* 233 (2001) 38–49.

Boyd, S.A., Mortland, M.M., Chiou, C.T., Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* (1988)52, 652–657.

Churchman GJ, Gates WP, Theng BKG, Yuan G. Clays and clay minerals for pollution control. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. *Handbook of clay science, developments in clay science*. Amsterdam: Elsevier. (2006) p. 625–75,

Cody C.A., S. Kemnetz, Process for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems Using Organoclays. European Patent (1999) EPO765842.

Feng J., X. Hu, P.- L. Yue, H.-Y. Zhu, G.- Q. Lu. A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. *Chemical Engineering Science* (2003), 58, 679–685.

Haggerty, G.M., Bowman, R.S., Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science & Technology* (1994) 28, 452–458.

Houari M. , M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat and H. Khalaf. The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr- and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst. *American Journal of Applied Sciences* (2005), 2(7), 1136–1140.

Houhoune F., Nibou D., Amokrane S., Barkat M. Modelling and adsorption studies of removal uranium(VI) ions on synthesized zeolite NaY, desalination and water treatment, 51 issue 28-30(2013) 1-9.

Houhoune F., Nibou D., Chegrouche S., Menacer S. , Behavior of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species,. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (3) (2016) 3459-3467.

- Konta, J., Clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science* (1995) 10, 275–335.
- Koswojo R., Utomo R.P., Ju Y.H., Ayucitra A., Soetaredjo F.E., Sunarso J., Ismadji S., Acid green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Appl. Clay Science* (2010) 48, 81–86.
- Krestou A, A.Xenidis, D.Panias, Mechanism of aqueous uranium VI uptake by natural zeolitic tuff, *Journal of Mineral Engineering* 16 (2003) 1363-1370
- Lagaly, G., Ogawa, M., Dekany, I., Clay Mineral organic interactions. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science. : Developments ; Clay Science, Vol. 1.* Elsevier, Amsterdam, (2006) 309–377.
- Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Diaz-Flores P.E., Guerrero-Coronado R.M., Mendoza-Barron J., Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2008), Volume 330, Issue 1 Pages 35–41
- Marek M., Pikusa S., Agnieszka G., Agnieszka G. P., Halina Krzyżanowska, Jerzy Złuk, Monika Bujacka; Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite *Applied Surface Science* (2010a) 256 5416–5421.
- Marek M., Pikusa S., Agnieszka G., Dariusz S., Ziębka E., Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide *Journal of Hazardous Materials* (2010b) 184 662–670.
- Mignoni M. L., Petkowicz D. I., Fernandez Machado N.R.C., Pergher S. B. C., Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, Elsevier, *Applied Clay Science* (article in press) (2007)
- Missana T., M.G. Gutierrez, Experimental and modelling study of the uranium (VI) sorption on goethite; *Colloid Interface Sci.* 260 (2003) 291–301.
- Nibou D., Khemaissia S., Amokrane S., Barkat M., Chegrouche S., Mellah A., Removal of UO_2^{2+} onto synthetic NaA zeolite. Characterization, equilibrium and kinetic studies, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 296–305.
- Olguin M.T., Solache-Rios M., Acosta D., Bosh P., Bulbulian S., Uranium sorption in zeolite X: the valence effect, *Microporous and Mesoporous Materials*, 28 (1999) 377-385
- Riebe B., Dultz S., Bunnenberg C., Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals: I. Influence of pretreatment and adsorption temperature, *Appl. Clay Sci.* (2005) 28 (1–4) 9–16.
- Rodriguez I., Iznaga V., Petranovskii, Rodriguez Fuentes G., Mendoza C., Benitez Aguilar A., Exchange and reduction of UO_2^{2+} ions in clinoptilolite; *Journal of Colloidal and Interface Science* 316 (2007) 877-886
- Van Horn J.D., Huang H., Uranium (VI) bio-coordination chemistry from biochemical, solution and protein structural data. *Coord. Chem. Rev.* (2006) 250 (7e8), 765.

Volesky B., Biosorption of heavy metals, CRC Press, Boca Raton, 1990.

Wang L., Wang A., Adsorption properties of Congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 173–180.

Yusan S., Akyil S., Sorption of Uranium (VI) from aqueous solutions by akaganeite; *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 388–395.

Partie I

Partie bibliographique

Chapitre 1

Etat de l'Art

I.1 L'Uranium

L'uranium est un élément à part dans l'histoire de la science et de la société humaine. Il a été découvert en 1789 par Martin Heinrich Klaproth. Mais ce n'est que tardivement que ses propriétés ont été découvertes et son potentiel scientifique et technologique appréhendé. Aujourd'hui encore, l'uranium donne matière à de nombreuses recherches dans de nombreux domaines, particulièrement celui concernant l'utilisation de l'énergie nucléaire, mais il entre également dans de nombreux débats sur le nucléaire présent ou futur (Untereiner, 2008), en bref il fait toujours parler de lui...

L'uranium est un constituant trace (2 – 3 ppm) (Plant, 1999) de la croûte terrestre, plus abondant que l'argent, le mercure ou l'iode par exemple. Il se trouve à l'état naturel dans un certain nombre de minéraux comme la pechblende et l'uranite ou dans des roches phosphatées et des granites. Sa redistribution dans les sols, les sédiments ou les eaux continentales est en partie liée aux activités anthropogéniques pouvant créer des zones où la teneur en uranium peut excéder les concentrations « normales » de plusieurs ordres de grandeur (Paulin, 1997):

- Rejets des activités minières et industrielles en amont du cycle du combustible nucléaire.
- Utilisation de charbon dont la combustion conduit à l'émission d'uranium dans l'atmosphère.
- Utilisation agricole d'engrais phosphatés issus de phosphates naturels riches en ²³⁸U.
- et enfin utilisation militaire d'uranium appauvri.

I.1.1. Toxicité de l'Uranium

En fonction du contexte géochimique, l'uranium peut être transporté et/ou accumulé dans certaines zones en liaison avec ses propriétés physico-chimiques. Associées à ses potentialités de bioaccumulation chez les animaux et végétaux, ses propriétés font que sa présence dans l'environnement peut constituer un risque chronique potentiel pour la biocénose à la fois sur le plan chimique que radiologique (effet des rayonnements ionisants des particules α).

L'uranium ainsi présent dans toutes les composantes de l'environnement, dont les eaux, les organismes vivants, animaux ou végétaux (Bourrelier et Berthelin, 1998) peut causer des problèmes sanitaires et écologiques. Sur l'Homme et l'animal, l'uranium a un effet toxique bien connu. Après contamination, les composés d'uranium solubles atteignent rapidement les organes cibles que sont les reins et les os. Du fait de sa faible radioactivité, l'uranium naturel est considéré plus comme un toxique chimique qu'un toxique radiologique. Cependant, sa demi-vie

dans les os est proche de 10 ans. De ce fait, l'irradiation, même faible, qu'il engendre dans les os n'est pas négligeable en cas de forte contamination.

La voie d'entrée du contaminant fait varier son devenir dans l'organisme. Le passage de l'uranium dans le sang est beaucoup plus efficace par les voies respiratoires ou les blessures que par le tractus digestif (Berard, 1994). Sa solubilité détermine de plus sa distribution dans les tissus. Un composé très soluble sera dispersé facilement dans l'organisme alors qu'un composé peu soluble restera au site d'incorporation et sera éliminé plus facilement. La solubilité conditionne ainsi la toxicité de l'uranium, les formes solubles induisant plutôt une toxicité systémique et les formes insolubles favorisant une toxicité localisée au niveau du lieu de dépôt (Hengé-Napoli, 2001).

L'uranium qui pénètre dans la voie sanguine se complexe aux ligands du plasma que sont les carbonates, les acides organiques ou les protéines comme la transferrine (Carriere, 2006) ; La disparition de l'uranium du fluide sanguin provient de sa filtration au niveau des reins et de sa fixation dans les os.

En effet, les reins constituent l'organe principal d'excrétion de l'uranium. Une fraction du toxique est ainsi accumulée par les cellules tubulaires proximales (Hengé-Napoli, 2001).

Le squelette, lui, représente l'organe de fixation à long terme de l'uranium. Ce dernier remplace le calcium.

Il est donc impératif de lutter contre la toxicité de l'uranium qui peut atteindre de fortes concentrations dans l'environnement lors de pollution. La spéciation de l'uranium est un facteur essentiel pour contrôler sa toxicité. (Carriere, 2004).

I.1.2. La spéciation de l'uranium

La spéciation de l'uranium, c'est à dire les formes chimiques libres, complexées, dissoutes, précipitées, colloïdales ou encore particulières présentes dans le milieu, conditionne sa toxicité et sa mobilisation dans l'environnement. Elle est difficile à prévoir en raison de la multitude de paramètres entrant en compte dans son calcul : le potentiel d'oxydoréduction, le pH, la présence et la concentration de certains complexants (carbonates, phosphates, acides organiques (Untereiner, 2008).

L'uranium peut exister en solution aqueuse sous quatre états d'oxydation différents : de U(III) à U(VI) (Ahrland, 1986. ; Madic et Genet, 2001)

- L'uranium III existe en solution en milieu acide sous forme de cation U^{3+} à un potentiel de -630mV. L'ion U^{3+} est un puissant agent réducteur. Il réduit l'eau H_2O en dihydrogène H_2 . Il est obtenu par réduction de l'uranyle UO_2^{2+} . Les solutions d' U^{3+} sont instables car elles sont rapidement oxydées par l'eau au degré d'oxydation +IV. En milieu alcalin, U^{3+} est hydrolysé en UOH^{2+} et on observe une précipitation de $U(OH)_3$.
- L'uranium IV existe en milieu très acide sous forme de cation U^{4+} . Ces solutions sont stables en condition anaérobie. En présence de dioxygène, U^{4+} est oxydé au degré d'oxydation +VI. L'hydrolyse de U^{4+} a lieu à pH inférieur ou égal à 1. Le produit d'hydrolyse le plus simple est UOH^{3+} . Des espèces polynucléaires se forment aux pH plus élevés.
- L'uranium V n'existe pas sous forme U^{5+} car cet ion est facilement hydrolysable quel que soit le pH. La forme principale de l'uranium à cet état d'oxydation est UO_2^+ qui est extrêmement sensible à la dismutation en $U(IV) + U(VI)$. L'impossibilité d'obtenir des solutions stables d' $U(V)$ rend la connaissance de la chimie de cet état d'oxydation difficile.
- L'uranium VI n'existe pas en solution sous la forme U^{6+} mais sous forme d'oxocation uranyle UO_2^{2+} quel que soit le pH. Le degré d'oxydation VI est le plus étudié et le mieux connu car il est le plus stable. L'hydrolyse de $U(VI)$ donne des espèces mononucléaires comme UO_2OH^+ ou polynucléaires comme $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$. Le taux d'hydrolyse dépend du pH mais également de la concentration en uranium.

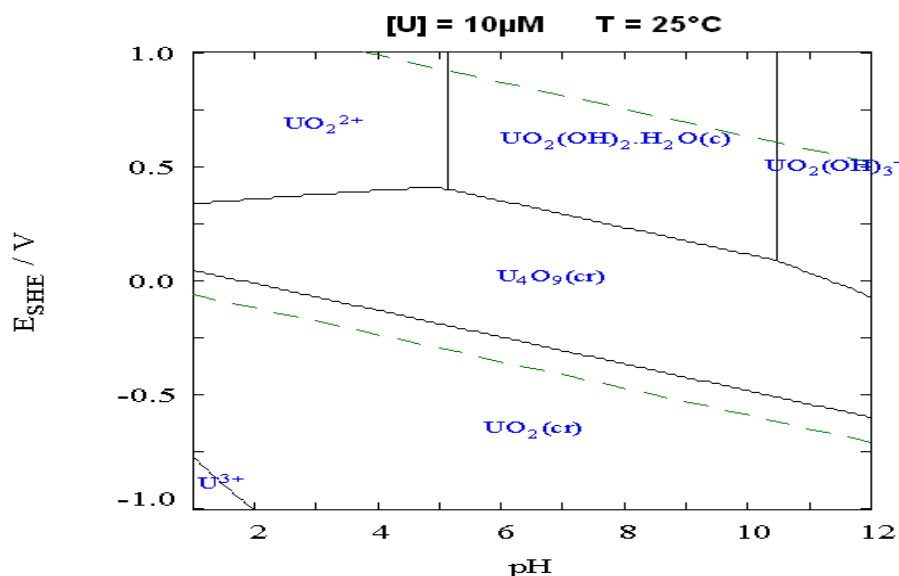


Figure I.1 : Diagramme de Pourbaix de l'uranium à 10µM en solution aqueuse à 25°C. © = cristal, (cr) = cristallin. (Vitorge, 1999).

En solution aqueuse et en condition oxydante, l'uranium est majoritairement à l'état d'oxydation +VI comme le montre le diagramme de Pourbaix présenté en figure I.1.

Dans l'eau pure, L'uranium est sous forme UO_2^{2+} à pH acide à faibles concentrations (≤ 100 nM). Lorsque le pH augmente, des formes hydroxylées apparaissent : UO_2OH^+ , $\text{UO}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ comme le montre la figure I.2. En effet l'uranium VI s'hydrolyse graduellement en espèces positives hydroxo - d'U(VI) puis en espèces négatives d'hydroxo - d'U(VI) au fur et à mesure que l'on avance des zones de pH acides vers les zones de pH basiques.

A plus fortes concentrations, des précipités d'hydroxyle d'uranium, ou schoepite, se forment dans une gamme de pH s'étendant selon la concentration en uranium. Cette gamme est comprise entre pH 6,5 et 7,5 à 200 nM d'uranium et comprise entre pH 4 et 11,5 pour 1mM d'uranium comme présentés dans la figure I.3.

En présence d'ions carbonates, l'ion uranyle forme les complexes suivants: $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ (voir Fig. I.4 a et b) (Krestou, 2004). La présence des carbonates ne limite pas le domaine d'existence de l' UO_2^{2+} mais elle réduit celui des espèces hydroxylées.

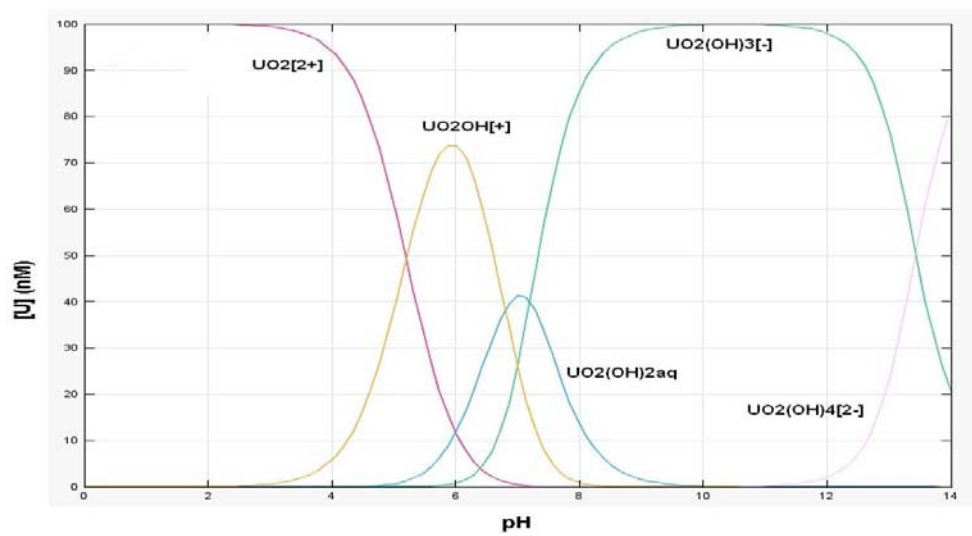


Figure I.2 : Diagramme de spéciation de l'uranium à 100nM dans l'eau pure en fonction du pH.
(Untereiner, 2008)

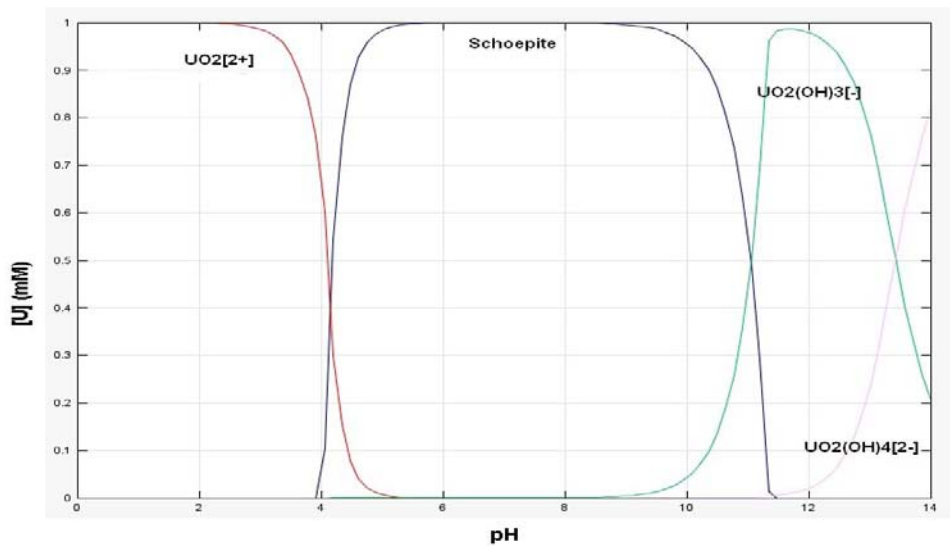
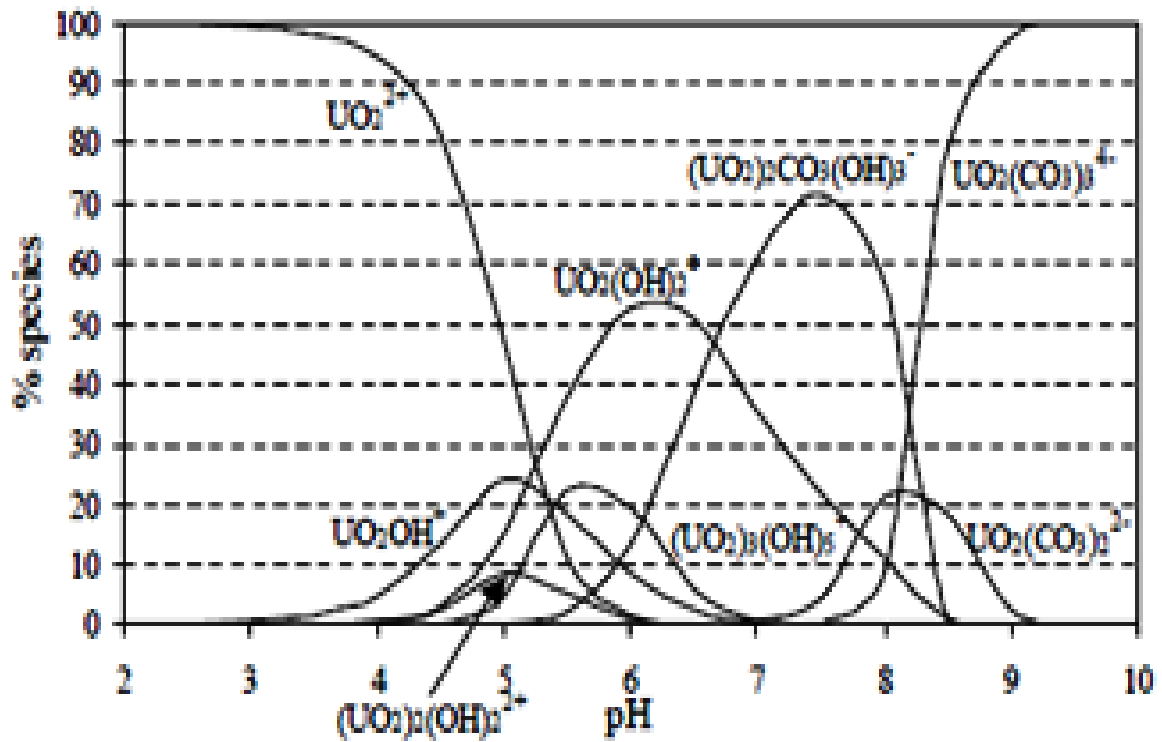


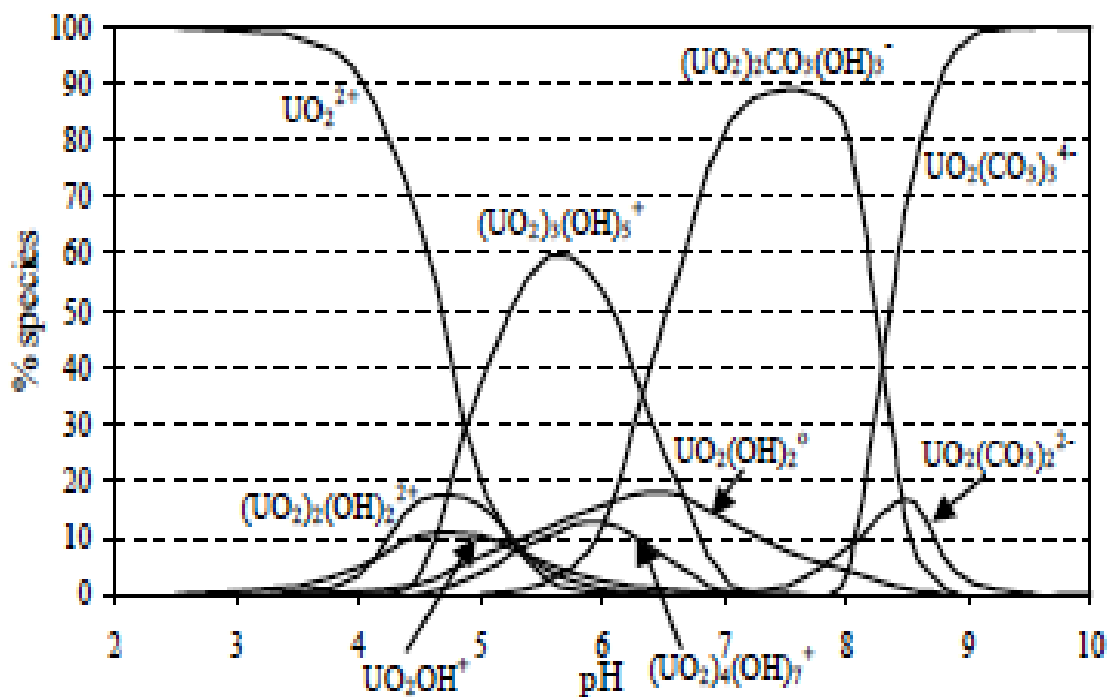
Figure I.3 : Diagramme de spéciation de l'uranium à 1mM dans l'eau pure en fonction du pH.
(Untereiner, 2008)

La force ionique joue également un rôle déterminant dans le domaine d'apparition des espèces. Selon Krestou, pour une force ionique de 0.01M aux pH inférieurs à 3, l'uranium existe exclusivement sous forme UO_2^{2+} . Dans la région de pH 3 à 5 apparaissent graduellement les espèces hydroxo et neutres UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, UO_2OH_2^0 , et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. L'espèce

$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ n'apparaît qu'aux fortes concentrations en uranium (10^{-4} M).



(a)



(b)

Figure I.4 : Diagramme de spéciation de l'U(VI), en fonction du pH. Force ionique = 0.01M [U] égale à (a) E-5M, (b) E-4M, système ouvert (Krestou, 2004).

A pH 5 commencent à apparaître les complexes anioniques $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ qui coexistent avec les espèces hydroxo et neutre jusqu'à des pH supérieurs à 7.5. Le complexe $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ devient majoritaire aux pH compris entre 7 et 8. Aux pH supérieurs à 7, tous les complexes d'uranium se transforment en $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ puis en $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ quelque soit la concentration en uranium. Aux pH supérieurs à 9 l'uranium est totalement sous forme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (Krestou, 2004).

I.2. Les matériaux poreux

I.2.1. Généralités sur les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante ; il en résulte une grande surface par unité de volume.

Les matériaux sont classés en différentes catégories:

en fonction de la taille de leurs pores (Rouquerol, 2013) on distingue les matériaux microporeux qui possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm, les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm et la catégorie intermédiaire est appelée matériau mésoporeux.

On regroupe les matériaux microporeux et mésoporeux dans la famille des matériaux nanoporeux (taille de pores inférieure à 50 nm).

Quatre exemples de matériaux poreux sont représentés sur la figure I.5 : les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOF (Metal Organic Framework) dont la taille et la forme des pores sont contrôlées et n'excède pas le micromètre, les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone dans la catégorie des mésoporeux. Enfin les matériaux macroporeux comme les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées, les aérogels et les xérogels. La distribution de la taille des pores est très large, et la forme des pores très irrégulière.

Enfin, on peut aussi classer les matériaux nanoporeux d'après leur composition chimique.

On distingue deux grandes catégories : les matériaux organiques et les matériaux inorganiques.

Parmi ces derniers, qui constituent le groupe le plus important, on peut citer :

- les matériaux de type oxyde : à base de silice, titane ou zircon
- les charbons actifs et autres matériaux à base de carbone, plus ou moins ordonnés ;

- des composés binaires comme les sulfures, les phosphates, etc. On peut citer notamment le composé $AlPO_4$;
- les aluminosilicates comme les zéolites et les argiles
- les matériaux constitués d'un seul élément tel qu'un métal ou un semi-conducteur (ex : le silicium).

Il y a beaucoup moins d'exemples de matériaux organiques ; on peut citer par exemple, les polymères.

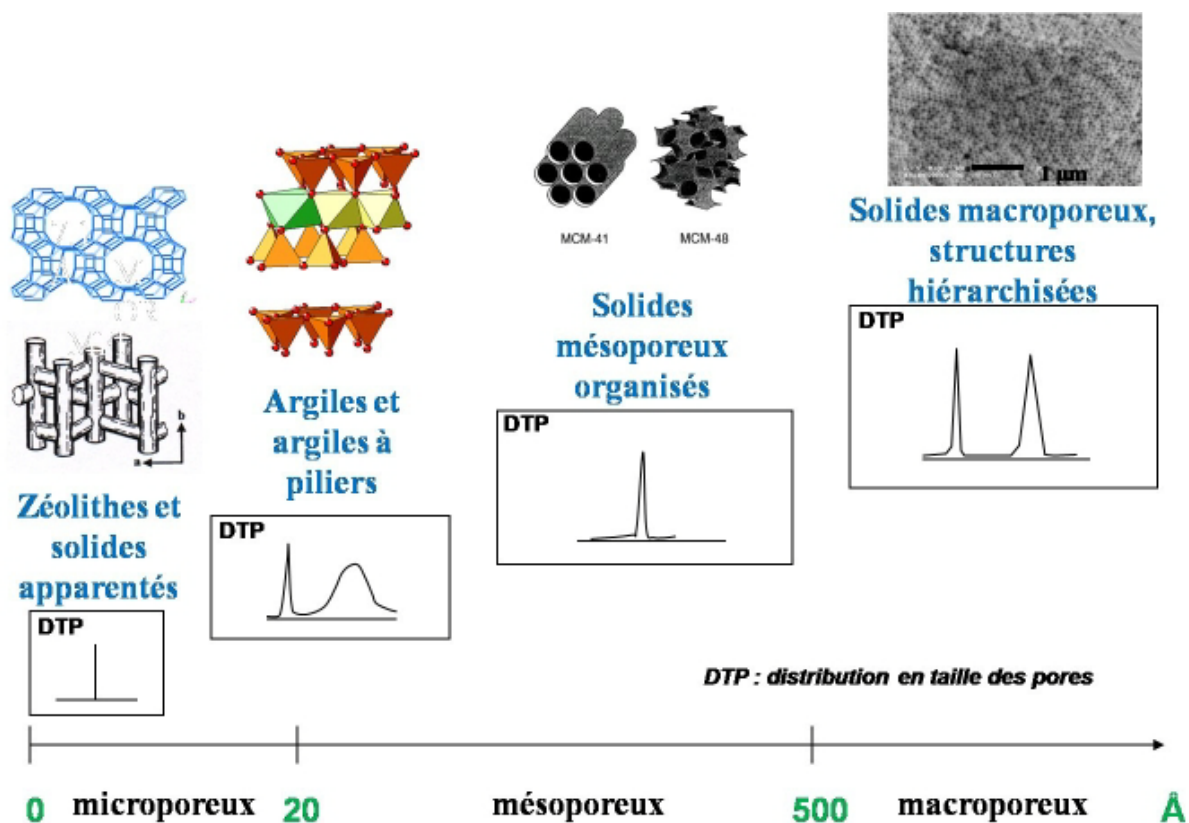


Figure I.5: Classification des matériaux poreux selon IUPAC

Au cours de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux matériaux zéolithiques et argileux. De part leur cristallinité, ces matériaux possèdent des propriétés de sorption particulières et relativement bien caractérisées. Cela leur confère des potentialités intéressantes, notamment en ce qui concerne la sorption d'éléments radioactifs.

II.2.1.1. Les matériaux argileux

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec « argilos » dérivé de « argos » qui veut dire blanc. La formation des argiles est complexe et

perturbée par des phénomènes géologiques naturels; elles sont en conséquence toujours accompagnées d'impuretés. Elles constituent un des matériaux industriels les plus importants. Leurs applications ne cessent de se diversifier notamment dans la construction, la céramique industrielle et artisanale, l'industrie pharmaceutique, la poterie et dans divers autres applications. Elles jouent également un rôle de « viscosifiant » dans les boues de forage des puits pétroliers et sont employées dans la réalisation de barrières étanches pour les déchets ménagers industriels et radioactifs car les problèmes d'écoulement sont fortement limités voire même annulés grâce à leur faible perméabilité.

Les argiles font actuellement l'objet de nombreuses études dans la sorption de radionucléides (Bors, 2000; Riebe, 2005; R. Leyva-Ramos, 2008; Cody, 1999; Bors, 1999; Marek, 2010a-2010b; Agnieszka, 2012) mais aussi pour prendre part dans le stockage et le confinement en profondeur des déchets nucléaires à haute activité et à vie longue (HAVL) (Perronet, 2004; Gautier, 1998). Cet intérêt est justifié par leurs abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent aussi aux argiles des propriétés hydrophiles (Helmy, 1999).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab, 1988).

I.2.1.1.1. Structure cristalline des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllosilicates (terme issu du grec signifiant qui a l'aspect de feuille). Ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couche appelées tétraédrique et octaédrique Voir Figure I.6.

- La couche tétraédrique formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions Si^{4+} et Al^{3+} . où l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé par Si ou Al. (Figure I.7) L'épaisseur de la couche tétraédrique est d'environ $3,4 \text{ \AA}$ (Brigatti, 2006). Chaque tétraèdre est lié aux tétraèdres voisins en partageant trois angles (les atomes d'oxygène) pour former une

figure hexagonale bidimensionnelle infinie. L'association de six tétraèdres engendre une lacune hexagonale.

- La couche octaédrique est constituée par un enchaînement d'octaèdre, chaque octaèdre est constitué au centre d'un cation M entouré de six ligands (O, OH). Les octaèdres sont connectés entre eux en partageant des côtés pour former dans le plan une couche de symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale (Figure I.7) (Brigatti, 2006). La couche octaédrique est considérée être moins épaisse que la couche tétraédrique.

Les cations communs susceptibles d'occuper les centres des tétraèdres sont: Si^{4+} , Al^{3+} et Fe^{3+} . Les cations octaédriques sont souvent Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} , mais d'autres cations, tels que Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} et Ti^{4+} ont aussi été identifiés.

La distance entre feuillets, appelée distance interfoliaire (notée d_{001}) (voir Figure I.6), varie selon le type de phyllosilicate. Elle correspond à la dimension de la maille cristalline dans la direction (001). Elle est fonction du type de cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre, elle vaut environ 9,6 Å (Didier, 1972). La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X, et ce en utilisant

la loi de Bragg:
$$\lambda = 2 d_{001} \sin(\theta) \quad (\text{I.1})$$

Avec : θ : angle de diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

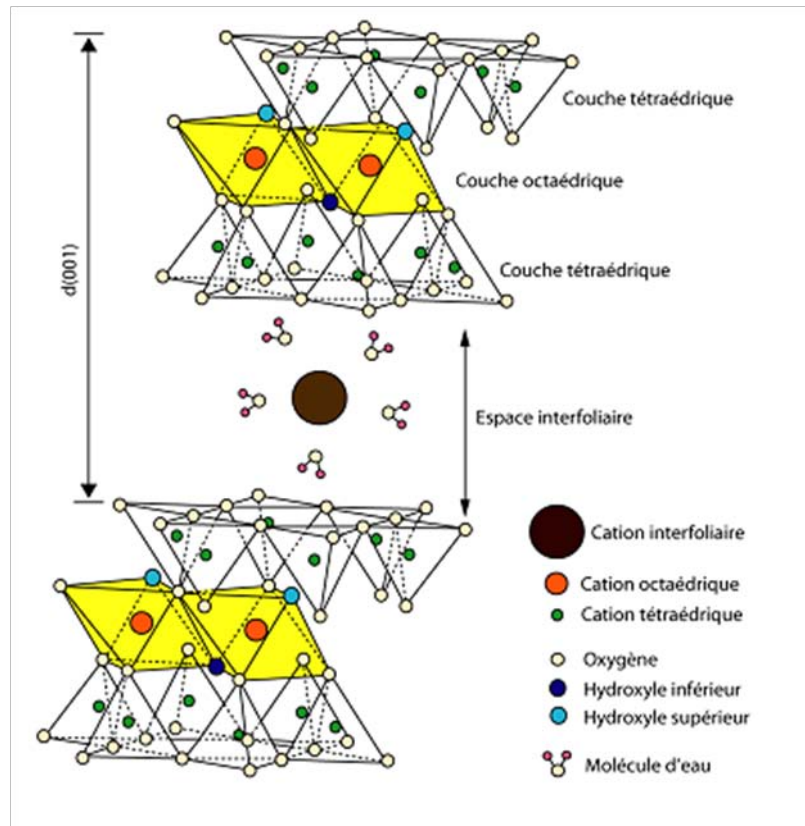


Figure I.6: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite (Gautier, 1998)

Les cations de surface et interfoliaires sont échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans les solutions en contact du phyllosilicate. Cet échange cationique est caractérisé par une capacité d'échange cationique (CEC) qui peut atteindre 85 à 100 m.éq pour 100 g d'argile dans le cas de la montmorillonite (Bouna, 2012).

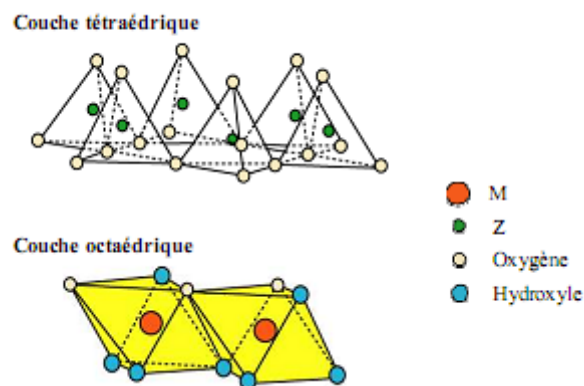


Figure I.7 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres (Gautier, 1998)

I.2.1.1.2. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,....etc.). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, (Grim, 1968) trois grandes classes sont définies

Les minéraux 1/1 à une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T): T-O. L'équidistance caractéristique de cette classe est voisine de 7Å . Les types de minéraux argileux appartenant à cette famille sont: la kaolinite, la dickite et la nacrite qui se différencient par la structure cristalline (Caillère 1998).

Les minéraux 2/1 à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques: T-O-T. La distance basale caractéristique varie de $9,4$ à 15Å selon le contenu de l'espace interfoliaire. Dans cette classe, on trouve à titre d'exemples les smectites, les vermiculites, les illites,...etc.

Les minéraux 2/1/1 (ou TOTO) à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et dont l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14Å . Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites.

Le Tableau I.1 présente une synthèse de deux autres classifications. La première, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966 est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, celle établie par Mering et G. Pedro (Mering, 1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations. Cette classification met bien en évidence que les smectites se répartissent en plusieurs catégories. Les smectites sont dioctaédriques, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'Aluminium. Elles sont trioctaédriques, comme l'hectorite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par des atomes de magnésium.

Le Tableau I.1: Classification des minéraux argileux (Le pluart, 2002)

Charge x du feuillet	Distribution des substitutions	Groupe	Sous-groupe	Nom	Occupation de la couche octaédrique	Localisation des substitutions	Cations compensateurs
x > 0,6	Désordonnée	Mica dur x = 2	-	Margarite	2	Tétraédres	Ca ²⁺ anhydre
				Clintonite	3		
		Mica x = 1	-	Muscovite	2		K ⁺ anhydre
				Phlogopites Biotites	3		
		Vermiculite 0.9 < x < 0.6	-	Vermiculite dioctaédrique	2		Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ hydratés
				Vermiculite trioctaédrique	3		
x > 0,25	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Tétraédres	Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ hydratés
				Hectorite	3	Octaédres	
			Montmorillonite	Montmorillonite	2	Octaédres	
				Beidellite	2	Tétraédres	
				Pyrophyllite	2	aucune substitution	
x = 0	-	Pyrophyllite Talc	-	Talc Minnesotaite	3		aucun

Elles se différencient également par le lieu de leurs substitutions isomorphes. Les atomes de silicium des sites tétraédriques sont remplacés par des atomes d'aluminium dans le cas de la beidellite. Pour l'hectorite et la montmorillonite des atomes de lithium et de magnésium se substituent respectivement au magnésium et à l'aluminium dans les sites octaédriques. Les ions compensateurs des smectites possédant leurs substitutions isomorphes dans la couche octaédrique sont moins fortement liés aux feuillets et plus facilement hydratés. L'effet du déficit de charges est écranté par la couche tétraédrique, ce qui confère à ces smectites des interactions interfoliaires plus faibles. De plus, elles développent une surface spécifique élevée ($800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la montmorillonite et $760 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'hectorite) ce qui les rend facilement dispersables dans un solvant organique après modification organophile (Gherardi, 1998)

I.2.1.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallisés appartenant au groupe des tectosilicates. La présence de systèmes de canaux et de cavités de dimensions moléculaires, et de cations de compensation des charges négatives induites par l'aluminium de la charpente, confèrent aux zéolithes des propriétés remarquables conduisant à de nombreuses applications, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de l'échange cationique.

I.2.1.2.1. Structure et nomenclature des zéolithes

Les zéolithes (en grec pierre qui bout) appartiennent à la classe des aluminosilicates hydratés. Le terme zéolite a été introduit par Cronstedt qui les a découvertes en 1756. Elles appartiennent à la catégorie des solides nanoporeux (taille de pore < 5 nm). La structure cristalline donne aux zéolithes des pores de forme et de taille parfaitement homogènes ce qui a des conséquences importantes sur les propriétés du matériau. Elles sont constituées d'un arrangement de tétraèdres TO₄ (où T désigne un atome de silicium ou d'aluminium) qui sont connectées par leurs sommets (Figure I.8). L'arrangement régulier de tétraèdres crée un réseau de cavités dont la forme et le diamètre varient en fonction de la structure cristalline du matériau. La composition générale d'une zéolithe est:



Où M est le cation de compensation de charges induites par la substitution d'atomes de Si par des atomes d'Al (Breck, (1974).

La plupart des zéolithes, très hydrophiles, contiennent des molécules d'eau adsorbées. Le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (appelé souvent rapport Si/Al) peut varier entre un rapport infini (matériau purement silicé) et 1 (autant d'aluminium que de silicium). La substitution (par rapport à un matériau purement silicé) d'un silicium de degré d'oxydation +IV par un aluminium de degré d'oxydation +III, conduit à l'introduction d'un défaut de charge négatif qui est compensé par l'introduction d'un cation qui ne fait pas partie du réseau cristallin, dit cation extracharpente. La nature de ce cation peut être diverse : le plus courant est le cation sodium, mais on trouve aussi K⁺, Ba²⁺, Ca²⁺. Les matériaux naturels contiennent souvent un mélange de cations. On étend souvent le terme de zéolithe à des matériaux contenant d'autres atomes dans la charpente que les atomes d'aluminium et de silicium.

Ainsi, on retrouve sous le terme de zéolithe des matériaux contenant du phosphore (AlPO), mais aussi du Germanium ou du Gallium.

Une structure zéolithique peut être vue comme un assemblage d'unités de construction secondaires (Secondary Building Unit SBU, en Anglais). Ces SBU, au nombre de 23, sont toujours non chirales et peuvent contenir jusqu'à 16 atomes T. De plus, elles sont choisies en considérant que toute la structure peut être décrite par un seul type de SBU (Figure I.9). Dans certains cas, il est nécessaire de recourir à une combinaison de SBU pour pouvoir décrire un matériau (IZA: International Zeolite Association). Une maille élémentaire contient toujours un nombre entier de ces unités de construction.

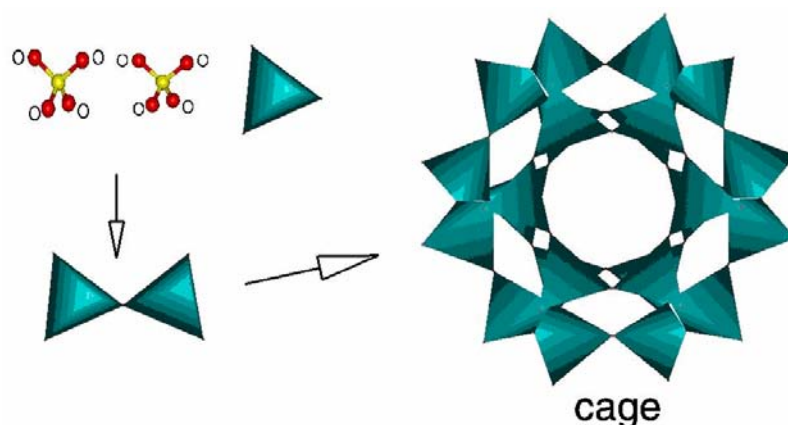


Figure I.8 : Les assemblages d'unités tétraédriques $[TO_4]$ de $[SiO_4]$ et $[AlO_3]$ liées par leurs sommets, formant des structures ouvertes et régulières [Site Web: www.bza.org)

Il convient de préciser ici que ces SBU sont uniquement des unités de construction théoriques et ne doivent pas être considérées comme des espèces qui seraient présentes en solution dans les milieux de synthèse des matériaux zéolithiques, en d'autres termes, elles ne sont pas du tout indicatives du mécanisme de formation.

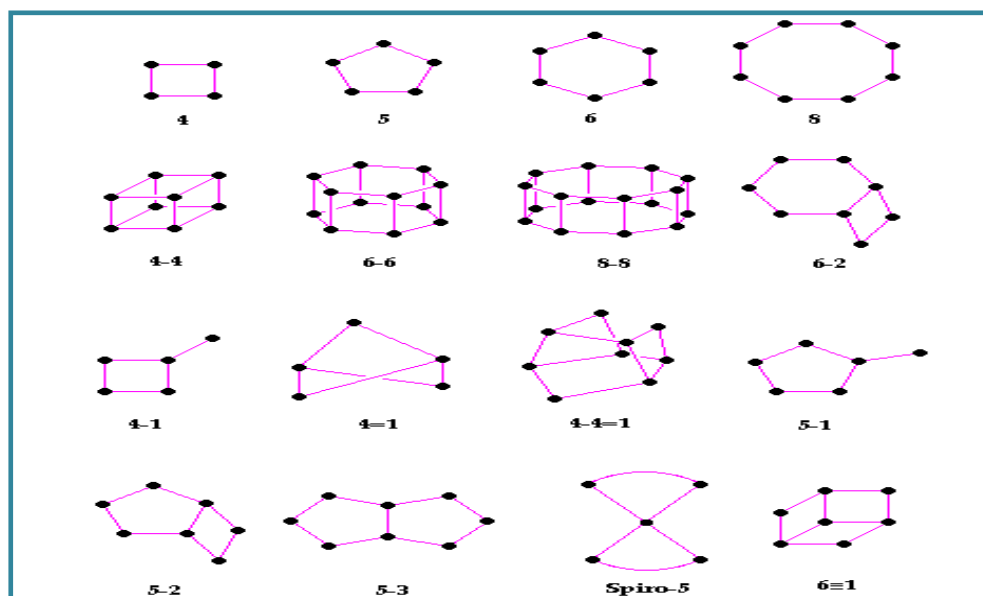


Figure I.9: Unités de construction secondaires (SBU) et leur symbole. Chaque arête correspond à une liaison T-O-T (T = Si, Al, ...) (Kovo, 2011)

A présent, plus d'une centaine de types structuraux zéolithiques sont répertoriés. A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres (LTA, FAU, MFI). Proposé

par la commission Structure de l'IZA. Ces codes sont mnémoniques et font référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique (tableau 1.2).

Par exemple, la zéolithe naturelle Faujasite et ses équivalents synthétiques, les zéolithes X et Y appartiennent au type structural **FAU**. Ces trois zéolithes se différencient par leur rapport Si/Al qui est de 2 pour la Faujasite naturelle, entre 1 et 1,5 pour la zéolithe X et entre 1,5 et 3 pour la zéolithe Y. Actuellement, 194 types structuraux différents sont recensés dans la base de données de l'IZA [Site Web <http://www.iza-structure.org/databases/>].

Le tableau I.2. Exemples des codes structuraux.

<i>Code structural</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Nom complet</i>
FAU	FAU	Faujasite
MFI	ZSM-5	Zeolite soconyMobile -Five
LTA	linde type A	Zeolite a (Linde Type A)
MEL	ZSM-11	Zeolite soconyMobile- Eleven
AFI	AIPO-5	Aluminophosphate-Five
STF	SSZ-35	Standard oil synthetic Zeolite -Thirty-Five

I.2.1.2.2. Structure des pores

La structure du matériau zéolithe ne peut pas être complètement expliquée sans la connaissance de la structure des pores. Les propriétés d'adsorption d'une zéolithe en termes de capacité d'adsorption et de sélectivité dépendent fortement de la taille et de la forme des pores présents dans la charpente de la zéolithe. Les zéolithes peuvent être classées en fonction de la taille de pore qui est défini par le nombre d'atomes T présents dans la charpente où T = Si ou Al. On classe les zéolithes selon leurs micropores, en petits moyens et larges pores. Des exemples de taille de pores sont présentés sur la figure I.10 suivante.

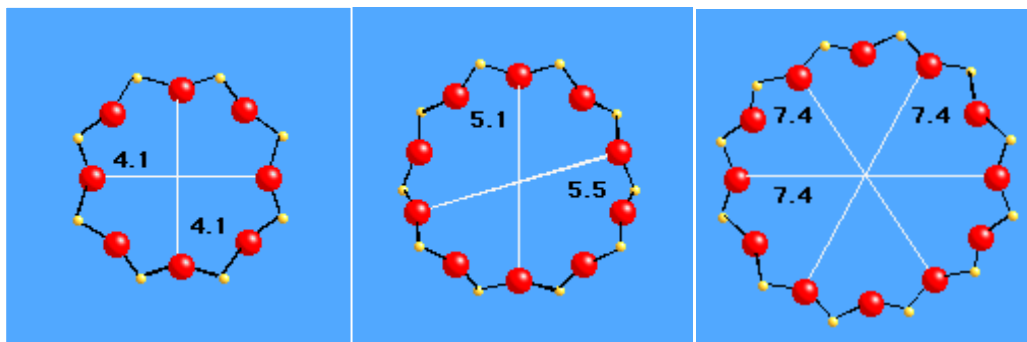


Figure I.10: Exemple de structure des pores des zéolites (Kovo, 2011)

La structure microscopique fait que les zéolithes ont une surface interne extrêmement grande (entre 500 et 1000 m²/g) par rapport à la surface externe. La microporosité est ouverte et la structure permet le transfert de matière entre l'espace intercrystallin et le milieu qui l'entoure. Ce transfert est limité par le diamètre des pores des zéolithes, car seules les molécules qui ont des dimensions inférieures pourront entrer ou sortir du réseau cristallin du solide. Le diamètre de pore se situe entre 2 et 8 Å (Guisnet, (2006)). Notons toutefois que des tamis moléculaires non aluminosilicatés ayant des ouvertures à plus de 12 atomes T (donc plus larges) ont été récemment synthétisés, par exemple :

- gallophosphate ; 20 T ; 0,6 × 1,32 nm;
- aluminophosphate ; 18 T ; 1,27 × 1,27 nm;
- aluminophosphate ; 14 T ; 0,79 × 0,87 nm.

I.2.1.2.3. Applications

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles ainsi que la grande capacité d'échange, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés industriels, en catalyse, dans la separation et le stockage et comme échangeur ioniques. La production mondiale atteint actuellement 4 millions de tonnes par an.

Les zéolithes naturelles ont été de plus en plus substituées par des zéolithes synthétiques. Même si très peu sont utilisées dans les procédés industriels, des milliers de tonnes de zéolithes sont consommées chaque année (Bekkum,(1991)) pour éliminer la dureté de l'eau, comme catalyseurs, comme adsorbants, pour contrôler le pH des sols et comme fertilisant ou pour adsorber l'humidité (Dyer ,(1988)) mais aussi pour l'encapsulation des déchets radioactif comme ce fut le cas en 1986 à Tchernobyl, où 500.000 tonnes de zéolithes ont été déversé par hélicoptère

pour fixer le ^{137}Cs . Elles ont été ajoutées à l'alimentation du bétail pour éviter la présence ions radioactifs dans le lait et des « cookies » ont été cuits pour les enfants pour aider à réduire l'absorption d'éléments radioactifs

A Three Miles Island l'eau contaminée a été traitée par des zéolites. La mordenite, la chabasite, l'érieronite et la clinoptilolite ont également été utilisées dans les accidents de Hanford (Mercer, 1978) et d'Oak Ridge ainsi que dans le nettoyage des déchets radioactifs de leurs réservoirs.

Enfin, et tout récemment des zéolites ont été déposées dans l'eau de mer près de la centrale nucléaire de Fukushima pour adsorber le césium radioactif qui était présent à des niveaux élevés.

I.2.1.2.4. Synthèse des zéolites :

Les zéolites sont généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces silicium et aluminium ainsi qu'un structurant. C'est suivant ce principe observé dans la nature que la première zéolithe artificielle a été synthétisée en laboratoire et breveté par Milton en 1953 (Guisnet,(2006)). Depuis la synthèse n'a cessé d'évoluer afin d'obtenir de nouvelles structures avec de nouvelles propriétés de sélectivité de forme et/ou de taille.

Il existe dans la littérature deux mécanismes qui permettent d'expliquer la formation de zéolites, composés ordonnés et cristallisés à partir d'un hydrogel qui est une phase amorphe. Ces mécanismes sont une suite de processus consécutifs entrant en compétition les uns avec les autres. Cependant ces processus qui dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques tels que le pH, la température, la nature et la concentration des différents réactifs, étant complexes, leur interprétation est sujette encore à de nombreuses controverses.

Le premier mécanisme a été développé par Barrer et al. (Barrer, 1959) en partant de l'idée d'un mécanisme de condensation d'anions polygonal et polyédral. Ensuite Breck et Flanigen (Cundy 2003) ont formulé une nouvelle approche par laquelle un réarrangement des connexions des polyèdres de la phase solide porterait à la formation d'une phase zéolithique. (Kerr 1966) a proposé un mécanisme de croissance des espèces dans la phase liquide. Par la suite, plusieurs approches sophistiquées ont suivies dont la pré-organisation des composites inorganiques-organiques suivie par une nucléation induite par une agrégation et une croissance de monocouches successives (Burkett 1994, 1995 a et b) et un modèle dans lequel la croissance est expliquée par l'agrégation d'unités appelées briques.

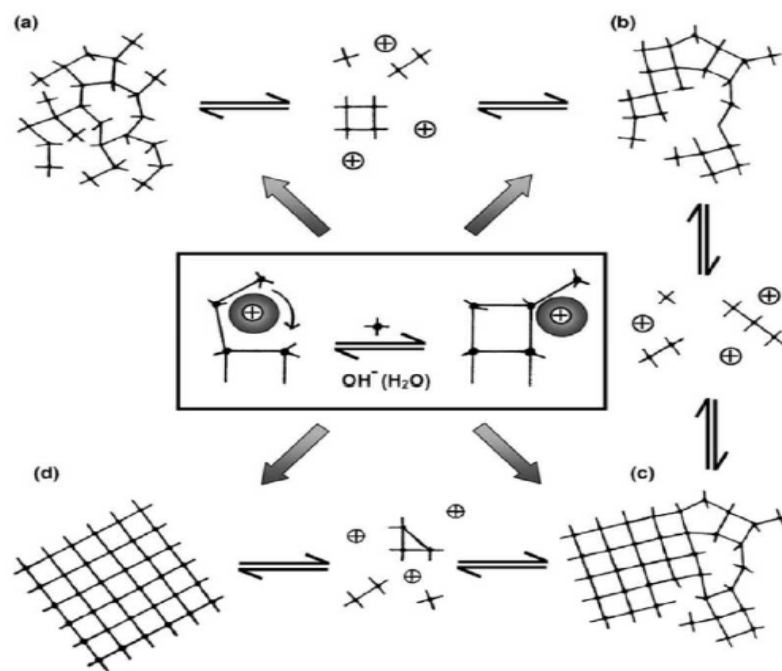


Figure I.11. Mécanisme de la formation des zéolithes (Cundy, 2005).

Les théories les plus récentes proposent un modèle dont la croissance est dirigée par la construction locale d'espèces mobiles plus petites ordonnées par les ions structurants (figure I.11). Cette théorie stipule que la différenciation entre « réarrangement de gel » et « transformation de la phase solide » n'est pas nécessaire (Cundy, 2005).

I.2.1.2.5. Description des zéolithes sélectionnées dans ce travail: La Faujasite Y

I.2.1.2.5.1. Choix de la zéolite NaY:

Le choix des matériaux que nous voulons synthétiser est lié à l'objectif que nous nous sommes fixé à savoir l'adsorption et /ou fixation de l'ion uranyle sur ces zéolithes. A cet effet une recherche bibliographique approfondie nous a permis de nous mettre sur la voie:

Il a été rapporté par Suib et al. (Suib, 1985) que les espèces uranyles étaient seulement retenues (dépôt) à la surface des zéolithes naturelles telle que la scoleicite, la chabasite, la heulandite et la stilbite. Cette conclusion a été attribuée à la taille des ions Uranyle (UO^{2+}) (3,84 Å) qui dépasse relativement les dimensions des pores des zéolithes étudiées.

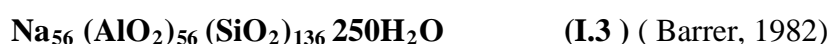
Andreeva et al. (Andreeva, 1982) ont étudié l'adsorption de l'ion uranyle sur des zéolithes riches en silicium (Mordenite et clinoptiolite pour des pH compris entre 2 et 4 et ont démontré que l'ion uranyle a bien pénétré les canaux des zéolithes. Il s'est avéré que ces zéolithes sont à larges pores.

(Olguin et al, 1994) ont démontré que le mécanisme de sorption de l'ion Uranyle sur la Mordenite et la clinoptilolite est un processus d'échange ionique, et que l'ion UO_2^{2+} s'échange avec les cations des zéolites à travers les larges cavités de la zéolite Faujasite Na Y.

En partant de ces constatations, il était évident pour nous de faire le choix de zéolithes à larges pores dont la faujasite Y (7.4 Å) (Barrer, (1959); .Breck, (1974)) fait partie (voir chapitre I.3). De plus les zéolithes ont fait leurs preuves dans le traitement des effluents radioactifs par leur stabilité vis à vis des irradiations et la bonne rétention de l'ion uranyle (Olguin, (1999)).

I.2.1.2.5.2. structure de la zéolithe NaY

La faujasite (code international FAU) est une zéolithe possédant une très bonne stabilité thermique. Sa formule chimique générale est :



Elle est très rare à l'état naturel, mais de nombreuses voies de synthèse ont été développées. Le rapport Si/Al des matériaux obtenus varie entre 1 et 2,7 (de 96 Al/mailles à 50 Al/maille). Les zéolithes ayant des rapports Si/Al entre 1 et 1,5 sont appelées X, les autres sont appelées Y. La faujasite Y occupe une place privilégiée dans les procédés de purification, la transformation des hydrocarbures les réactions d'isomérisation de cracking et d'hydrocracking (Thomas, 2000) cela, grâce aux dimensions de ses pores et cages qui conduisent à la sélectivité dimensionnelle ainsi qu'à la surface interne qui atteint les 600 – 800 m² /g. Elle est également très utilisée dans le stockage des gaz, de produits chimiques et également comme agent d'encapsulation dans l'industrie nucléaire et la récupération des métaux lourds (Frank, 1993).

La faujasite Y est caractérisée par une charpente métallique résultant de l'enchaînement tridimensionnel de groupes tétraédriques SiO_4 et AlO_4^- , chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres liés pour former des cuboctaèdres (Sherzer, 1990). Ces dernières dites cages béta (β) ou cages sodalites (voir fig. I.12) sont reliées par des prismes hexagonaux.

Les ions hydratés et les molécules d'eau présents dans les supercages ont une assez grande liberté de mouvement qui facilite l'échange d'ions, la déshydratation et la sorption réversible.

La maille élémentaire du réseau est de symétrie cubique $a = 24,8 \text{ \AA}$, elle contient 192 tétraèdres constituant 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalites et 8 grandes cavités (Rutven, 1984).

La faujasite Y a une structure cristalline métastable, ce qui rend très complexe son obtention par voie hydrothermale. Un temps de cristallisation trop court ou trop long ne permet ni d'obtenir un bon taux de cristallinité ni une phase Y pure.

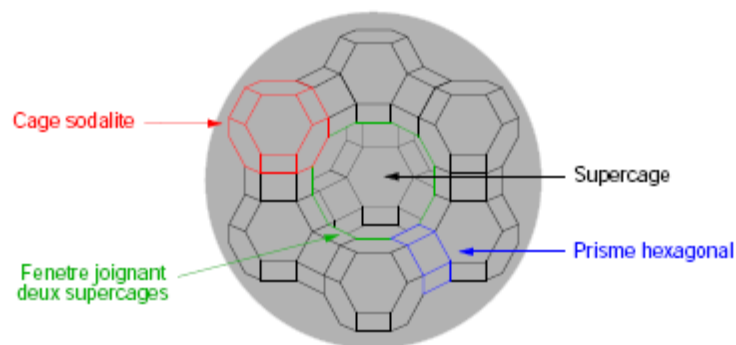


Figure I.12 : Représentation schématique de la charpente de la faujasite. Les cages sodalite, supercages, prismes hexagonaux et fenêtres dodecagonales sont surlignées en couleur.

Selon l'utilisation à laquelle elle est destinée, les chercheurs se sont intéressés à son élaboration en jouant sur les paramètres influant sur sa synthèse. Ainsi la Faujasite Y a été obtenue dans des tailles différentes. En utilisant un structurant Ferchiche et al. (Ferchiche, 2000) ont obtenu des cristaux de faujasite compris entre 210 et 245 μm . En faisant varier la température de cristallisation Shiung Sang et al. (Shiyun, 2006) ont synthétisé une faujasite Y avec des cristaux inférieurs à 4 μm .

I.3. La modification organique :

La modification organique des argiles a fait l'objet de nombreuses études pour la récupération de la matière organique (Phenol (Mortland, 1986), de colorants (Li, 2007), d'hydrocarbure (Boyd 2001)) et de polluants anioniques inorganiques (Cr(VI) (Leyva- Ramos, 2008), I^- (Riebe, 2005)). En effet à l'état naturel ces matériaux, hydrophiles, ont des affinités pour les polluants cationiques. Substituer leurs cations échangeables par des surfactants cationiques leur confèrent de nouvelles fonctionnalités: à savoir un comportement organophile et une affinité pour les polluants anioniques. Ces modifications sont à l'origine de nouveaux matériaux susceptibles d'être utilisés dans différentes applications tels que l'adsorption de polluants organiques (Bouras, 2001) et anioniques (Marek, 2010 a et b) et le développement de nanocomposite polymères (Le Pluart, 2002).

Parmi les méthodes de modification organiques que nous allons présenter, l'échange cationique est la plus couramment mise en œuvre. Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes ont été développées, comme le greffage d'organosilanes (Kornmann, 1998) et l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs (Lagaly, 1999).

I.3.1. Les tensioactifs ou surfactants:

Les surfactants ou tensioactifs sont des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Ce sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarités différentes, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Ils permettent ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une et l'autre (Fig. I.13).

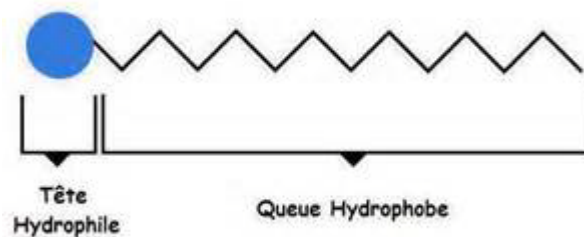


Figure I.13: Structure moléculaire d'un tensioactif

On distingue quatre types de composés tensioactifs, regroupés selon la nature de la partie hydrophile (Figure I.14):

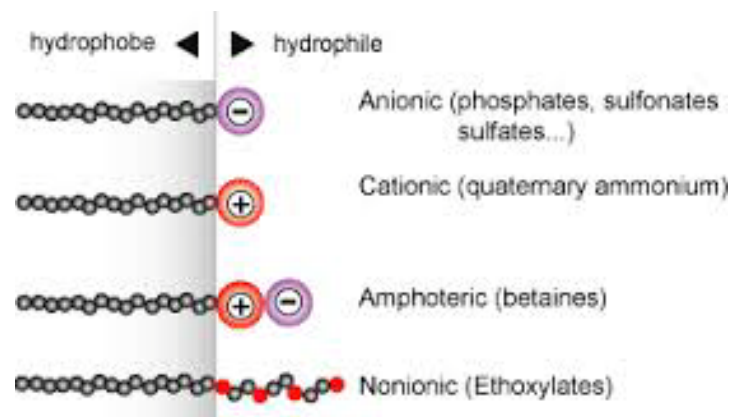


Figure I.14: Différents types de tensioactifs

1. tensioactifs anioniques : leur partie hydrophile est chargée négativement ;
2. tensioactifs cationiques : leur partie hydrophile est chargée positivement ;
3. tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : leur partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle ;
4. tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.

Le tableau I.3 donne un exemple de chaque type de tensioactifs:

Tableau I.3: Exemple de surfactants

classe	Exemple	Formule chimique
cationique	Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA)	C ₁₉ H ₄₂ BrN
	Cetylpyridinium chloride	C ₂₁ H ₃₈ NCl
anionique	Sodium dodecyl sulfate	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na
	Sodium stearate	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COONa
zwiterionique	cocamidopropyl betaine	C ₁₉ H ₃₈ N ₂ O ₃
Non ionique	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol ethoxylate	C ₁₄ H ₂₆ O ₂

I.3.2. Modification des minéraux argileux

La modification des minéraux argileux par l'échange cationique (Lagaly, 1986) est la méthode la plus utilisée grâce à la facilité de sa mise en œuvre, elle consiste à échanger les cations inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile par des cations organiques porteurs de chaînes alkyle. Les cations les plus couramment utilisés sont les ions alkylammoniums, qui, par leur insertion dans les galeries augmentent la distance interfoliaire (Hackett, 1998, Lagaly, 1986).

Ces surfactants possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire de tensioactif s'accroche à la surface de l'argile en laissant la queue organique plus ou moins libre. Cela conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance interlamellaire d_{001} (Figure I.15).

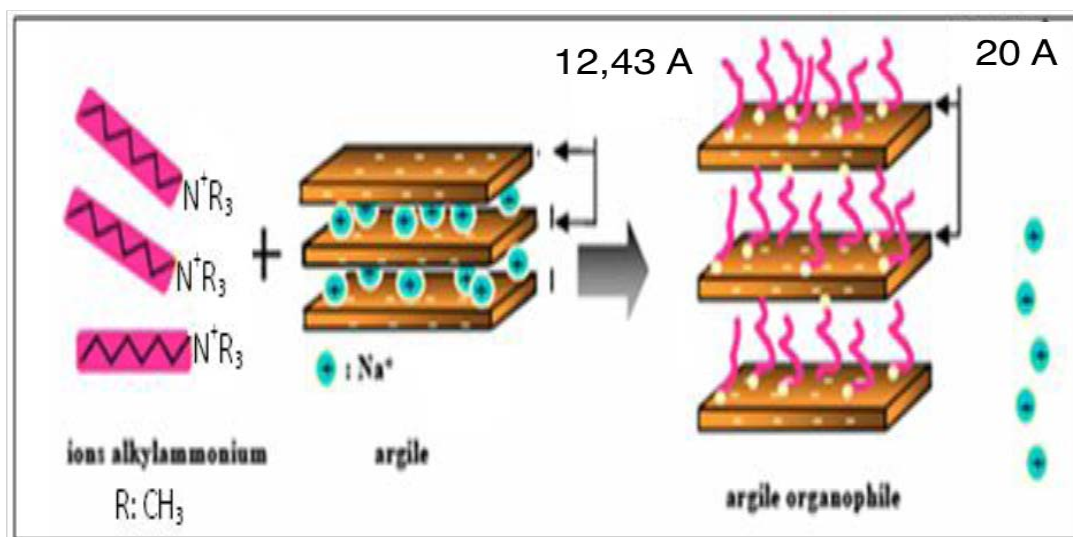


Figure I-15: Principe du traitement organophile de l'argile.

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange. L'augmentation de l'espace interfoliaire, est lié à la longueur de la chaîne carbonée de l'alkylammonium (Hackett, 1998; Lagaly, 1986)

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein de l'espace interfoliaire (Hackett, 1998; Lagaly, 1986), (voir Fig.I.15). Le type d'arrangement obtenu dans ces espaces est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium et de la CEC de l'argile. Dans ce contexte les travaux de Lagay (Lagaly, 1986) ont montré qu'en fonction de la charge, de la géométrie de surface et de la capacité d'échange cationique du feuillet du minéral argileux ainsi que de la longueur de la chaîne carbonée du surfactant cationique, l'intercalation des cations organiques peut être sous forme de monocouche, bicouche ou pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique accompagnée d'expansion de la distance basale (diamètre interfoliaire) (fig.I.16). En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques (Lagaly, 1986). On parle de monocouche interdigitée lorsque les ions adsorbés à la surface d'un feuillet couvrent moins de la moitié de la surface de celui-ci. Dans ce cas, les ions substitués de deux feuillets adjacents se situent dans le même plan et se confondent en une monocouche

organique. Cette structure est caractérisée par une distance interfoliaire d'environ 14 Angströms et est observée pour des ions modifiants dont la chaîne carbonée possède moins de dix groupements méthylène. Lorsque la surface couverte par les ions est supérieure à la moitié de la surface du feuillet, les ions alkylammonium de deux feuillets en vis à vis s'organisent en bicouche. La distance interfoliaire est alors d'environ 16 à 18 Angströms. Cet incrément de 0,4 nm correspond à « l'épaisseur » des groupements méthylène de la chaîne alkyle. Si les ions alkylammonium substitués possèdent de longues chaînes carbonées, pour des raisons d'encombrement stérique, ces chaînes s'organisent dans un arrangement pseudotrimoléculaire. La distance interfoliaire est dans ce cas d'environ 22 Angströms. Enfin, on parle d'arrangement de type paraffinique lorsque la quantité d'ions adsorbés est importante et que l'encombrement stérique (lié à la longueur de la chaîne et à la présence de groupements ou de molécules interagissant avec la surface du feuillet) entraîne un redressement des chaînes carbonées. La distance entre feuillets varie alors selon la longueur de la chaîne carbonée et l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface du feuillet. Cet arrangement est stabilisé par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals. Concernant les arrangements en mono-, bi-, ou tri-couche, les interactions ioniques (entre la tête polaire et la surface du feuillet) et les interactions spécifiques, entre les groupements fonctionnels de la chaîne (groupements polaires, noyaux aromatiques) et la surface du feuillet, sont prépondérantes. Ces différentes conformations dépendent de la structure chimique des ions alkylammonium mais également de leur concentration lors de l'échange cationique par rapport à la CEC de la montmorillonite. Ainsi, Gherardi (Gherardi, 1998) décrit l'organisation d'ions alkylammonium (dont les chaînes carbonées possèdent plus de douze groupements méthylène) dans le cadre d'adsorptions supérieures à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. Elle constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et flocule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets.

En revanche, lorsque la concentration est supérieure à la CEC de la montmorillonite (jusqu'à 1,5 fois la CEC), un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation paraffinique qui donne une structure plus aérée. Les distances interfoliaires augmentent jusqu'à 20 Angströms. Les particules primaires sont composées d'un nombre plus réduit de feuillets (4 à 5). De plus, avec un tel excès d'ions, une deuxième couche vient s'adsorber sur les surfaces extérieures des particules par des liaisons de Van der Waals (Khatib, 1995; Favre 1991; Xie 2001). Cette couche d'ions recombines à leur contre ion peut rendre un caractère hydrophile ou polaire à la surface des particules de montmorillonite et faciliter leur

redispersion dans l'eau.

Enfin, pour des concentrations initiales en ions allant de 1.5 à 2 fois la CEC, la surface externe des agrégats est totalement recouverte par la seconde couche adsorbée et on constate une distribution des distances interfoliaires bimodales, centrée sur deux valeurs : 20 et 35 Angströms. La montmorillonite est alors quasiment délaminiée (3 feuillets par particule). Ce résultat indique une réorganisation partielle des ions au sein des galeries entraînant une structure interstratifiée. Cependant, les points de connexion interparticulaires et interagrégats sont persistants, c'est pourquoi les montmorillonites ainsi modifiées ne se dispersent pas dans l'eau (Gherardi, 1998).

Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly utilisent uniquement des mesures de diffraction des rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans. Vaia *et al.* (Vaia, 1994) ont démontré en mesurant par spectrométrie infra-rouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, que cette hypothèse n'était pas vérifiée. Ils relient la quantité de carbones en conformation gauche à l'état plus ou moins ordonné des chaînes alkyle au sein des galeries. Ainsi, les chaînes alkyles peuvent se trouver dans des états liquide, liquide cristal ou solide en fonction de la densité d'ions modifiants dans les galeries, de leur longueur de chaîne et de la température. Ils précisent que différents états peuvent conduire à des distances interfoliaires identiques, c'est pourquoi selon eux la déduction d'une structure de galeries à partir de la seule mesure de la distance interfoliaire est abusive.

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly dans les années 80. Les travaux de modélisation de Hackett *et al.* (Hackett, 1998) ont montré que les chaînes alkylammonium présentaient dans les galeries une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de matière dans la galerie reste faible. Les chaînes sont alors dans un état de mobilité proche de l'état liquide. L'augmentation de la longueur de chaîne et/ou de la densité de matière dans la galerie augmente le degré d'ordre jusqu'à ce que la distance interfoliaire augmente, afin obtenir une structure plus stable énergétiquement. Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudotrimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans la galerie. Pospisil *et al.* (Pospisil, 2001) ont récemment mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffiniques dans les galeries. Ils calculent également l'énergie nécessaire à l'exfoliation de la montmorillonite en fonction de la structure de la galerie et concluent que les montmorillonites modifiées en grande

quantité par des ions à longue chaîne carbonée peuvent être exfoliées plus facilement.

Même si l'état des chaînes alkyles dans les galeries interfoliaires est toujours sujet à de nombreuses recherches, il est communément admis que l'obtention, après l'échange cationique, d'une montmorillonite possédant une distance interfoliaire élevée et un taux d'ions modifiants important va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée par un polymère.

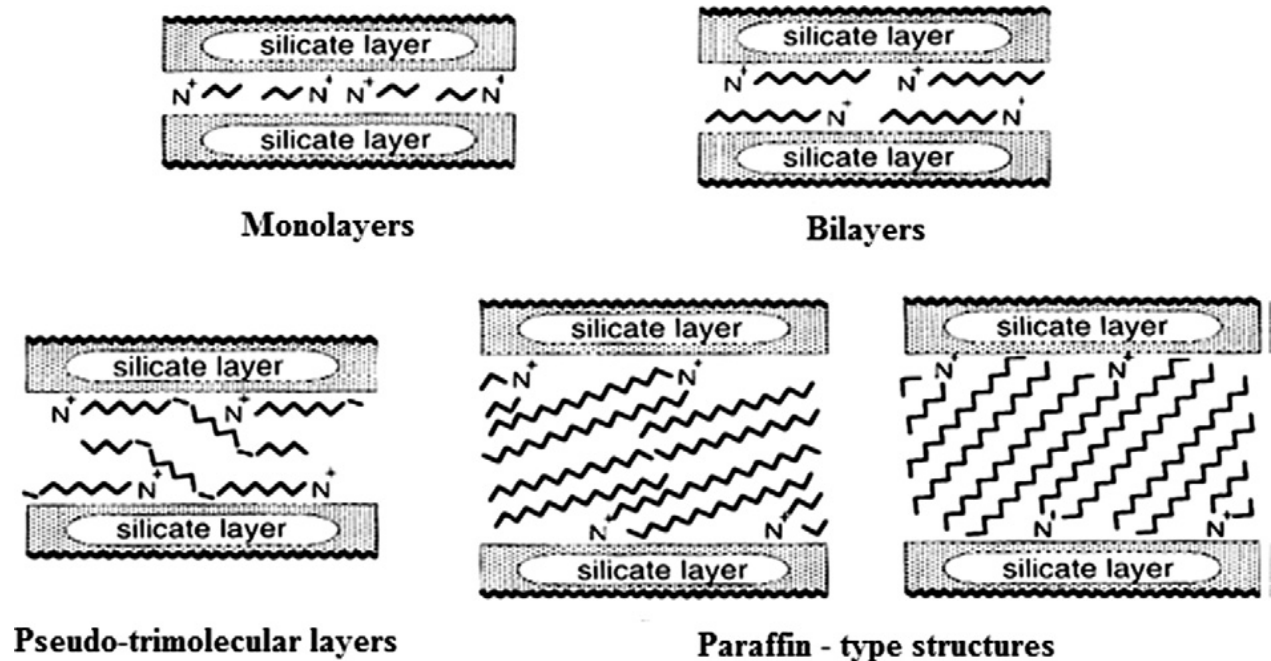


Figure I.16: Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique, d'après Lagaly. (Park, 2010)

Les premières argiles organiques obtenues par intercalation de molécules organiques dans l'espace interfoliaires des minéraux argileux remontent aux années 1920 (Seung Mok, 2012, Merinska ,2002; de Paiva; 2008) juste après l'introduction de la DRX en 1913. En 1939 Giesecking (Giesecking, 1939) suggère l'introduction d'ions ammonium dans l'espace interfoliaire des argiles afin d'étudier le mécanisme d'échange cationique dans les minéraux argileux. S'ensuivent alors d'autres études faisant varier les paramètres, les minéraux et les cations organiques (MacEwan, (1944); Bradley, (1945); Jordan, 1948; Jordan, 1950; Jordan, 1954).

Dans le domaines des polluants organiques Fripiat et al. (Fripiat, 1962) ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines). Ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.

Brindley et Ray (Brindley, 1964) ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C2 à C18) sur certains types de montmorillonites. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17 Å et 30 à 50 Å ont été observées et discutées selon la nature, la position d'intercalation (horizontale ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule. Plus tard, Yariv et Heller (Yariv, 1970) se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites. Les travaux menés par El Dib et al. (El Dib, 1978) sur l'adsorption de certains hydrocarbures hydrosolubles sur deux nouvelles matrices préparées en mélangeant deux argiles brutes (kaolinite et bentonite), ont montré leurs inefficacités, qu'ils ont attribuées aux propriétés hydrophiles de ces matériaux. A partir des années 1980, de nombreuses études (Mortland Max, 1986 ; Stockmeyer, 1991 ; Boyd 2001 ; Sang et Dixon., 2001) sur les interactions entre plusieurs composés organiques ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif, le rapport tensioactif/argile, le pH du milieu, ...etc.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Wibulswas (Wibulswas, 2004) a appliqué la montmorillonite modifiée avec différents sels quaternaires pour la récupération du bleu de méthylène, Li et al. (Li, 2007), Baskaralingam et al. (Baskaralingam, 2006) ont testé des bentonites organiques pour la récupération de différents colorants. Globalement, ils ont tous constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribué au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

D'autres études ont aussi été menées sur les argiles modifiées pour l'élimination de polluants anioniques et oxyanioniques non organiques: (Kaufhold, 2007; Krishna, 2000; Li and Bowman, 2001 ; He, 2010; Peker ,1995; Xu, 1995). Tous ont constaté que non seulement l'intercalation de surfactants cationiques change le caractère hydrophilique des argiles en hydrophobique mais de surcroit augmente la capacité d'adsorption de façon significative.

Ainsi (Beall, 2003; Xi, 2009) sont arrivés à conclure que les organobentonites agissent comme des tamis moléculaires et peuvent ainsi être utilisées dans le traitement des eaux pour l'élimination d'oxyanions et de polluants organiques.

D'autres études ont montré l'applicabilité de tels matériaux dans la récupération d'ions métallique tel que le Chrome (VI) (Atia, 2008; Faghihian and Bowman, 2005; Ghiaci et al., 2004; Haggerty and Bowman, 1994; Huang et al., 2008b; Krishna et al., 2001; Li 2002; Marek et al., 2005; Warchol 2006), les Nitrates et Arsenates (Li and Bowman, (2001)) et le Bore (Karahan et al., (2006)).

(Bors et al (1999) se sont intéressé à la rétention des radionucléides anionique tels que l'iode ^{125}I et le technétium ^{99}Tc et cationique (césium ^{134}Cs et strontium ^{85}Sr) sur des bentonites organomodifiées par l'hexadecylpyridinium. Dans un autre article '(Dultz et Bors (2000)) ont conclut que les argiles modifiées pourraient être introduites dans la technologie de la gestion et de l'aménagement des déchets radioactifs.

Tout récemment, l'intérêt des argiles organique s'est porté sur la rétention de l'uranium par les travaux de (Marek et al. (2010a-2010b) ; Anirudan et al. (2011))

I.4. L'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption. Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de 'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

I. 4.1. Isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développées, en reportant graphiquement les concentrations de la phase solide en fonction de la phase liquide, il est possible de d'écrire l'équilibre des isothermes d'adsorption. Voici quelques modèles couramment employés.

I.4.1.1. Isotherme de Langmuir:

Cette isotherme, déjà décrite au chapitre en termes de pression, est reprise ici en termes de concentration (Chitour 2004).

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{I.4})$$

Si on inverse l'équation (1.4), on obtient :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{I.5})$$

C_e : concentration de solution à l'équilibre

q_{\max} : la quantité adsorbée maximum par unité de masse d'adsorbant

b : un coefficient appelé coefficient Langmuir

I.4.1.2 .Isotherme de Freundlich:

L'isotherme de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante (Chitour, 2004)

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.6})$$

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

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{I.7})$$

Où:

x : masse adsorbée,

C_e : concentration d'équilibre,

m : masse d'adsorbant,

K_f, n : sont des constantes

I.4.1.3. Isotherme de Redlich- Peterson:

C'est un modèle à trois paramètres applicable sur une large gamme de concentration, développé par Redlich-Peterson pour améliorer l'adaptation par l'équation de Langmuir et Freundlich. Ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de

Langmuir pour les faibles concentrations. De plus il s'applique aux surfaces hétérogènes. (Kinniburgh, 1986; Tan 2009; Oubagaranadin, 2007)

Le modèle de Redlich et Peterson est donnée par l'équation suivante:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad \text{Avec } \beta \leq 1 \quad \text{(I.8)}$$

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

k_{RP} , a_{RP} β paramètres de l'équation de Redlich et Peterson avec β paramètre d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1.

$\beta = 1$ l'équation est similaire à l'équation de Langmuir avec ($k_{RP} = k_L q_m$) et ($a_{RP} = k_L$)

$\beta = 0$, similaire à l'équation de Henry.

Lorsque le taux de recouvrement est élevé, l'équation peut être ramené à l'équation de Freundlich où k_{RP} / a_{RP} et $(1-\beta)$ représente respectivement les paramètres k_F et $1/n$ de l'équation de Freundlich.

I.4.2. Cinétique de l'adsorption

Les modèles les plus employés pour décrire la cinétique de l'adsorption sur les matériaux microporeux sont le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du pseudo second ordre. Ces deux modèles supposent que la différence de concentration entre la phase solide q au temps t et à l'équilibre q_e est la force motrice de l'adsorption.

Lorsque l'équation de vitesse est proportionnelle à cette force, la cinétique obéit au modèle du pseudo premier ordre. Si elle est proportionnelle au carré de la force, la cinétique suit le modèle du pseudo second ordre.

I.4.2.1. Le modèle du pseudo premier ordre:

Où le modèle de Lagergren (Lagergren, 1898) : est décrit par l'équation suivante

$$\ln[q_e - q_t] = \ln q_e - \frac{k_1}{2.3} t \quad \text{(I.9)}$$

Avec:

q_e : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre (mg g^{-1})

q_t : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'instant t (mg g^{-1})

k_1 : constante de vitesse d'adsorption (min^{-1})

I.4.2.2. Le modèle du pseudo second ordre :

Le modèle du pseudo second ordre est décrit par l'équation de Ho suivante (Ho, 1997, 2006)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.10})$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse du pseudo second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

I.4.2.3. Le modèle de diffusion intraparticule:

Le modèle de la diffusion intraparticule est également très utilisé pour d'écrire l'adsorption des molécules dans les micropores des matériaux ((Yang (2005); Tan (2008); Hameed (2008)).

Ce modèle suppose que la diffusion à l'intérieur du film est négligeable et que la diffusion intraparticule est l'étape dominante de la diffusion ce qui est vraie pour les solutions idéales. Le modèle intraparticule découle de la seconde loi de Fick, il suppose :

Premièrement : que le coefficient de diffusivité D est constant,

Deuxièmement : que la quantité de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est relativement petite par rapport à la quantité totale de l'adsorbat présent dans la solution,

Troisièmement : que les grains de l'adsorbant sont sphériques de rayon r .

L'expression mathématique de ce modèle est:

$$q_t = K_p t^{1/2} + C_p \quad (\text{I.11})$$

Où: k_p ($\text{mg /g mn}^{1/2}$) est la constante de vitesse de la diffusion intraparticule

Si la diffusion intraparticule est impliquée dans le processus d'adsorption nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine.

I.5. Planification factorielle des expériences. (Goupy, 1999; Oufier, 2006).

Nous présenterons dans ce paragraphe quelques notions théoriques sur les plans d'expériences et les outils statistiques utilisés. Ces notions seront nécessaires pour comprendre la démarche suivie pour l'optimisation des paramètres d'adsorption de l'uranium sur la zéolite NaY. Les données présentées sont principalement issues d'un ouvrage (Goupy, 1999).

Les plans d'expériences servent à optimiser l'organisation d'essais. Il s'agit d'une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé. Parmi les plans d'expériences sont répertoriés les plans « un facteur à la fois », les plans factoriels fractionnaires (ou plans de Plackett et Burman) qui permettent d'étudier beaucoup de facteurs et de détecter les interactions entre eux, les plans sursaturés et les plans factoriels complets qui deviennent trop lourds à partir de 3 facteurs.

Les plans factoriels à deux niveaux noté 2^k (2 étant le niveau +1 et -1 et k le nombre de facteurs, 2^k détermine le nombre d'expériences à effectuer) sont très utiles pour l'étude de nombreux phénomènes. Actuellement on les utilise dans pratiquement tous les domaines, pour connaître le rendement en blé d'une parcelle de terre, le prix de revient d'un produit chimique, ou l'usure d'une pièce automobile par exemple (Goupy, 1999).

La grandeur prix, rendement ou usure dépendra d'un grand nombre de variables.

Sous forme mathématique, on peut écrire que la grandeur d'intérêt y est une fonction de plusieurs variables x_i : $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$

La méthode classique consiste à étudier l'influence de ces paramètres en fixant toutes les variables sauf une, et on mesure la réponse y en donnant des valeurs à la variable non fixée.

La méthode des plans d'expériences fait varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience mais de manière programmé et raisonnée.

Cette méthode offre de nombreux avantages, parmi lesquels :

- Diminution du nombre des essais
- Nombre de facteur étudié très grand
- Détection des interactions entre facteurs
- Détection des optimaux
- Meilleure précision sur les résultats
- Optimisation des résultats
- Modélisation des résultats.

Nous avons tenté d'utiliser cette méthode dans le cas de l'adsorption de l'ion uranyle sur la faujasite NaY.

La grandeur d'intérêt dans notre cas étant le taux d'adsorption en uranium sur la NaY et les variables considérées sont : le pH, La concentration initiale de la solution uranifère C_0 , et la température de réaction.

La méthode générale qui sera suivie pour la mise en place d'un plan d'expériences et l'optimisation de réponses est la suivante :

- définir k facteurs de l'étude et la région expérimentale d'intérêt,
- définir les variables codées,
- définir les réponses,
- postuler un modèle mathématique,
- construire la matrice d'expériences,
- réaliser les expériences,
- calculer les coefficients du modèle pour chaque réponse,
- simplifier le modèle si besoin est,
- valider le modèle,
- optimiser les réponses,
- expérimenter le jeu de conditions proposé,
- valider expérimentalement les conditions optimales

Lorsqu'il y a beaucoup de facteurs, une simplification du modèle est souvent nécessaire car tous les coefficients ne sont pas significatifs. On considère qu'un coefficient n'est pas significatif si sa valeur est plus petite que l'écart-type de ses résidus. La méthode de raffinement courante est de supprimer ces coefficients selon la méthode statistique.

Le raffinement du modèle impose donc d'en déterminer objectivement la qualité globale.

Le modèle complet et les modèles raffinés doivent être jugés selon deux critères :

- la qualité d'ajustement entre la réponse expérimentale et le modèle mathématique,
- la qualité de prédiction du modèle

Différents outils statistiques sont à notre disposition pour appréhender la qualité globale du modèle. Les détails sur la méthodologie seront donnés dans le chapitre III.

Bibliographie du chapitre

Abdelouahab C., Ait amar H., Obretenov T. Z. & Gaid A. Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria, analysis, (1988),16, 292-299.).

Agnieszka Gładysz-Płaska, Marek Majdan, Stanisław Pikus, Dariusz Sternik. Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA .Chemical Engineering Journal 179 (2012) 140– 150

Ahrland S. "Solution Chemistry and Kinetics of Ionic Reactions" in: The Chemistry of the Actinide Elements, Vol. 2, Chapter 21, 2nd edition, Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R., Eds. Chapman and Hall, London, New York. (1986) pp. 1480-1546

Andreeva N.R., B. Cheryavkaya, Uranyl ion sorption by mordenite and cliptonilite Radiokhimiya 24 (1982) 9.

Anirudhan T.S., S. Rijith Synthesis and characterization of carboxyl terminated poly(methacrylic acid) ; grafted chitosan/bentonite composite and its application for the recovery of uranium(VI) from aqueous media journal of Environnemental Radioactivity 106 (2012) 8- 19

Atia, A.A., Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite Applied Clay Science (2008) 41, 73–84.

Barrer R. M., J. W. Baynham, F. W. Bultitude et W. M. Meier, Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues, *Journal of the Chemical Society (1959)*, 195 - 208.

Barrer; Hydrothermal chemistry of zéolites; Academic press (1982).

Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., Adsorption of acid dye onto organobentonite. Journal of Hazardous Materials (2006) 128, 138–144.

Beall, G.W., The use of organo-clays in water treatment. Applied Clay Science (2003)24,11–20.

Bekkum V. H; E.M. Flanigen;P.A. Jacobs ; J.C. Janson *An introduction to zeolite and practice Elsevier (1991)*.

Berard P., Quesne B., Auriol B., Chalabreysse J. Cutaneous contamination after uranyle nitrate skin burn : incident report. *Radiat. Prot. Dosim.* (1994) 53: 269-272.

Bors, J., Dultz, St., Riebe, B., Retention of radionuclides by organophilic bentonite. Engineering Geology (1999)54, 195–206.

Bors J., S. Dultz, B. Riebe, Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides: I. Adsorption of anionic and cationic fission products, Appl. Clay Sci. (2000)16 1–13.

Bouna L., Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse: Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, (2012).

Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H.,. Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the emoval of pentachlorophenol from aqueous stream. Environmental Technology (2001)22, 69–74.

Bourrelier P.H. ,Berthelin J. Contamination des sols par les elements traces: les risques et leurs gestion. Paris : Tec et Doc Lavoisier (1998) 42, 440p.

Boyd S. A., Sheng G., Treppen B. J. , johnston C. T., Mechanisms of the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectites clays, *Environ. Sci. Technol.* (2001), 35, 4227-4234.

Bradley, W.F., Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *Journal of the American Chemical Society* (1945) 67, 975–981.

Breck, Zeolite D. W. *Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, (1974).

Brigatti M.F., E.Galau and B.K.G. Theng, éditeurs F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals, in *Handbook of Clay Science*, Ed Elsevier, (2006), 19- 86.

Brindley G. W. Ray S., Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols, *Amer. Mineral.*, (1964) 49, 106-115.

Burkett S. L., M. E. Davis Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si–ZSM-5: An Investigation by Intermolecular ^1H – ^{29}Si CP MAS NMR., *Journal of Physical Chemistry*, (1994), 98, 4647-4653.

Burkett S. L., M. E. Davis, Mechanisms of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. I. Synthesis of TPA/Si–ZSM-5.” *Chemistry of Materials*, (1995), 7, 920-928.

Burkett S. L., M. E. Davis, Mechanisms of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. II. Hydrophobic Hydration and Structural Specificity *Chemistry of Materials*, (1995), 7, 1453-1463.

Caillère S., Henin S. et Rautureau M.(1982) « Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ».

Carriere M., Avoscan L., Collins R., Carrot F., Khodja H., Ansoborlo E., Gouget B. (2004) Influence of Uranium Speciation on Normal Rat Kidney (NRK-52E) Proximal Cell Cytotoxicity. *Chem. Res. Toxicol.* 17: 446-452

Carriere M., Thiebault C., Milgram M., Avoscan L., Proux O., Gouget B. Citrate Does Not Change Uranium Chemical Speciation in Cell Culture Medium but Increases Its Toxicity and Accumulation in NRK-52E Cells. *Chem. Res. Toxicol.*, (2006) 19 (12), 1637 -1642).

Chitour C. E., physico-chimie des surfaces, office publications universitaires, volume2, Alger, (2004).

Cody C.A., S. Kemnetz, Process for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems Using Organoclay. European Patent EPO765842, (1999)

Cundy C. S., P. A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites : history and development from the earliest days to the present time. *Chemical. Reviews.* (2003), 103, 663-702.

Cundy CS, PA Cox -The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism *Microporous and Mesoporous Materials*, (2005) , 1–78

Didier G., Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard, Lyon :Gonflement cristallin des montmorillonite. Sa prevision. (1972).

- Dultz, S., Bors, J., Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite. *Applied Clay Science* (2000) 16, 15–29.
- Dyer A., “*An introduction to zeolite molecular sieves*”, John Wiley & Sons Ltd., Bath Press, Bath, (1988).
- EL Dib M. A, Moursy A. S. , Badawi M. I. , Role of adsorbents in removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters, *Water Res.*, (1978)12, 1131-1137.
- Faghihian, H., Bowman, R.S., Adsorption chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. *Water Research* (2005), 39, 1099–1104.
- Favre H., Lagaly G., Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Miner.*, (1991), 26, 19-32.
- Ferchiche Samia, M. Valcheva- Traykova, David E. W. Vanghan, J. Warzywoda, Albert Sacco Jr, Elsevier, *Journal of Crystal Growth* 222 (2000) 801
- Fripiat J. J., Servais A. Leonard A., Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962), 617-644.
- Gautier. M. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse Sci et Tech: Université d'Orléans, (1998).
- Gieseking, J.E., The mechanism of cation exchange in the montmorillonitebeidellite-nontronite type of clay minerals. *Soil Science* (1939)47, 1–14.
- Gherardi B., Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse Chimie-physique: Université d'Orléans, (1998), 160
- Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A., Seyedeyn-Azad, F., Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve. *Separation and Purification Technology* (2004)40, 285–295.
- Goupy J., Introduction aux plans d'expériences, Dunod, (2001).
- Grim, R.E. « *Clay Mineralogy*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1968 596 pp, eds., *Clay-Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals* ».
- Guisnet M. et Ramôa Ribeiro F. les zéolithes, un Nanomonde au service de la catalyse. Editions EDP sciences (2006).
- Hackett E., Manias E., Giannelis E.P., Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. *J. Chem. Phys.*, (1998), 108, 17, 7410-7415.
- Haggerty, G.M., Bowman, R.S., Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science & Technology* (1994) 28, 452–458.

Hameed. B.H, A.L.Ahmed, D.K.Mahmoud, Equilibrium modelling and kinetic studies of adsorption of basic dye by a low cost adsorbent: Coconut, Elsevier, Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 65-72.

He, H., Ma, Y., Zhu, J., Yuan, P., Qing, Y., Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration, Applied Clay Science (2010) 48, 67–72.

Helmy A.K., Ferreiro E.A. & De Brusseti S.G. Surface area evaluation of montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Sciences, (1999) 17 : 167-171.

Hengé-Napoli M.H., L'azou B., Bérard P., Cambar J. Toxicité de l'uranium » In: L'uranium, de l'environnement à l'Homme, Chapter 8, Metivier H., IPSN, Eds. EDP Science. (2001) pp 239-260).

Ho Y. S., Wase D. A. J., Forster C. F., Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, Environmental Technology 17(1997) 71-77

Ho Y. S., Ofomaja A. E., Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, Journal of Hazardous Materials B129 (2006) 137-142

Huang, Y., Ma, X., Liang, G., Yan, Y., Wang, S., Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite. Chemical Engineering Journal (2008b) 138, 187–193.

Jordan, J.W., Organophilic bentonites I- swelling in organic liquids. The Journal of Physical and Colloid Chemistry (1948) 53, 294–306.

Jordan, J.W., Hook, B.J., Finlayson, C.M., Organophilic bentonites II. Organic liquid gels. The Journal of Physical and Colloid Chemistry (1950) 54, 1196–1208.

Jordan, J.W., Organophilic bentonites III. Inherent properties. Colloid & Polymer Science (1954) 137, 40–48.

Karahan, S., Yurdakoc, M., Seki, Y., Yurdakoc, K., Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. Journal of Colloid and Interface Science (2006) 293,36–42.

Kaufhold, S., Pohlmann-Lortz, M., Dohrmann, R., Nueesch, R., About the possible upgrade of bentonite with respect to iodide retention capacity. Applied Clay Science (2007)35, 39–46.

Khatib K., Pons C.H., Bottero J.Y., Francois M., Baudin I., Study of the Structure of dimethyldioctadecylammonium-montmorillonite by small angle X-ray scattering. *J. Colloid Interf. Sci.*, (1995) 172, 317-323.

Kinniburgh David G. General Purpose Adsorption Isotherms, Environ Sci.Technol. 20 (1986) 895-904.

Kornmann X., Berglund L.A., Sterte J. and Giannelis E.P., Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester. *Polym. Eng. Sci.*, (1998), 38, 8, 1351-1358.

Kovo A. S. Thèses de Doctorat de l'université de Manchester : Development of zeolites and zeolite membranes from Ahoko Nigerian Kaolin, (2011).

Krestou A., D. Panias, Uranium (VI) speciation diagrams in the $UO_2^{2+}/CO_3^{2-}/H_2O$ system at 25°C The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection (2004) Vol.4, No.2, 1303-0868, , pp. 113-129.

Krishna, B.S., Murthy, D.S.R., Jai Prakash, B.S., Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay. Journal of Colloid and Interface Science (2000) 229, 230–236.

Krishna, B.S., Murthy, D.S.R., Jai Prakash, B.S., Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. Applied Clay Science (2001) 20, 65–71.

Lagaly G., Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, (1986), 22, 43-51.

Lagaly G., Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, (1999), 15, 1-9.

Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. Svenska Vetenskapsakad Handl. (1898) 24, 1–39.

Le Pluart L.; Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon "Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux"; (2002).

Leyva-Ramos R., A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2008, Volume 330, Issue 1 Pages 35–41.

Li, Q., Yue, Q.Y., Su, Y., Gao, B.Y., Fu, L., Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye. Journal of Hazardous Materials (2007) 147, 370–380.

Li, Z., Bowman, R.S., Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. Water Research (2001) 35, 3771–3776.

Li, Z., Alessi, D., Zhang, P., Bowman, R.S., Organo-illite as a low permeability sorbent to retard migration of anionic contaminants. Journal of Environmental Engineering (2002) 128, 583–587.

MacEwan, D.M.C., Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays. Nature (1944) 154, 577–578.

Madic C., Genet M. « Propriétés physiques et chimiques de l'uranium » In: L'uranium, de l'environnement à l'Homme, Chapter 2, Metivier H., IPSN, Eds. EDP Science. (2001) pp 43-81.

Marek Majdan , Stanisław Pikus , Agnieszka Gajowiak , Agnieszka Gładysz-Płaska Halina Krzyżanowska , Jerzy Z'uk , Monika Bujacka a; Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite *Applied Surface Science* (2010a) 256 5416–5421.

Marek Majdan, Stanisław Pikusa, Agnieszka Gajowiaka, Dariusz Sternika, Emil Ziębab Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide *Journal of Hazardous Materials* (2010b) 184 662–670.

Mercer, B. W., Jr., and L. L. Ames, Jr. 1978. Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. In *Nat. Zeolites: Occurrence, Prop. Use, Sel. Pap. Zeolite 76, Int. Con.* 1976:451.

Mering J., Pedro J., Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. *Bulletin du groupe français des argiles*, (1969), 21, 1, 1-30.

Merinska, D., Malac, Z., Pospisil, M., Weiss, Z., Chmielova, M., Capkova, P., Simonik, J., Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates. *Composite Interfaces* (2002) 9, 529–540.

Mortland Max M., Shaobai S., Boyd S. A., Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols, *Clays Clay Miner.*, (1986), 34, 581-585.

Olguin M.T, M.Solache-Rios, D.Acosta, P. Bosh, S. Bulbulian, Uranium sorption in zeolite X: the valence effect, *Microporous and Mesoporous Materials*, 28 (1999) 377-385.

Oubagaranadin John U. K., Z. V. P. Murthy and P. S. Rao 'Applicability of Threeparameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon' *Indian Chemical Engineer* 49 (2007) 196-204.

Oufer L., Cours Post Graduation, USTHB, 2005/2006.

de Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Diaz, F.R., Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* (2008) 42, 8–24.

Plant J.A., Simpson P. R., Smith B., Windley B. F. Uranium ore deposits - products of the radioactive earth. *Reviews in Mineralogy* (1999) 255-319.

Park Yuri, Godwin A. Ayoko, Ray L. Frost Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media *Journal of colloid interface science* (2010) 354(292-354).

Paulin R (1997). Radionucléides naturels.in: Toxiques Nucléaires, P. Galle, 2^{ième} édition, Masson, pp. 3-22.

Peker, S., Yaper, S., Besun, N., Adsorption behavior of a cationic surfactant on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1995) 104, 249–257.

Perronet Murielle, Thèse de doctorat de l' institut polytechnique de Lorraine : Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux (2004).

- Pospisil M., Capcova P., Weiss Z., Malac Z., Simonik J., Intercalation of octadecylamine into montmorillonite: molecular simulations and XRD analysis. *J Colloid Interf. Sci.*, (2001), 245, 126-132.
- Riebe B., S. Dultz, C. Bunnenberg, Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals: I. Influence of pretreatment and adsorption temperature, *Appl. Clay Sc.* (2005) 28 (1-4) 9-16.
- Rouquerol J.; Rouquerol F.; Liewellyn P. ; Maurin G.; K. Sing; «Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Applications »; Academic press; (2013) ISBN 978-0-08097035-6.
- Rhutven D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley and Sons (1984)
- Sang M. K. ; Dixon J. B., Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene, *Appl. Clay Sci.*, (2001) 18, 111-122.
- Seung Mok Lee a, Diwakar Tiwari ; Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: Applied Clay Science 59-60 ;84-102 An overview 2012.
- Shiyun Sang, Zhongmin Liu, Pen Tian, Ziyu Liu, Lihong Qu, Yangyang Zhang, Synthesis of small crystals zeolite NaY, Elsevier, *Materials Letters* 60 (2006) 1131-1133.
- Scherzer J. ,“Octane Enhancing Zeolites FCC Catalyst“ . *Catal. Rev. Sci. Eng.* Copyright by Marcel Dekker INC (1990).
- Stockmeyer M. R., Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites, *Appl. Clay Sci.*, (1991), 6, 39-57.
- Suib S.L, K.A. Carrado, Zeolite photochemistry: energy transfer between rare earth and actinide ions in zeolites; *Inorganic chemistry* 24 (1985) 200.
- Tan I.A.W., A.L.Ahmed, B.H.Hameed, Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell, Elsevier, *Journal of Desalination* 225 (2008) 13-28.
- Thomas F., Degnan Jr. Applications of zeolites in petroleum refining, (*Topics in catalysis*) 13 (2000) 349- 356.
- Untereiner G., thèse de Doctorat de l'institut des Sciences et Industries du vivant et de l'Environnement, Etude de l'impact de bactéries environnementales sur la spéciation de l'uranium en vue de processus de bioremédiation, (2008).
- Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chem. Mater.*, (1994), 6, 1017-1022.
- Vitorge P. (1999) Chimie des actinides, *Techniques de l'ingénieur*, Article B3520 (juillet 1999) et formulaire (octobre 1999).

Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., Preparation, chracterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science* (2009) 48, 92–96.

Xie W, Gao Z., Liu K., Pan W.P., Vaia R., Hunter D., Singh A., Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochim. Acta*, (2001), 367-368, 339-350.

Xu, S., Boyd, S.A., Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding. *Environmental Science & Technology* (1995) 29, 312–320.

Warchol, J., Misaelides, P., Petrus, R., Zamboulis, D., Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *Journal of Hazardous Materials* (2006)137, 1410–1416.

Wibulswas, R., Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology* (2004) 39, 3–12.

Yang X., B. Al-Duri, Kinetic modelling of liquid phase adsorption of reactive dyes on activated carbon, Elsevier, *Colloid and interface science* 287 (2005) 25-34.

Yariv S., Heller L., Sorption of hexylamine by montmorillonite, *Isr. J. Chem.*, (1970) 8, 935-945.

Partie II

Résultats et discussions

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation des matériaux

Ce chapitre est consacré d'une part, aux procédures expérimentales de synthèse des adsorbants de départ (zéolite NaY et argile Bt) et de la modification de l'argile préparée par un tensioactif (HDTMA-Br). D'autre part, sont présentées les techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées. les propriétés structurales et texturales de tous les matériaux sont examinées.

II.1. Préparation des adsorbants

II.1.1 Purification de l'argile

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia, fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux).

Une masse de 120 g d'agrégats de sols préalablement débarrassée des débris grossiers, tels que cailloux par simple tris, est introduite dans un récipient de 5L. Une quantité de 1.5 L d'eau déionisée est ajoutée à l'échantillon d'agrégats de sols, La suspension est homogénéisée en agitant le récipient bien fermé durant 3h. La suspension correspondant à la bentonite de fraction 2µm est recueillie à la surface tandis que les particules plus lourdes sédimentent plus vite au fond du récipient.

La suspension d'argile obtenue est introduite dans des cristallisoirs, puis séchée à l'étuve à 70°C pendant 3 jours. L'argile est ensuite broyée dans un mortier en porcelaine, puis passée à travers un tamis de diamètre de maille 50 µm et enfin conservée à température ambiante dans des bocaux en verre fermés. L'échantillon ainsi obtenu est nommé Bt.

II.1.1.2. Elaboration des Bentonites organiques:

Cette opération vise à adsorber sur les surfaces des particules argileuses et/ou à intercaler par échange cationique au sein de leurs espaces interfoliaires des cations de surfactants.

La substitution est réalisée en milieu aqueux car le gonflement de la bentonite facilite l'insertion des ions alkylamines au sein des galeries interfoliaires. Ces surfactants rendent l'argile organophile, c'est-à-dire qu'elle dénotera d'une plus grande affinité pour les molécules organiques et les polluants anioniques. En outre, comme ces cations sont beaucoup plus gros que les ions alcalins initialement présents, ils occupent plus d'espace et vont écarter les feuillets de l'argile.

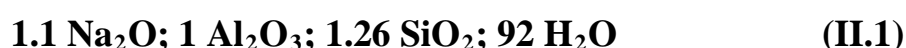
Les complexes organo-argileux sont obtenus en dispersant 3 g d'argile (Bt) dans 100 ml de solution de tensioactif cationique HDTMABr sous forte agitation pendant 4 h à 60°C, puis laissés toute une nuit avant d'être centrifugés. Les solutions de HDTMABr préparées sont équivalentes à 0.30; 0.75; 1.00 ; 1.20 et 1.50 fois la CEC de la bentonite.

Ensuite, chaque mélange issu de cette opération est centrifugé pendant 30 min et lavé plusieurs fois à l'eau déionisée en vue de l'élimination de l'excès de surfactant (test AgNO_3 négatif * (Rawajfih, (2006)). Le culot obtenu est séché à l'étuve à 60°C pendant 2 jours. Il est désigné en fonction de la quantité du surfactant utilisée exprimée en CEC. Les différents échantillons sont désignés: Bt 0.3; Bt 0.75; Bt 1 ; Bt 1.2 et Bt 1.5.

II.1.2. Synthèse de la Faujasite NaY

D'une manière générale, les zéolithes s'obtiennent par synthèse hydrothermale entre 80 et 200 °C environ. Ces synthèses sont effectuées dans des autoclaves en acier inoxydable équipés d'une chemise en Téflon. Le volume des autoclaves que nous avons utilisés sont de 50 et 100 ml, le volume utile correspond aux deux tiers du volume total. La figure II.1 montre les différentes étapes de la synthèse des zéolithes.

Le matériau solide NaY est synthétisé par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant de la Silice, de l'Aluminium et du sodium en utilisant un Template (tetrapropylammonium bromide). L'effet du temps de cristallisation et des sources des réactifs de silicium et d'aluminium sont étudiés. La zéolite NaY est obtenue en suivant le protocole suscitée avec temps de murissage de 24h. La stœchiométrie du gel de départ est la suivante:



* Le Nitrate d'argent forme avec les bromures contenus dans les surfactants un précipité blanc.

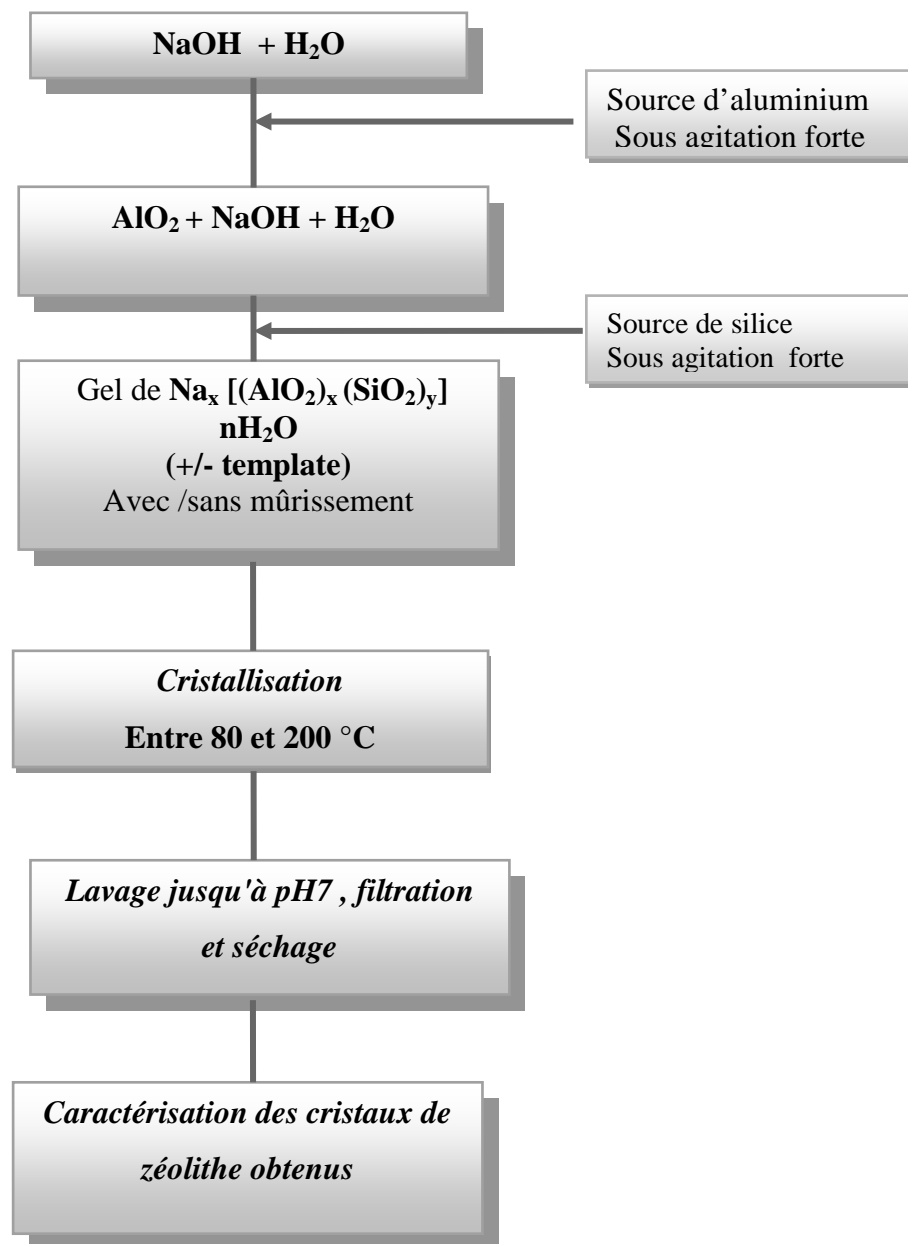


Figure II.1 : Description de la procédure d'élaboration des zéolithes

Tableau II.1 : Les réactifs utilisés au cours de ce travail

source	Réactif	pureté	Fournisseur
silicium	Ludox AS 40	40 %	Merck
	Aérosil 200	99 %	-
aluminium	Aluminium en lamelles	99 %	Merck
	Catapal B	69 %	Merck
Cations alcalins	Hydroxyde de Sodium	98 %	Prolabo
Template	tetrapropylammonium bromide	98 %	Prolabo
Tensioactif	Hexadécyl trimetyl ammonium bromide C19 H42 BrN	96%	Fluka

La faujasite NaY est obtenue de deux manières (voir tableau II.2):

- en utilisant le Ludox AS40 comme source de Silicium la catapal B comme source d'Aluminium avec ajout de template et un temps de cristallisation de 24 h à 100 °C
- en augmentant le temps de cristallisation à 72 h en utilisant le Ludox AS40 comme source de Silicium et l'Aluminium en lamelles comme source d'Aluminium, à une température de 100 °C.

Tableau II.2 Variation du temps de cristallisation et effet des sources de Silicium, d'Aluminium et de template sur la synthèse de la faujasite Y :

Réactif à base de Silicium	Réactif à base d'aluminium	Température (°C)	Template	Temps de chauffage (h)	Résultats DRX
Aérosil 200	Al en lamelles	100	Sans	24; 48; et 72	amorphe
Aérosil 200	Catapal B	100	Avec / sans	24;48 et 72	amorphe
Ludox	Catapal B	100	sans	24	amorphe
Ludox	Catapal B	100	avec	24	<i>Zéolithe NaY</i>
Ludox	Al en lamelles	100	sans	72	<i>Zéolithe NaY</i>

II. 2.Caractérisation des matériaux:

II.2.1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations saturants qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes de matériau. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents gramme pour 100 grammes de matériau (meqg /100g). Différentes méthodes de mesure de la CEC ont été proposées, elles consistent toutes à introduire le matériau dans une solution contenant un excès de cations, puis faire une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre le matériau et la solution. La méthode la plus couramment utilisée est celle de la classification du Laboratoire Agronomique de Normandie (LANO) et décrite sous la norme AFNOR NFX 31-130 (1999) qui utilise le chlorure de cobalthexamine $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ (Thomas, 1999). La non-disponibilité de ce réactif, nous a poussés à adopter des méthodes classiques par échange ionique qui consiste à utiliser une solution de HCl. Nos résultats sont comparés à ceux obtenus par un précédent travail de thèse qui a utilisé la méthode à l'acétate d'ammonium (Crine, 1993) pour un même lot de bentonite.

La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 meq/100g. Dans le cas de la laponite, elle vaut 50 à 55 meq / 100 g (Brahimi, 1992; Gherardi, 1998).

Dans le cas des zéolithes la capacité d'échange cationique varie de 2.29 à 5.3 meq/g pour la mordenite (Mumpton, 1999) et à 7 meq/g pour une zéolithe A anhydre (Dyhr, 1999).

Le tableau II.3 donne les CEC de l'argile de Maghnia et de la zeolite NaY synthétisée par nos soins.

Tableau II.3: CEC de l'argile de Maghnia et de la zéolithe NaY

Methode	CEC de l'argile de Maghnia (méqg/100g)	CEC Zéolithe NaY (méqg/g)
Déplacement de cations par H^+	101	3
Méthode à l'acétate d'ammonium	104	-

II.2.2. Diffraction des rayons X:

La diffraction des rayons X permet d'identifier la structure des poudres (Van Hoff, 1991) et de déterminer le degré de cristallinité et par conséquent détecter l'éventuelle présence des impuretés cristallisées. Cette méthode de caractérisation des substances solides reste jusqu'à présent la plus utilisée et la plus précise. Elle est basée sur le fait que chaque solide cristallin possède son propre spectre de diffraction. Il s'agit donc de comparer le spectre de diffraction des rayons X expérimental à celui de la base de données, si tous les pics observés se retrouvent à la même intensité (nm), la structure du matériau étudié est similaire à celle de référence.

Le principe de l'identification des matériaux sur DRX repose sur la loi de Bragg : lorsqu'un faisceau de rayons x monochromatique tombe sur un cristal, il donne naissance à un faisceau réfléchi, de même longueur d'onde que le rayonnement incident. La direction des rayons réfléchis est donnée par la loi de Bragg: $2 d \sin(\theta) = n \lambda$ (Dupeux, 2004)

Avec :

d : distance inter réticulaire entre deux plans d'une même famille.

θ : angle de diffraction

n : nombre entier appelé ordre de réflexion

λ : longueur d'onde d'incidence.

Les analyses ont été effectuées sur une DRX de type BRUKER AXS D8 Advance.

Les différentes phases obtenues ont été identifiées par diffraction des rayons X sur poudre en mode Debye-Scherrer, l'échantillon étant placé dans un tube de Lindemann de 0,3 mm de diamètre. Les enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre Stoe STADI-P utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Ce dernier est équipé d'un détecteur linéaire court (PSD : Position Sensitive Detector, entre 5° et 70° en 2θ , pour la bentonite ; entre 1° et 10° pour les bentonites modifiées. et entre 5 et 60° pour les zeolites et les zeolites modifiées. A l'aide du programme Philips APD 1700, le diffractogramme obtenu est comparé à ceux des bases de données.

II.2.2.1. Caractérisation par DRX de l'argile brute

L'utilisation des normes ASTM permet d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite brute.

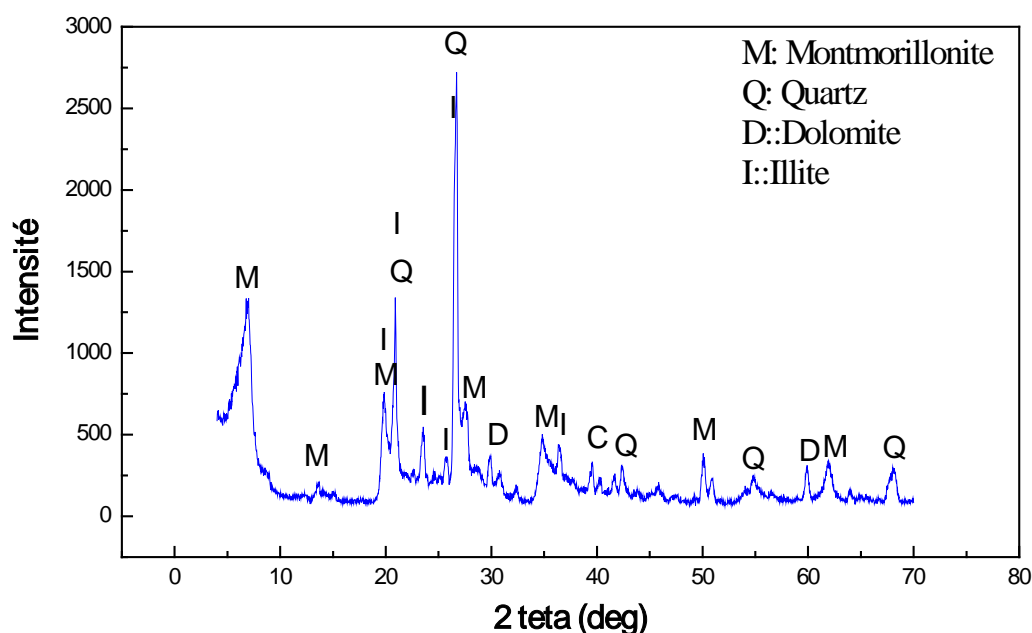


Figure II.2. Diffractogramme de diffraction des rayons X de l'argile brute

L'examen du diffractogramme (Figure. II.2) d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence de pics relatifs à la montmorillonite, en particulier à ($2\theta = 6.99^\circ$, $d_{(001)} = 12.63\text{\AA}$) ; ($2\theta = 19.8^\circ$, $d = 4.48$); et ($2\theta = 27.75^\circ$, $d = 3.21$). Les pics ($d = 2.56\text{\AA}$, $2\theta = 19.80^\circ$) et à ($d = 4.25\text{\AA}$, $2\theta = 20.90^\circ$) sont attribués à la présence de l'illite.

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ($2\theta = 20.90^\circ$ et $2\theta = 26.72^\circ$) et à ($d = 4.24\text{\AA}$, $2\theta = 20.91^\circ$) comme impureté majeure. La calcite à ($d = 39.55\text{\AA}$) existe en très faible quantité dans l'échantillon. Les réflexions à ($2\theta = 30.81^\circ$) et à ($2\theta = 61.9^\circ$) prouvent la présence de dolomite. (voir annexe)

II.2.2.1.1. Caractérisation par DRX des bentonites organiques

Les diffractogrammes RX de la montmorillonite (Bt) et de ses modifications organiques (Bt 0.3; Bt 0.75; Bt1; Bt1.2 et Bt1.5) superposés et enregistrés dans l'intervalle angulaire 2θ ($1, 10^\circ$) sont reportés sur la Figure II.3. On remarque que la réflexion basale $d(001)$ initialement observée pour la montmorillonite à 2θ d'environ 6.99° se déplace progressivement vers les petits angles au fur et à mesure que la quantité du HDTMA utilisée augmente. En effet, la modification avec une quantité de HDTMA équivalente à 0.3 CEC engendre une réflexion basale à environ $6,11^\circ$ à laquelle correspond une distance basale d'environ $14,44\text{\AA}$. L'échantillon modifié à 1.5 CEC montre un déplacement de l'angle 2θ qui passe de 6.99° à 4.5° indiquant ainsi l'augmentation de la distance interfoliaire de $12,63\text{\AA}$ pour Bt (matériau de base) à $19,13\text{\AA}$ pour l'argile organophile Bt 1.5 ,

confirmant sans ambiguïté l'intercalation des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire et par la même l'expansion des feuillets de la montmorillonite. Il est évident que l'expansion des feuillets est fonction du pourcentage de surfactant introduit dans la montmorillonite et calculé selon sa CEC (Binoy, 2011; Bouras, 2003, Bouna, 2012, Le pluart2002).

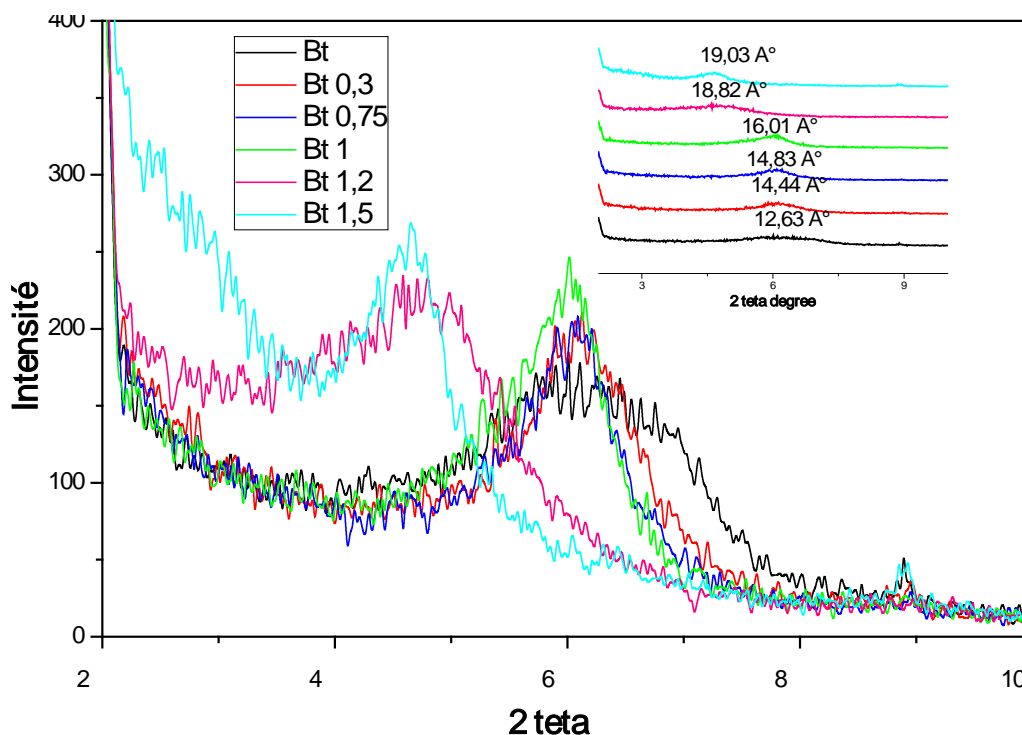


Figure II.3: Diffractogramme des rayons X de l'argile brute et de ses modifications organiques

Au sein de l'espace interfeuillet, les espèces alkylammonium adoptent différentes conformations en fonction de leurs densités de tassement (Bouna, 2012, Le pluart, 2002).

Les bentonites modifiées à 0.3 et 0.75 CEC présentent des distances basales de 14.44 et 14.83 Å qui correspondent à une formation en monocouche des ions alkylammonium (voir Figure I.16). La distance basale 16,01 Å observée pour l'échantillon modifié avec 1 CEC indique que les alkylammoniums forment une bicouche. Par ailleurs, les ions alkylammoniums des échantillons modifiés à 1.2 et 1.5 CEC exhibent des distances basales de 18.82 et 19.03 Å, s'organisent en une structure de type pseudotrimoléculaire comme l'illustre la Figure I.16.

La valeur de la distance interfoliaire mesurée par diffraction des rayons X (d_{001}), ainsi que les différentes conformations des chaînes alkyles sont présentées dans le Tableau II.4.

Ces résultats sont en conformité avec les conclusion de Gherardi (Gherardi, 1998) qui constate que lorsque la concentration est supérieure à la CEC de la montmorillonite (jusqu'à 1,5 fois la CEC) cas de Bt1.5, un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation pseudotrimoléculaire (voir Figure I.16) qui donne une structure plus aérée. Les distances interfoliaires augmentent alors jusqu'à 20 Angströms.

Les particules primaires sont composées d'un nombre plus réduit de feuillets (4 à 5). De plus, avec un tel excès d'ions, une deuxième couche vient s'adsorber sur les surfaces extérieures des particules par des liaisons de Van der Waals (Khatib, 1995; Favre, 1991; Xie, 2001) que l'on peut observer grâce à l'analyse thermique.

Tableau II.4: Organisation des chaînes alkyles dans les galeries de la bentonite

Matériau	Téta°	d001	Organisation des chaînes alkyles
Bt	6.99	12.63	-
Bt0.3	6.11	14.44	Monomoléculaire
Bt0.75	6.64	14.63	Monomoléculaire
Bt1	5.95	16.01	Bimoléculaires
Bt1.2	4.69	18.82	pseudotrimoléculaire
Bt1.5	4.63	19.03	pseudotrimoléculaire

II.2.2.2. Caractérisation par DRX de la Zéolite NaY :

La figure II.4 représente le spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré sur un intervalle 2 téta allant de 5 à 50°. Ces pics caractéristiques sont comparables à ceux de la fiche ASTM de la zéolithe NaY. Nous sommes donc bien en présence d'une zéolithe de type Faujasite NaY. Une seconde phase est observée en très faibles quantité.

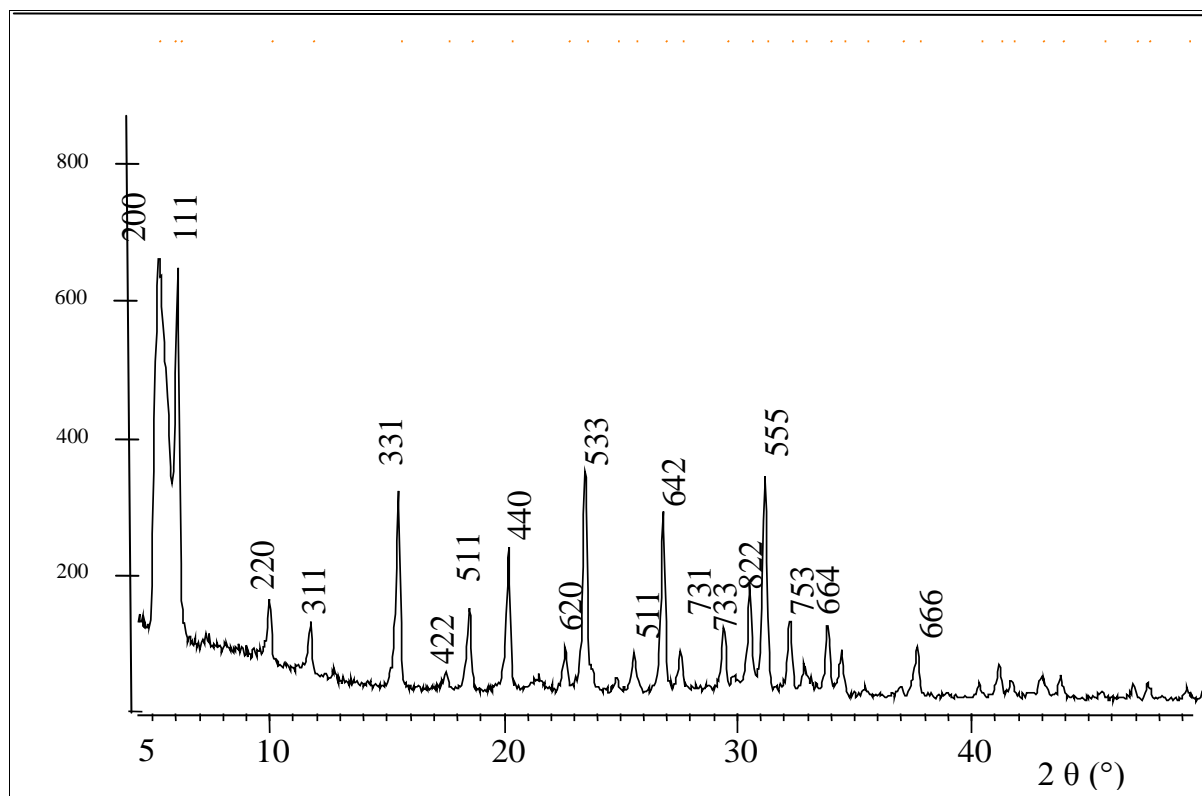


Figure II.4: Diffractogramme des rayons X du matériau NaY

II.2.3. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est utilisé afin de déterminer la morphologie et les dimensions moyennes des cristaux. Les mesures des dimensions sont faites directement sur les images agrandies des différentes particules.

Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaire, celui des électrons rétro diffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de 0.01 micron.

Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement.

Tous les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS ESEM XL 30 FEG.

II.2.3.1. Caractérisation de la bentonite par MEB:

Les observations au MEB de l'argile brute (Figure II.5) révèlent la prédominance de particules exhibant une microstructure pétaloïde caractéristique des minéraux argileux smectites (Bouna, 2012).

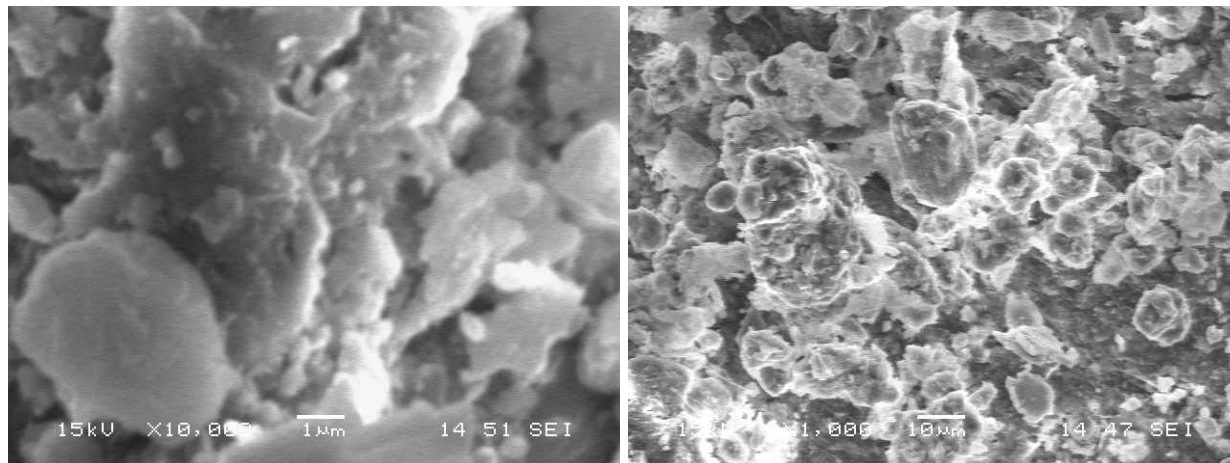


Figure II.5: Micrographies de l'argile brute (a) et de l'argile modifiée à 1.5 CEC avec le HDTMA

II.2.3.2. Caractérisation de la zéolite NaY par MEB:

Généralement la zéolite de type NaY se présente sous forme cubique. La micrographie du matériau Faujasite NaY élaboré (figure II.6) montre des cristaux de forme cubique ce qui est en conformité avec la littérature (Rutven, 1984). Ces petits cubes ont une dimension moyenne de 1 μm .

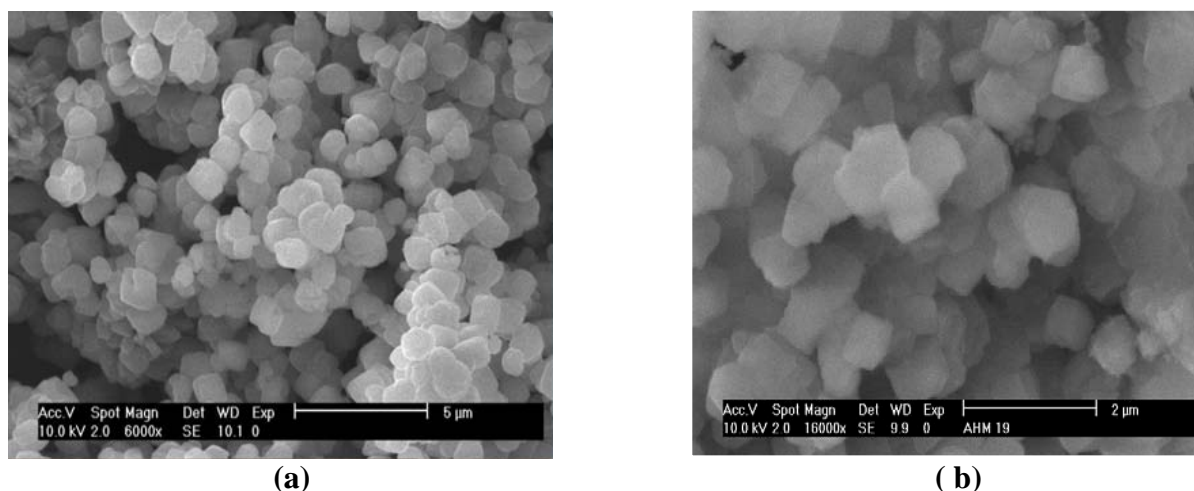


Figure II.6: Micrographie des cristaux de NaY obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage
(a) avec template (b) sans template

II.2.4. L'analyse thermique :

Il s'agit d'un ensemble de techniques permettant de déterminer le comportement d'un échantillon en fonction de la température. L'instrument de mesure est un outil de pesage qui permet de prédire la stabilité thermique des matériaux à des températures élevées (Rollet, 1972 a et 1972 b)

Analyse thermogravimétrique (ATG)

Ce mode permet de mesurer la teneur en eau et des matières organiques volatiles présentes dans la structure de l'échantillon. Les mesures sont effectuées dans une gamme de température avec une montée programmée de celle ci.

Analyse thermique différentielle (ATD)

Ce mode permet de mesurer, en fonction de la température, la différence $T = (T_{\text{échantillon}} - T_{\text{référence}})$ 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 $T_{\text{éch}}$ et $T_{\text{réf}}$ sont identiques ou très voisines. Sinon un écart de température apparaît et la différence T se traduit par un pic exothermique si $T > 0$ ou par un pic endothermique si $T < 0$.

Toutefois, cette technique ne permet qu'une détermination qualitative et non quantitative de l'effet thermique observé. En effet, la totalité du flux thermique absorbé ou dégagé n'est pas captée.

Les mesures ont été effectuées sur un thermoanalyseur SETARAM-LABSYS entre 20 et 900 °C sous air d'argon, avec une vitesse de montée en température de 15°C par minute.

II.2.4.1. L'analyse thermique de la bentonite:

La figure II.7 représente le thermogramme de l'argile brute. Cette courbe thermo différentielle fait apparaître les accidents caractéristiques des minéraux argileux. La Montmorillonite se manifeste par la présence de trois pics. Le premier présente un maximum à 100°C. Il est dû au départ de l'eau hygroscopique et interfoliaire.

Le second pic endothermique s'étale entre 500 et 600°C et présente un maximum à 520°C marque la déshydratation des polycations. Il s'agit du départ des hydroxyles de la couche octaédrique (Bouna, 2012 ; Bouras, 2003; Le pluart, 2002).

Nous remarquons également d'autres pertes de masse attribuées à la déshydroxylation des feuillets de la montmorillonite (600 à 700 °C (Bouras, 2003).

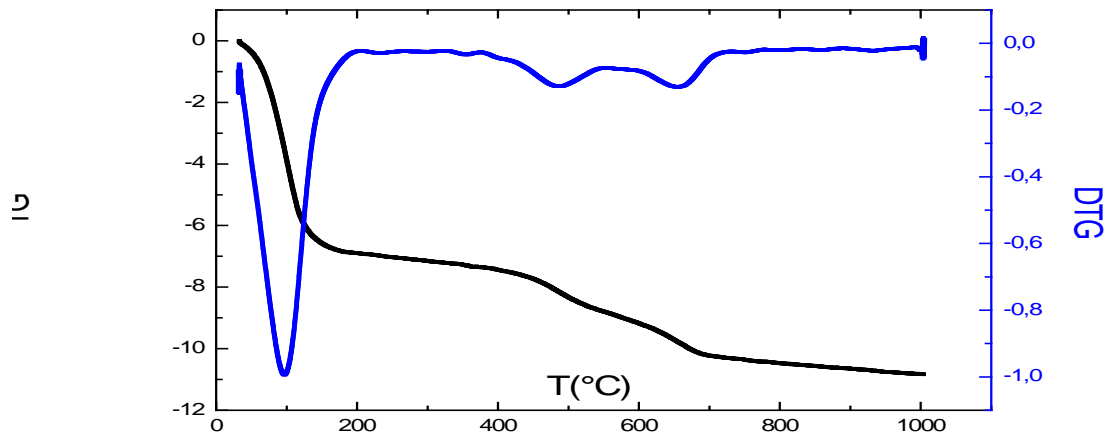


Figure II.7: Diagramme TG et DTG de la Bentonite brute

II.2.4.1.1. L'analyse thermique des bentonites modifiées organiquement:

L'analyse thermique du matériau de base (Bt) et des bentonites modifiées (Bt 0.3; Bt 0.75; Bt1; Bt1.2 et Bt1.5) est donné par la Figure II.8 qui montre un premier phénomène endothermique situé vers 100°C, qui traduit le départ de l'eau adsorbée et faiblement liée présente dans la montmorillonite (Lee, 2004; Yunfei, 2010). Ces pics sont nettement plus faibles dans les bentonites modifiées qui perdent leur caractère hydrophile (Yunfei, 2010). Les deuxièmes pics visibles à 300°C sont attribués à la vaporisation ou à la dégradation des ions alkylammonium physisorbés (liaisons de type I, Van der Waals) non présent dans l'argile naturelle.

Ces pics sont observés uniquement sur Bt1.2 et Bt1.5 dont la quantité en ion alkyl adsorbée dépasse la CEC. Ce surplus en surfactant forme alors des micelles comme l'explique Yunfei (Yunfei, 2010): Lorsque la concentration de surfactant est relativement faible, les cations organiques s'échangent avec les cations de la bentonite principalement, ensuite, adhèrent à la surface du minéral par des interactions électrostatiques. Lorsque la quantité de surfactant dépasse la CEC du matériau, les cations organiques forment alors des micelles avec leurs partenaires (fixés ioniquement aux feuillets de la bentonite) (figure I.16).

Les troisièmes pics visibles vers 440°C sont attribués à la dégradation des ions alkylammonium liés ioniquement à la surface des feuillets et confinés dans les galeries.

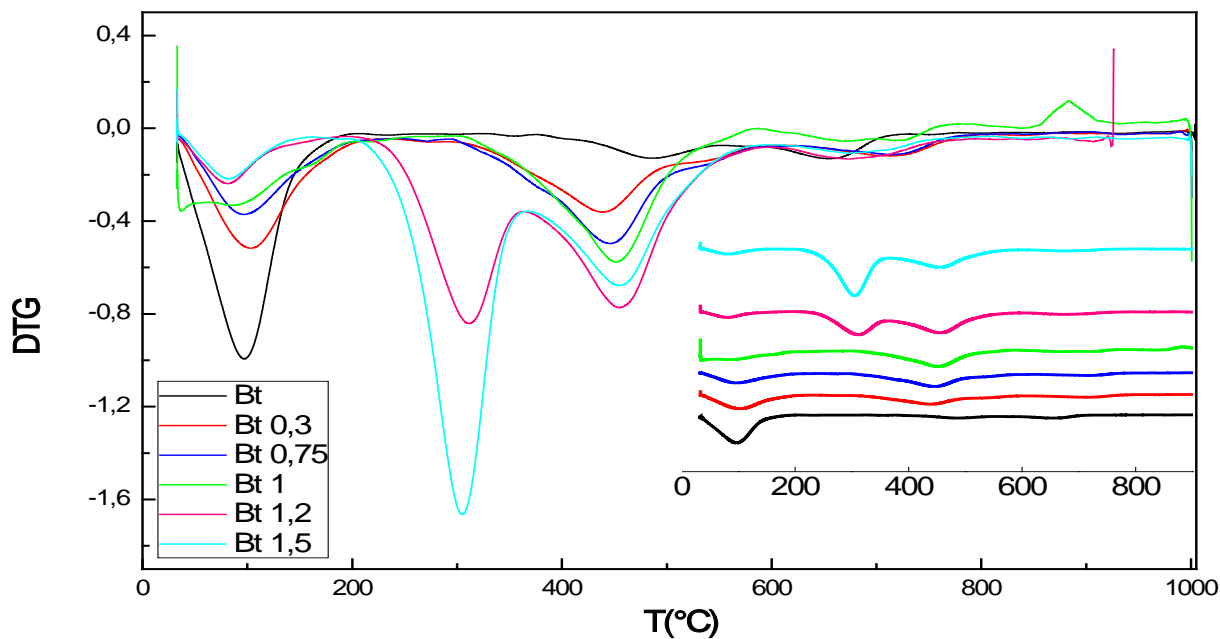


Figure II.8: Diagramme DTG de la Bentonite brute et de ses modifications organophiles

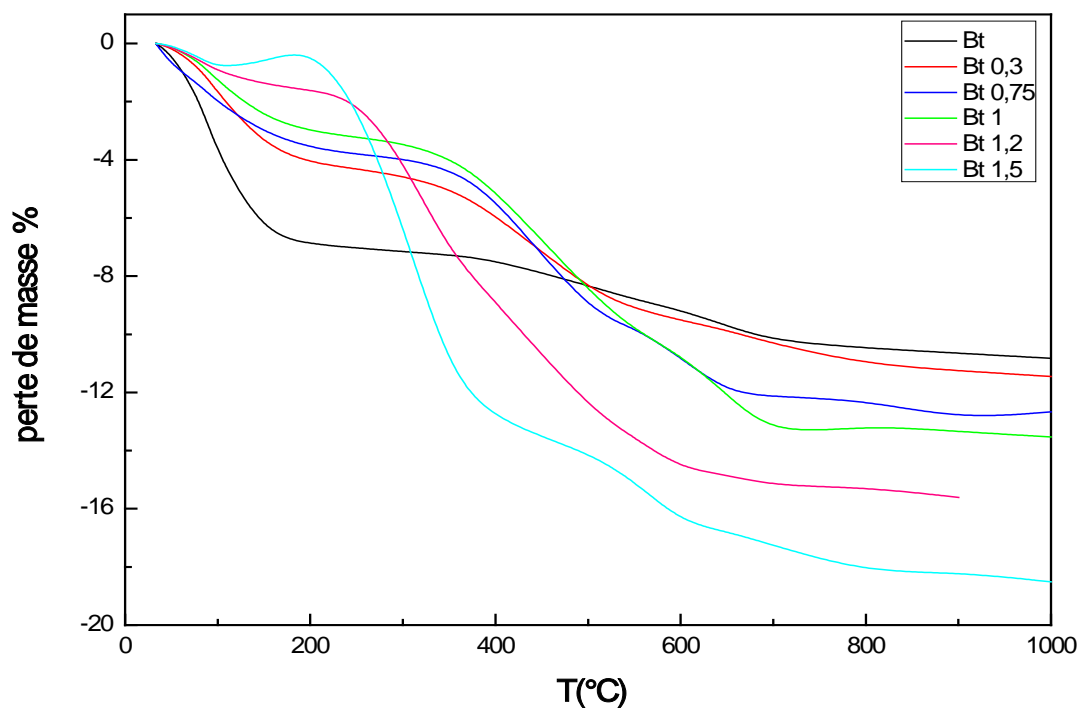


Figure II.9: Diagramme TG de la Bentonite brute et de ses modifications organiques

L'analyse thermogravimétrique (figure II.9) quant à elle révèle que la première perte de masse observée aux températures inférieures à 200 °C et correspondant à la perte d'eau libre, est moins

importante pour les échantillons d'argiles organiques (Bt 0.3; Bt 0.75; Bt1; Bt1.2 et Bt1.5) que pour l'argile naturelle Bt.

Ceci confirme une fois de plus le caractère hydrophobe des argiles modifiées organiquement. La deuxième perte de masse par contre aux températures supérieures à 200°C est plus importante pour les argiles organiques que pour l'argile naturelle. ces pertes correspondent à la destruction des composés alkyles (Bors, 2000; Bouna, 2012; Le pluart, 2002). Les pertes de masses organiques sont proportionnelles au pourcentage de sel d'alkylammonium introduit dans la montmorillonite et calculé en fonction de la CEC.

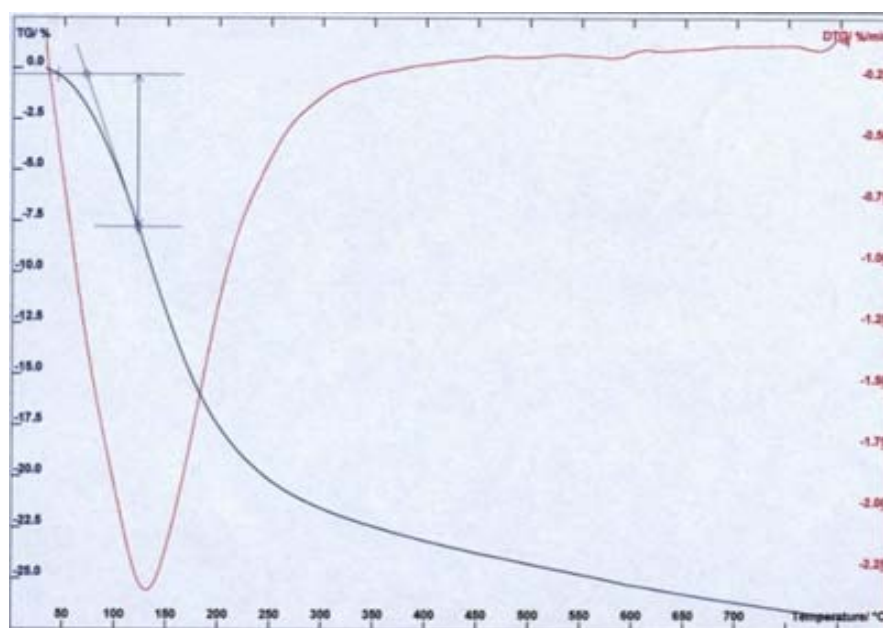
II.2.4.2. L'analyse thermique de la zéolithe NaY:

Les analyses thermique des zeolithes synthétisée avec et sans template sont illustrées par les thermogrammes ci-dessous:

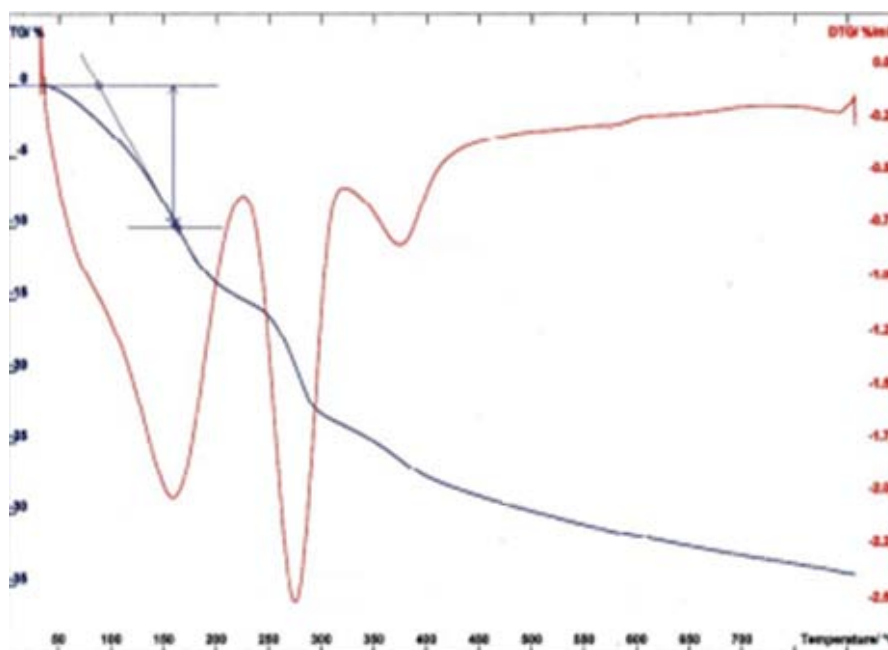
Sur la courbe TG (figure II.10 a et b) on peut observer une perte de masse qui se situe aux alentours de 150°C correspondant à l'élimination de l'eau physisorbée et de l'eau occluse dans les canaux des zéolithes.

Les pics correspondants à l'élimination du template (figure II.10 b) sont situés à 265 puis à 400°C.

Cette analyse a permis de mettre en évidence la stabilité des matériaux NaY élaborés jusqu'à des températures de 800°C.



(a)



(b)

Figure II.10: Diagrammes TG et DTG de la zeolithe NaY

(a) sans template (b) avec template

II.2.5. Spectroscopie infrarouge:

La spectrométrie infrarouge est souvent utilisée pour l'étude de la structure des matériaux solides microporeux. Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations

des bandes d'absorption de différentes liaisons atomiques existantes dans la structure d'un matériau. Le moyen infrarouge (2,5 –25 μm) est la partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental. Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés permettant de les reconnaître et de déduire les détails de la structure.

Lorsqu'une molécule est placée dans un champ électromagnétique de fréquence ν , initialement à l'état quantique E, passe à l'état excité E' si la condition de Bohr (condition de résonance) est satisfaite : $\Delta E = E' - E = h \nu$; où h est la constante de Planck.

Le spectre d'absorption se présente sous forme d'un graphique portant la transmission T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en μm ou en nombre d'ondes $1/\lambda$ noté γ et exprimé en cm^{-1} . La transmission est souvent exprimée en pourcentage, elle est donnée par le rapport : $T = I / I_0$. Elle est liée à l'absorbance A par la relation suivante :

$$A = \ln(1/T) = \epsilon \cdot l \cdot C$$

I_0 : intensité de la radiation incidente

I : intensité de la radiation après absorption

ϵ : coefficient d'absorbance

L : Longueur du trajet optique en cm

C : concentration de la substance analysée en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Les spectres d'adsorption infrarouge ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre infrarouge de type NICOLET 380.

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles dans du bromure de potassium (KBr) afin de les rendre visibles à la lumière.

II.2.5.1. Spectroscopie infrarouge de la bentonite:

La figure II.11 présente le spectre infrarouge d'un échantillon de l'argile, les groupements suivants sont observés:

Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} relatives aux groupements OH.

- La bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (ou élongation) du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de

l'eau adsorbée

- Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3440cm^{-1} (Bouras, 2003).
- La bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets (Bouras, 2003).

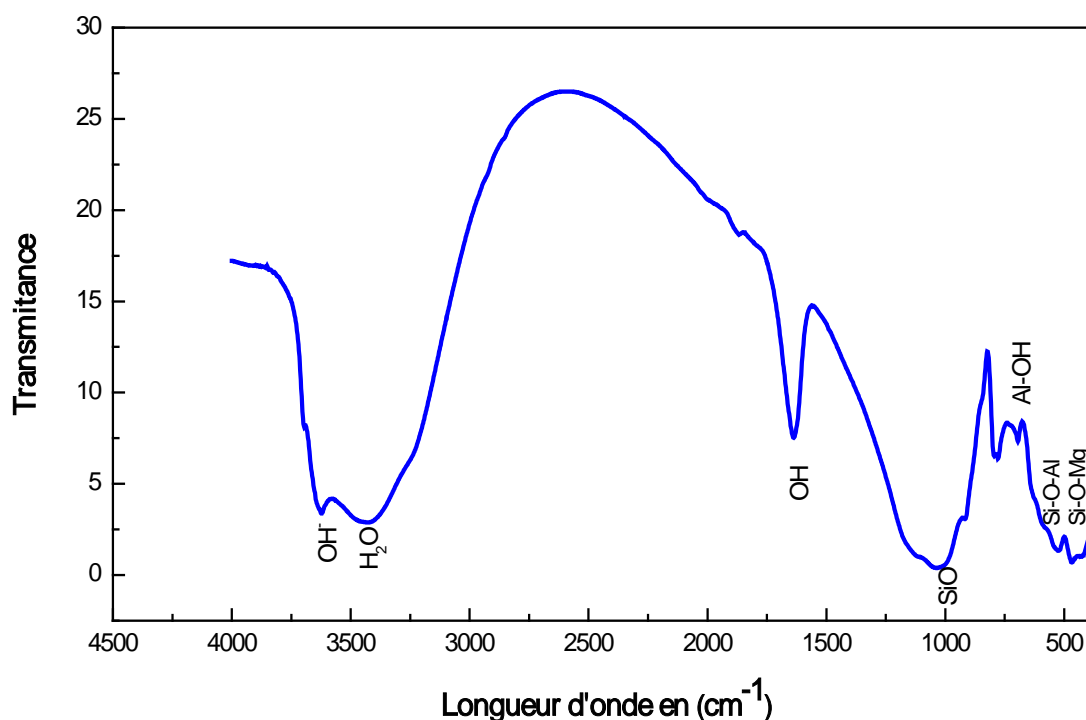


Figure II.11: Spectre d'absorption infrarouge de l'argile brute

Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

La bande intense située entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O (Bouras, 2003). Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

Liaisons M-OH (M=Al, Mg, Fe)

Dans les montmorillonites, les vibrations Al(VI)-OH se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic

jusqu'aux environs de $815-915\text{ cm}^{-1}$, c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite brute qui présente un pic à 850 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées. Les vibrations Mg-O, localisées à 530 cm^{-1} , sont difficiles à distinguer car elles apparaissent dans le même domaine des vibrations de déformation Si-O.

Liaisons Si-O-M(VI)

La notation M(VI) désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle $400-550\text{ cm}^{-1}$. Deux bandes distinctes sont enregistrées aux environs de 528 et 478 cm^{-1} ; elles sont attribuées, respectivement aux vibrations de déformation Si-O-Al(VI) et Si-O-Mg(VI) (Bouras, 2003).

II.2.5.1.1. Caractérisation FTIR des organobentonites

L'évolution des spectres infrarouges du matériau de référence et des matériaux modifiés sont présentés sur la figure II.12. Nous notons un léger déplacement de ces bandes vers les hautes fréquences, en fonction du taux d'adsorption des molécules organiques .

Une réduction importante des bandes d'absorption est observée entre 3200 et 3500 cm^{-1} , elle indique le nouveau caractère hydrophobique des argiles modifiées (en accord avec les observation thermiques en relation avec la première perte de masse, voir analyse thermique des organobentonites plus haut). Ces bandes d'absorption relatives aux groupements OH indiquent le remplacement des molécules d'eau par celles de HDTMA (Paroloa, 2014; Nguemtchouin, 2012) Ceci devrait accroître la capacité d'adsorption des argiles envers les composés organiques et les polluants anioniques (Seung, 2012).

L'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives à la présence des molécules organiques dans ces échantillons confirme la fixation de ces polycations sur les argiles. Ces bandes d'absorption sont attribuées aux vibrations de valence (élongation) et de déformation des différents groupements des molécules organiques intercalés (Bouna, 2012; Bouras, 2003, Binoy 2011; Xie, 2001). La bande située vers 2850 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons $-\text{CH}_2$. Les vibrations d'élongation asymétriques de la liaison $-\text{CH}_2$ sont localisées à 2920 cm^{-1} .

Les bandes situées à 1480 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes $-\text{CH}_2$ (Binoy, 2011; Xi ,2005; Paroloa, 2014) .

Les bandes caractéristiques des ammoniums quaternaires (liaisons C-N) avec effet de masquage par les vibrations de déformation Al-OH (926 cm^{-1}) sont localisées vers 920 et 726 cm^{-1} (Nguemtchouin, 2012; Bouras, 2003)

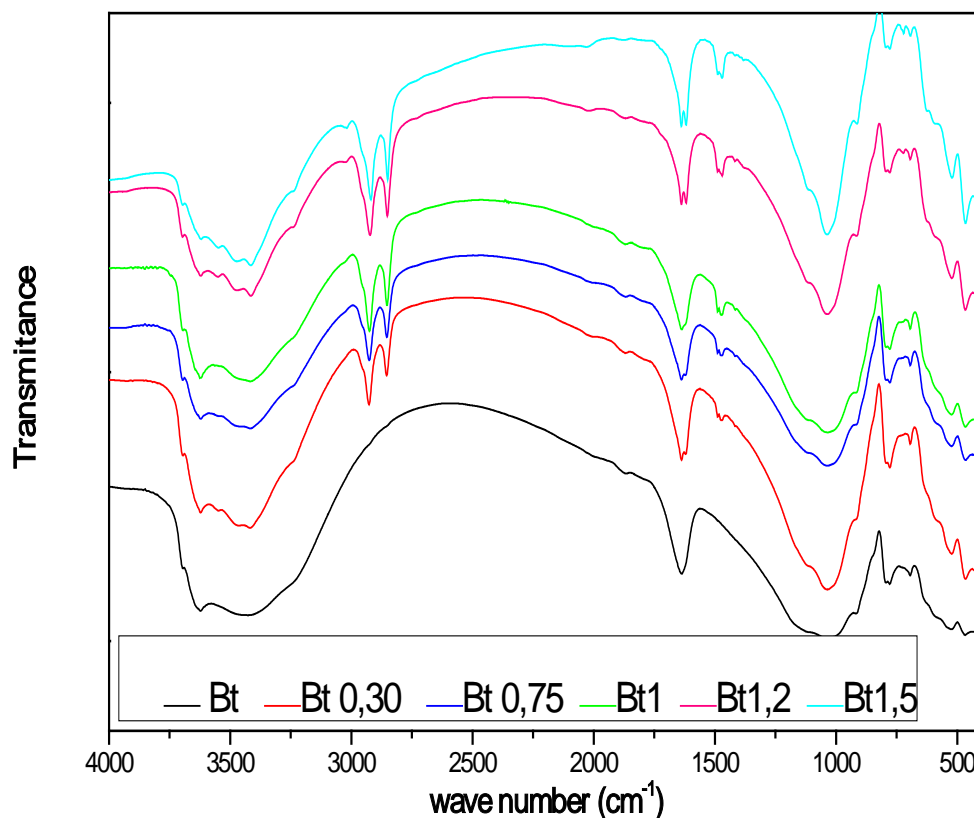


Figure II.12: Spectre d'absorption infrarouge de l'argile brute et de ses modifications organiques

II.2.5.2. Caractérisation FTIR de la zéolite NaY

Les bandes d'adsorption de la zeolithe NaY synthétisée pr nos soins et qui apparaissent sur le spectre illustré par la figure II.13 sont conformes à la littérature (Breck, 1974). On peut lire:

- les bandes d'absorption à $1017,9\text{ cm}^{-1}$ et 792 sont attribuées aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des liaisons externes Si-O-Al Si-O-Si.
- Une bande d'absorption à $719,2\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation symétrique des vibrations externes des liaisons externes Al-O.

- Une bande d'absorption à $577,6 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations des sommets des tétraèdres des liaisons Si et Al-O.
- Une bande d'absorption à $454,2 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à la déformation de la vibration de la liaison T-O.

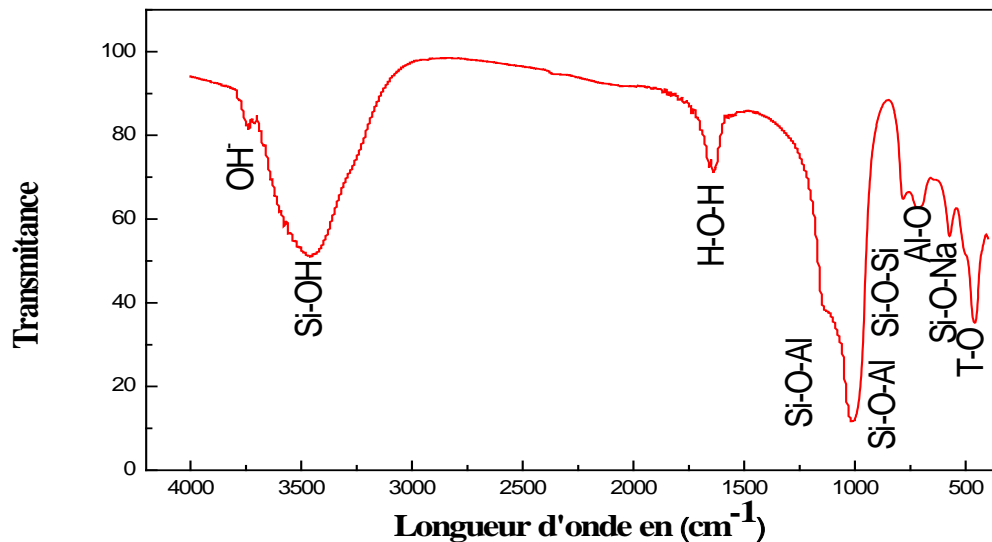


Figure II.13: Spectre d'absorption infrarouge de la zeolite NaY

Sur le spectre infrarouge, il existe d'autres bandes infrarouges entre 3900 et 3400 cm^{-1} qui sont dues aux vibrations des groupements Si-OH et OH (Nibou, 1999).

Les bandes à 1600 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de la liaison H-O-H (molécule d'eau).

II.2.6. Analyse par adsorption de molécules d'azote :

Les propriétés physico-chimiques des matériaux et en particulier celles concernant leurs échanges avec l'extérieur, dépendent principalement de la structure poreuse de ces solides.

La détermination des isothermes d'adsorption-désorption d'azote nous permet une analyse de la porosité (surfaces spécifiques, volumes poreux, rayons de pores, distribution de la taille des pores,...). Avant de déterminer l'isotherme d'adsorption, il faut dégazer l'échantillon pour éliminer de sa surface toutes les vapeurs adsorbées et notamment l'eau.

Après dégazage du matériau, on procède à l'enregistrement de l'isotherme d'adsorption qui donne accès à la courbe $V = f(P/P_0)$, avec V correspondant à la quantité de gaz adsorbé, P_0 la pression de vapeur saturante et P la pression d'équilibre. (Chitour, 2004; Slasli, 2002)

Le tracé de l'isotherme d'adsorption consiste donc à mesurer les quantités de gaz ou de vapeurs adsorbées pour différentes valeurs croissantes de P/P_0 jusqu'à saturation ($P/P_0 = 1$). L'isotherme de désorption est ensuite obtenue en déterminant les quantités qui restent adsorbées par le solide pour des valeurs décroissantes de P/P_0 .

La pression relative mesurée (P/P_0), combinée avec la mesure du volume de gaz adsorbé permettent d'obtenir des mesures de:

- Surface spécifique, qui se calcule selon des modèles connus tels que BET, Langmuir et bien d'autres, qui reposent soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume, en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.
- Mesure de l'aire des pores et du volume poreux
- La distribution de la taille des pores

II.2.6.1. Analyse par adsorption de molécules d'azote de l'argile brute :

Les isothermes d'adsorption de l'azote de l'échantillon de bentonite ont été obtenues sur un appareil TRISTAR 3000 (Micromeritics). 0.74 g d'échantillon a été dégazé à 200° C pendant 24 heures sous un vide poussé. Une isotherme a été alors obtenue à la température de l'azote liquide (77.3K) (figure II.14).

La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET, dans le domaine $0.02 \leq P/P_0 \leq 0.35$. Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la surface externe, principalement la surface des méso pores ont été déterminés par la méthode t-plot (Leofanti 1998; Chitour, 2004). La différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe est désignée comme étant la surface spécifique des micropores.

L'allure de l'isotherme d'adsorption (figure II.14) de l'azote sur la montmorillonite est de type II.

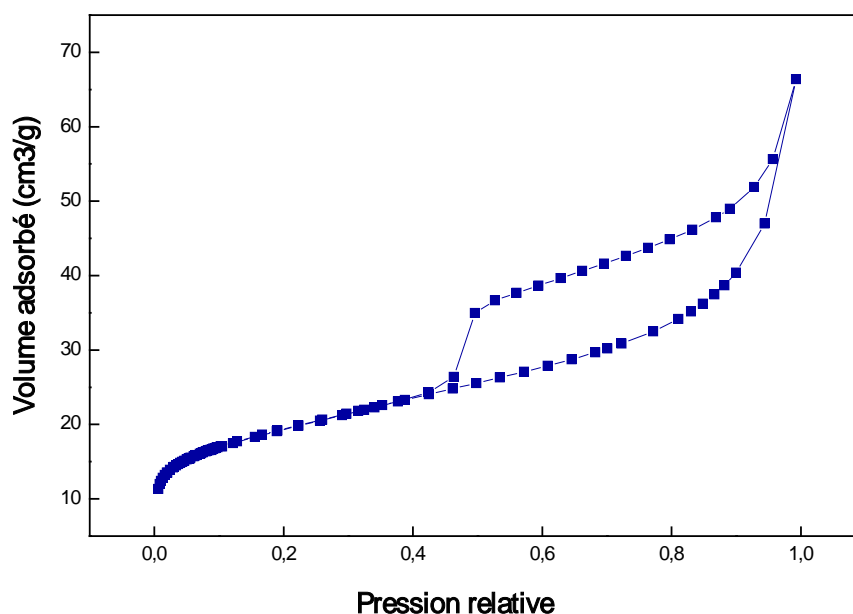


Figure II. 14 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute

Les valeurs résumées dans le tableau II.5, et qui caractérisent les propriétés texturales de l'argile de Magnia montrent que ce matériau est méso poreux ; car nous avons un faible volume microporeux de $24.3 \cdot 10^{-3}$ cm³/g, et une surface spécifique égale à 56.44 m²/g.

Tableau II.5 : Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite brute.

caractéristiques	Grandeurs	Valeurs
Surface (m ² /g)	Surface spécifique à $p/p_0 = 0.293$	55.88
	Surface spécifique BET	56.44
	Surface spécifique externe	25.55
	Surface des micropores	30.89
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des pores	42.11
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores	68.07
Volume (cm ³ /g).10 ³	Volume des micropores par t-plot	24.3
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des pores	89.49
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des pores	100.27
Taille des pores (Å)	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	85.01
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	58.92

Les isothermes de type II, comme c'est le cas de l'échantillon de bentonite étudiée, sont observées pour des solides ayant des pores compris entre 15 et 1000 Å. Une propriété caractéristique, est que la branche d'adsorption de l'isotherme n'est pas la même que la branche de désorption de l'isotherme et une boucle d'hystérésis est observée.

II.2.6.2. Analyse par adsorption de molécules d'azote de la zéolithe NaY

L'allure de l'isotherme d'adsorption (figure II.15) de l'azote sur la NaY est de type II avec une boucle hystérésis qui traduit la présence de mésopores dans la structure du matériau.

Cette allure, caractéristique des matériaux de type zéolithe (matériaux microporeux), résulte d'une adsorption en multicouches sur une surface externe avec remplissage des micropores.

Le fait que l'adsorption de l'azote se fasse en multicouches cela voudrait dire que c'est le modèle BET qui représente le mieux cette isotherme. De ce fait la surface spécifique à prendre en considération est celle de BET donc $362 \text{ m}^2/\text{g}$.

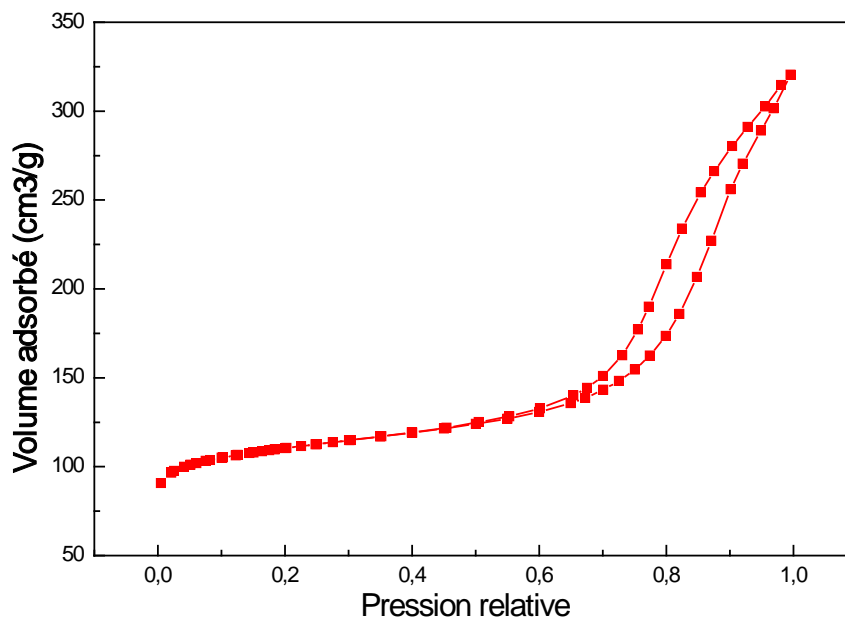


Figure II.15: Isotherme d'adsorption de la NaY

Les résultats de l'analyse par adsorption d'azote sont résumés dans le tableau II.6:

Tableau II.6: Résultats de l'analyse texturale de la NaY

	BET	Langmuir	t-plot
Surface spécifique (m ² /g)	362,2	678	362.2
Surface des micropores (m ² /g)	-	-	242.7
Surface externe (m ² /g)	-	-	119.5
Volume microporeux (cm ³ /g)	-	-	0.118

Volume poreux total est de 0.321(cm³/g) (estimé à P/P0 = 0.95 sur l'isotherme d'adsorption).

Le volume mésoporeux est obtenu par différence entre le volume total et le volume microporeux : Volume mésoporeux 0.203(cm³/g).

II.2.7. Analyse par fluorescence X des solides

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de l'échantillon. L'excitation des atomes est provoquée soit par un faisceau de rayons X, soit par un bombardement avec des particules, généralement des électrons. L'échantillon émettra à son tour les raies caractéristiques de chacun des atomes le constituant.

Le spectre de fluorescence obtenu, constitué de radiations dont les fréquences (ou longueurs d'ondes) ainsi que l'intensité caractérisent la composition qualitative ou quantitative de l'échantillon.

La composition en éléments Si, Al, K et Na des matériaux a été déterminée par fluorescence X sur un appareil de type PHILIPS MagiX pro spectromètre. L'échantillon est compacté à l'aide d'une presse HERZOG et l'analyse élémentaire est faite sur la pastille ainsi obtenue.

II.2.7.1. Analyse par fluorescence X de l'argile brut

Il ressort de l'examen des résultats regroupés dans le tableau II.7 ci-dessous que :

- Le rapport SiO₂/Al₂O₃ de la bentonite égale à 3.8 peut être expliqué par la grande teneur en SiO₂ (silice libre). Cette teneur correspond à une structure à deux couches siliceuses

- pour une couche alumineuse (argiles dites 2:1), dont la distance basale caractéristique varie de 9.4 à 15Å°. Dans cette classe, on trouve les smectites, les illites et les vermiculites. (McBride, 1977).
- La teneur en K_2O , Na_2O et MgO est très élevée. Le magnésium, sodium, et le calcium faisant partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Tableau II.7 : Analyses chimiques par fluorescence X.

Perte au feu (%)	Somme des conc. (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
6.0600	99.900	65.09	17.10	0.52	2.82	0.12	2.53	2.56	0.06	0.36	2.68

II.2.7.2. Analyse par fluorescence X de la zéolithe NaY

l'analyse par fluorescence X de la zéolithe NaY donne les pourcentage massique en SiO₂, Al₂O₃ et Na₂O. D'après le tableau II.8, le rapport Si/Al est égal à 3.48, cette analyse confirme bien que nous sommes en présence d'une Faujasite Na Y (Si /Al > 1,5) et non d'une Faujasite Na X dont le rapport Si /Al est inférieur à 1,5.

Tableau II.8: Résultats de l'analyse par fluorescence X de la NaY

% SiO ₂ massique	% Al ₂ O ₃ massique	% Na ₂ O massique
65,37	16,55	5,63

Conclusion:

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'élaboration et à la caractérisation des argiles organiques et d'une zéolithe NaY susceptibles de développer des propriétés de surface intéressantes vis-à-vis des espèces uranifères. Nous avons donc consacré un descriptif détaillé des procédés de traitement suivis pour la préparation et la modification de ces matériaux, ainsi qu'à leurs caractérisations. Il en ressort ce qui suit:

Les analyses physico-chimiques effectuées sur l'échantillon d'argile, montrent qu'il s'agit bien d'une montmorillonite. Ceci est également confirmé par diffraction des rayons X et par la spectroscopie infrarouge.

La composition chimique déterminée à partir des différents oxydes dans l'échantillon montre qu'il s'agit d'une montmorillonite magnésique. L'échantillon d'argile possède une surface spécifique de 56.44 m²/g déterminée par la méthode BET et une capacité d'échange cationique de 101 meqg/100g.

Les résultats diffractométriques des bentonites modifiées, donnent des élargissements interlamellaires $d_{(001)}$ très importants qui sont fonction de la quantité de polycations introduits dans les galeries de la montmorillonite et calculés en fonction de la CEC.

L'insertion des molécules (HDTMA), est aussi confirmée à la fois par, l'analyse thermique et la spectroscopie IR..

En effet, l'analyse thermique (ATD/ATG), montre l'existence des molécules tensioactives dans les espaces interfoliaires des argiles organiques à travers deux accidents exothermiques qui se situent entre 220-500 °C dus à la décomposition de ces espèces organiques.

La spectroscopie IR confirme, elle aussi, l'insertion des molécules du tensioactif (HDTMA) dans la bentonite. Elle montre, en effet, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les solides attribuées aux molécules du tensioactif cationique utilisé (Houhoune, 2016)

La zéolite NaY quant à elle, confirmée par analyse DRX, est obtenue après un temps de mûrissage de 24 h à une température de cristallisation de 100°C pendant 24 heures en utilisant le tetrapropylammonium bromide comme template (Houhoune, 2013).

La NaY obtenue possède une surface spécifique de 362 m²/g, une capacité d'échange cationique de 3 meqg/g et présente une morphologie cubique et régulière des cristaux de diamètre moyen 1µm. Le rapport Si/Al de 3.87 confirme que nous sommes bien en présence d'une zéolithe NaY.

Bibliographie du chapitre

Binoy S., Mallavarapu M., Xi Y., Ravi N., Structural characterisation of Arquad® 2HT-75 organobentonites: Surface charge characteristics and environmental application Journal of Hazardous Materials (2011) 195 155-161.

Bouna L., Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse: Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, (2012).

Bouras O. thèse doctorat, université de Limoges, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation,(2003).

Bors J., S. Dultz, B. Riebe, Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides: I. Adsorption of anionic and cationic fission products, *Appl. Clay Sci.* (2000) 16 1–13.

Brahimi B., Labbe P., Reverdy G. Study of the adsorption of cationic surfactants on aqueous laponite clay suspensions and laponite clay modified electrodes. *Langmuir*, 8 : 1908, 1918, 1992.

Breck, D. W. , *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, (1974).

Chitour C. E , *physico-chimie des surfaces*, office publications universitaires, volume2, Alger, (2004).

Crine M., *Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds*, *Tribune de l'eau*, (1993) 561, 3-19.

Dupeux M. , *Aide Mémoire Science Des Matériaux*, Ed Dunod , France (2004).

Dyhr, K., Sterte, J., Effects of Zeolite Addition on the Manganese Catalysed Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Journal of Porous Materials* (1999) 6; 275-282.

Favre H., Lagaly G., Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Miner.*, (1991), 26, 19-32.

Gherardi B., *Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique*. Thèse Chimie-physiques: Université d'Orléans, (1998), 160 p.

Houhoune F., Nibou D., Amokrane S., Barkat M. Modelling and adsorption studies of removal uranium(VI) ions on synthesized zeolite NaY, desalination and water treatment, (2013).

Houhoune F., Nibou D., Chegrouche S., Menacer S. , Behavior of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species,. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (3) (2016) 3459-3467

Kettab A., *Traitement des eaux potables*, O.P.U, Alger, (1992).

Khatib K., Pons C.H., Bottero J.Y., Francois M., Baudin I., Study of the Structure of dimethyldioctadecylammonium-montmorillonite by small angle X-ray scattering. *J. Colloid Interf. Sci.* (1995), 172, 317-323.

Lagaly G., Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, (1986), 22, 43-51.

Lee J.Y., H.K. Lee Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites *Materials Chemistry and Physics* 85 410–415, 2004.

Leofanti G., M. Padovan, Surface area and pore texture of catalysts, *Journal of Catalysis today*, 41 (1998) 207-219.

Le Pluart L. Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon "Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux", (2002).

Marek Majdan , Stanisław Pikus , Agnieszka Gajowiak , Agnieszka Gładysz-Płaska ,Halina Krzyżanowska b, Jerzy Z'uk b, Monika Bujacka a; Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite *Applied Surface Science* (2010a) 256 5416–5421.

McBride M.B. , Bloom P.R. , Adsorption of aluminium by a smectite : II. An Al^{3+} - Ca^{2+} exchange model, *Soil Science Society of America Journal*, (1977) 41, 1073-1077.

Nguemtchouin Mbougua M. G.; These de Doctorat Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier; Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et de *Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées; (2012).

Mumpton F. A., La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of National Academy Sciences, USA* (1999) 96:3436-3470.

Nibou Djamel ,élaboration et caractérisation de matériaux microporeux solides, Thèse de Doctorat,(1999).

Parolo Maria E., Gisela R. Pettinari a, Telma B. Mussoa,c, Maria P. Sanchez-Izquierdob,Laura G. Fernandezb 363 Characterization of organo-modified bentonite sorbents: The effect of modification conditions on adsorption performance *Applied Surface Science* (2014) 320- 356

Rawajfih Z., Nsour N. , Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite ,*Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 39–49.

Rollet A.P., et Boazziz R., L'analyse thermique, tome 1, Les changements de phase. Editions Gautier Villars, (1972 a).

Rollet A.P., et Boazziz R., L'analyse thermique, tome 2, L'examen des processus chimiques., Boazziz, Editions Gautier Villars, (1972 b).

Rhutven. D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley and Sons (1984)

Sanchez A.G., Alastuey A., Querol X, Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils, *Journal of The Science of the Total Environnement* 242 (1999) 179-188.

Seung Mok Lee a, Diwakar Tiwari b,* *Applied Clay Science* 59-60 ;84–102 Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview (2012).

Slasli A., , thèse de Doctorat d'état, Université de Neuchâtel, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale (2002).

Thomas F., Michot L.J., Vantelon D., Montarges E., Prelot B., Cruchaudet M., Delon J.F., Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *colloid surface a*, (1999), 159, 351-358.

Vaia r.a., teukolsky r.k., giannelis e.p., interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *chem. mater.*, (1994), 6, 1017-1022.

Van Hoff J.H.C., Roelfen J.N., Introduction to zéolite science and practice, Eds .H.Van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Elsevier 58 (1991).

Xi Y., Z. Ding, H. He, R.L. Frost, Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide, *Spectrochim. Acta A* 61 515.

Xie W, Gao Z., Liu K., Pan W.P., Vaia R., Hunter D., Singh A., Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochim. Acta*, (2001), 367-368, 339-350.

Xi Y., Z. Ding, H. He, R.L. Frost, Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide, *Spectrochim. Acta A* 61 515–525. (2005).

Yunfei, M. Megharaj, N. Ravendra, Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Appl. Clay Sci.* 48 (1–2) (2010) 92–96.

Chapitre 3

*Etude de l'adsorption de
l'Uranium*

III.1 Planification factorielle des expériences

Modélisation et optimisation des paramètres d'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaY

III.1.1. Détermination des paramètres optimaux

Dans ce chapitre, un plan d'expérience est utilisé afin d'aborder l'adsorption de l'uranium (VI) sur la faujasite NaY synthétisée (par nos soins) et caractérisée (Houhoune, 2013). L'étude est faite en fonction de trois paramètres : pH de la solution uranifère, C concentration initiale de la solution uranifère et T, la température de réaction, en utilisant un plan factoriel 2^k (Carmona (2004); Ponnusami (2007); Sayan (2000)).

Les taux d'adsorption sont calculés selon la formule (III.1)

$$y_{\text{exp}} = 100 \times \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (\text{III.1})$$

Les trois paramètres (appelés « facteurs ») à deux niveaux (niveau supérieur noté **+1** et niveau inférieur noté **-1**) retenus pour la planification factorielle des expériences à deux niveaux se rapportant à l'adsorption de l'U(VI) sur la faujasite NaY sont consignés dans le tableau III.1. X_1 , X_2 et X_3 sont les variables réduites respectives du pH, de la concentration C et de la température T.

Tableau III.1: Facteurs influant l'adsorption de l'U (VI) sur la faujasite NaY

Variables Réduites	Facteurs	Niveau	
		-1 (inferieur)	+1 (supérieur)
X_1	pH	2,5	11
X_2	Concentration de l'U (VI)	10 ppm	100 ppm
X_3	Température de l'adsorption	20°C	60°C

Le passage des variables réelles aux variables réduites s'effectue comme suit:

$$X_1 = \frac{(pH - pH_m)}{\Delta pH} \quad X_2 = \frac{(C - C_m)}{\Delta C} \quad X_3 = \frac{(T - T_m)}{\Delta T}$$

$$\begin{aligned}
\text{Où : } pH_m &= \frac{(pH_{\text{sup}} + pH_{\text{inf}})}{2} & \text{et} & \quad \Delta pH = \frac{(pH_{\text{sup}} - pH_{\text{inf}})}{2} \\
C_m &= \frac{(C_{\text{sup}} + C_{\text{inf}})}{2} & \text{et} & \quad \Delta C = \frac{(C_{\text{sup}} - C_{\text{inf}})}{2} \\
T_m &= \frac{(T_{\text{sup}} + T_{\text{inf}})}{2} & \text{et} & \quad \Delta T = \frac{(T_{\text{sup}} - T_{\text{inf}})}{2} \quad (\text{III.2})
\end{aligned}$$

pH_{sup} , pH_{inf} , C_{sup} , C_{inf} , T_{sup} , T_{inf} sont les valeurs min et max des trois facteurs dans le domaine étudié,

C_m , pH_m et T_m sont les moyennes respectives de la concentration, du pH et de la température.

ΔC , ΔpH , ΔT , sont les pas respectifs de la concentration, du pH et de la température.

Le plan d'expérience 2^k détermine le nombre d'expériences devant être réalisées ($2^3 = 8$ expériences). 3 étant le nombre de facteurs choisis et intervenant dans le processus de sorption.

Les résultats expérimentaux des essais de l'adsorption de l'U (VI) réalisés conformément à la matrice 2^3 sont regroupés dans le tableau III.2.

III.1.2. Calcul des effets principaux:

Le calcul des effets principaux se fait selon la méthode des moindres carrés:

$$a_i = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\sum ni(X_j = 1)}{4} \right) - \left(\frac{\sum ni(X_j = -1)}{4} \right) \right] \quad (\text{III.3})$$

Avec $i = 1, 2, 3, 4$ et $j = 1, 2 \dots 8$.

Les effets principaux de chaque facteur sont consignés dans le tableau III.2.

a_1 , a_2 et a_3 sont les effets respectifs du pH, de la concentration initiale et de la température sur le taux d'adsorption.

On peut constater que l'effet du pH est nettement plus important que l'effet de la concentration et de la température (ce dernier est quasiment insignifiant).

L'effet du pH est négatif cela veut dire qu'une augmentation de pH défavorise l'adsorption de l'Uranium ; il en est de même pour la concentration. L'effet de la température est négligeable devant celui du pH.

III.1.3. Calcul des effets et des interactions entre paramètres:

La matrice des effets se construit comme illustré sur le tableau III.2

- La colonne des moyenne est une colonne de 8 +
- Les interactions (inter) entre les paramètres sont calculées conformément au tableau III.2, en appliquant la règle des signes entre les colonnes correspondantes.

- L'effet de la moyenne a_0 se calcule selon les formules (III.4)

$$a_0 = \left(\frac{\sum_1^8 y_i}{8} \right) \quad (\text{III.4})$$

Ou simplement en multipliant la colonne de la moyenne par la colonne des réponses.

Les coefficients a_1 , a_2 , a_3 , a_{12} , a_{13} , a_{23} et a_{123} se calculent en multipliant leurs colonnes respectives par la colonne des réponses y_{exp} et en divisant par le nombre d'expériences (8).

Les effets et les interactions entre paramètres sont représentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Matrice des effets

expériences	moyenne	facteur1 1(pH)	Facteur2 2(C ₀)	Facteur3 3(T)	Inter 12	Inter 13	Inter 23	Inter 123	y_{exp}
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	98.84
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	16.47
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	96.52
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	1.91
5	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	99
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	20.23
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	98.42
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	3.86
Effet	a_0 =	a_1 =	a_2 =	a_3 =	a_{12} =	a_{13} =	a_{23} =	a_{123} =	
	54.44	-43.83	-4.19	1.01	-3.54	0.42	-0.03	-0.48	

On peut constater que l'effet du pH et de la concentration sont importants comparés aux autres paramètres. Même les interactions pH T (a_{13}) et pH C T (a_{123}) sont faibles malgré l'intervention du pH. Dans une précédente étude le troisième paramètre (le temps) n'avait également aucune influence. Cela revient donc à conclure que seul le pH et la concentration influent de façon concrète et efficace sur l'adsorption. L'intervention d'un troisième facteur n'a aucune influence devant l'effet conjugué du pH et de la concentration.

III.1.4. Modélisation des résultats

Pour l'établissement du modèle mathématique qui décrit au mieux l'adsorption de l'Uranium sur la faujasite NaY, nous avons considéré une fonction polynomiale de degré 1 par rapport aux trois paramètres à savoir : pH, C et T.

Etablissement d'un modèle mathématique de premier degré : y_{mod}

$$y_{\text{mod}} = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 + a_3 * X_3 + a_{12} * X_1 X_2 + a_{13} * X_1 X_3 + a_{23} * X_2 X_3 + a_{123} * X_1 X_2 X_3 \quad (\text{III.5})$$

En remplaçant les coefficients par leurs valeurs:

$$y_{\text{mod}} = 54.44 - 43.83 * X_1 - 4.19 * X_2 + 1.01 * X_3 - 3.54 * X_1 X_2 + 0.42 * X_1 X_3 - 0.03 * X_2 X_3 - 0.48 * X_1 X_2 X_3 \quad (\text{III.6})$$

L'expression du modèle dans le plan de variables réelles s'écrit:

$$y_{\text{mod}} = 232 - 53.6 * \text{pH} - 1.97 * C + 0.69 * T - 0.02 * \text{pH} C + 0.002 * \text{pH} T - 0.01 * C - 0.0002 * \text{pH} C T \quad (\text{III.7})$$

Les résidus, défini par la différence entre $y_{\text{exp}} - y_{\text{mod}}$ sont analysés, les points sont tous compris entre -1 et 1, ce qui indique une bonne représentation de la situation par le modèle.

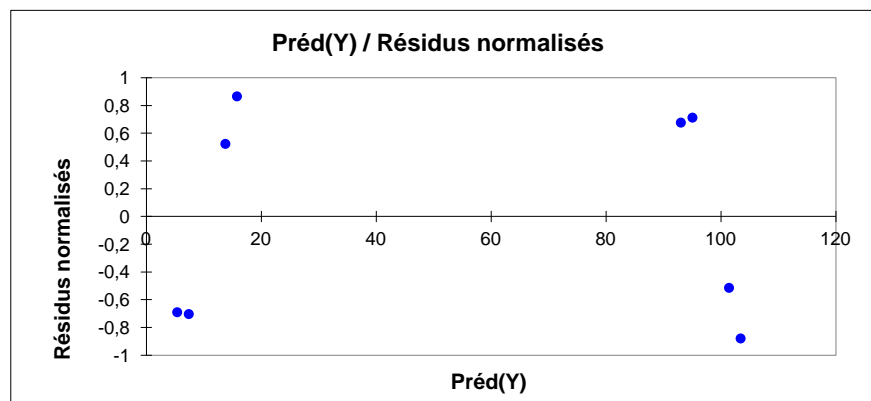


Figure III.1: Analyse des résidus (faite avec le logiciel XLSTAT)

III.1.5. Optimisation du modèle:

Le polynôme (III.7) représente l'expérimentation faite des trois facteurs étudiés à savoir le pH, la Concentration et la température de réaction de l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaY.

Ce polynôme doit maintenant être analysé et simplifié au maximum tout en gardant une représentation correcte de l'expérimentation au seuil fixé.

L'élimination des termes non significatifs du modèle est tributaire du test t de Student: analyse des moyennes et du test F: analyse des variances. Le niveau de signification retenu étant (95%), $\alpha = 0.05$ c'est-à-dire un intervalle de confiance 5% autour des différences des moyennes et du rapport des variances.

La méthode la plus directe pour tester statistiquement les différents effets calculés est l'analyse de la variance de la réponse. On désigne souvent cette méthode par son acronyme anglo-saxon ANOVA qui dérive de «analysis of variance (Baléo, 1998).

En s'appuyant sur un ensemble d'outils statistique de base, estimation et test d'hypothèse, elle permet de comparer plusieurs populations (ici coefficients).

La statique F_0 mesure l'importance de chacune des sources dans la variabilité totale de la réponse.

Test de Fisher-Snédecor

Les tables de Fisher-Snédecor donnent en fonction de ν_1 et ν_2 (degrés de libertés respectifs de MS et de MS Erreur), la valeur F telle que la probabilité de la variable aléatoire F_0 tombe dans l'intervalle $]F, +\infty[$ soit égal à une valeur α fixée à l'avance (Gaultier 1984).

D'après la table 1 de Fisher-Snédecor (donnée en annexe), $F(0.95, 1, 8) = 5.32$.

Où :

$$0.95 = 1 - \alpha \quad \alpha \text{ étant pris égal à } 0.05$$

1: degré de liberté des paramètres de MS.

8: degré de liberté des paramètres de MS Erreur

Tous les coefficients dont le F_0 est supérieur à $F = 5.32$ ont une signification statistique.

La comparaison de F_0 à F indique la probabilité de rejeter à tort l'hypothèse nulle H_0 qui traduit l'absence de l'effet du facteur considéré.

Test de Fisher- Student:

Il existe des tables numériques dites de Fisher- Student qui donnent en fonction de la variable v_2 , la valeur positive t telle que la probabilité que $|t^*|$ tombe sur l'intervalle $]t, +\infty[$ soit égale à une valeur α fixée à l'avance (Gaultier, 1984).

D'après la table 2 donnée en annexe relative au test de Student, pour un degré de confiance de 95% et 8 degrés de liberté $t(0.95,8) = 2.306$.

t^* étant sont les valeurs du test de student des coefficients a_i ; $t^* = \sqrt{F}$

Tous les paramètres dont le t^* est supérieur à t sont statistiquement significatifs.

Le test de Student confirme bien ce qui a été trouvé par l'analyse de la variance (voir représentation de Pareto illustrée par la figure III.2. Tous les coefficients dont la valeur est en dessous de la ligne verticale (en pointillés rouge) peuvent être éliminés. Cette ligne représente la magnitude minimum des effets ayant une signification statistique pour un degré de confiance de 95%.

Les coefficients pouvant être éliminés sont : a_{23} , a_{123} , a_{13} , a_3 , a_{12} , a_2 , représentant respectivement les interactions C T, pH C T, pH T, T, pH C et C.

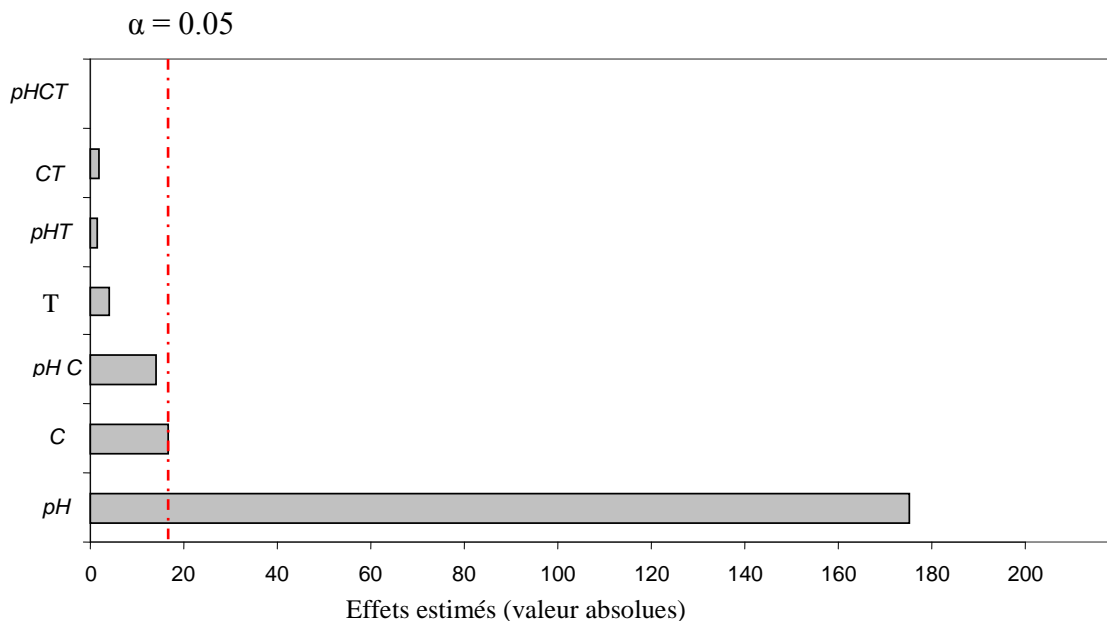


Figure III.2: Représentation de Pareto des effets estimés et comparés par le test de Student

Notre modèle se réduit donc à :

$$y_{mod} = 54.44 - 43.83 * X_1, \text{ soit, en revenant aux variables réelles : } y_{opt} = 232 - 53.6 * pH$$

III.1.6. Vérification du modèle

Le tracé de $y_{\text{exp}} = f(y_{\text{opt}})$ est une droite dont le coefficient de corrélation R^2 est égale à 0.998 (voir figure III.7).

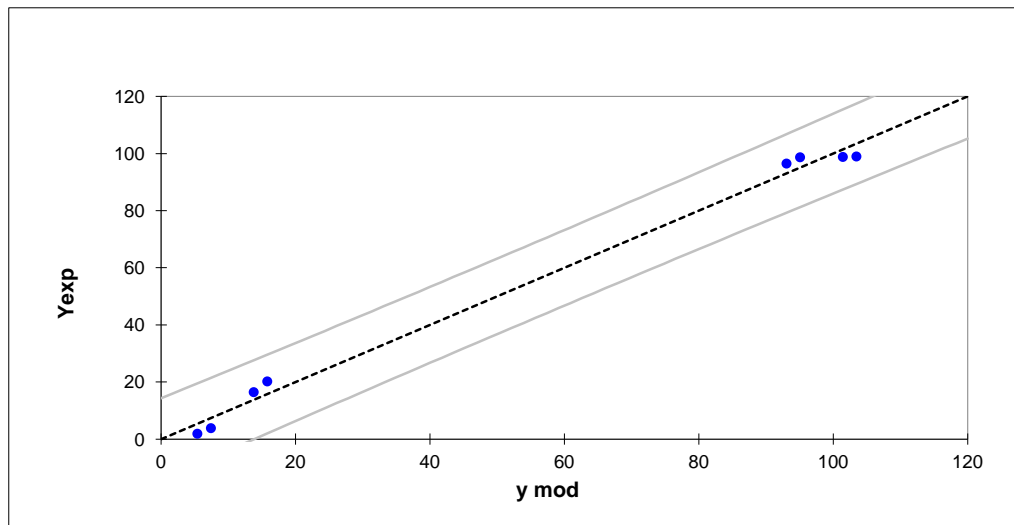


Figure III.3: Vérification du modèle après optimisation (faite avec le logiciel XLSTAT)

Conclusion:

L'utilisation du plan factoriel 2^3 nous a permis d'identifier les paramètres influents de l'adsorption de l'uranium sur la faujasite NaY sous les conditions considérées. De tous les paramètres étudiés, le pH présente une réelle influence sur le processus d'adsorption dans le domaine étudié.

Les tests de Fisher-Snedecor et de Fisher-Student nous ont permis d'éliminer les interactions n'ayant pas de signification statistique à la valeur de alpha imposée ($\alpha = 0.05$).

Pour une plus grande précision (98%) par exemple, les coefficients a_2 puis a_{12} respectivement relatifs à la concentration et pH-concentration doivent être pris en considération dans l'équation (voir fig. III.2).

Le polynôme du premier degré optimisé dont l'équation est:

$y_{\text{mod}} = 54.44 - 43.83 * X_1$ où X_1 est la variable réduite du pH, soit, en revenant aux variables réelles $y_{\text{opt}} = 232 - 53.6 * \text{pH}$ est représentatif de l'adsorption de l'uranium VI sur la faujasite NaY avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,998$ et une précision préalablement imposée de 95% ($\alpha = 0.05$). Ce qui signifie que quelque soit la concentration et la température de l'expérience seul le pH exerce une influence sur l'adsorption de l'uranium sur la NaY. Le pH optimum est de 2.5.

III.2. Procédure expérimentale d'adsorption de l'ion uranyle.

Cette partie a pour objectif d'étudier l'adsorption de l'Uranium (issu de solutions synthétiques) par les matériaux élaborés afin de dégager les paramètres optimaux.

La solution uranifère (solution mère) utilisée dans ces expériences a été préparée par dissolution d'une quantité de sel de nitrate d'uranyle hexahydraté ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) dans de l'eau distillée. La concentration de la solution préparée est de 1g/l. les solutions filles sont préparées à partir de la solution mère.

Les essais d'adsorption en batch sont effectués dans le but d'observer l'effet de certains paramètres opératoires pouvant influencer l'adsorption de l'uranium sur les échantillons étudiés. Ces paramètres sont : la concentration initiale de la solution uranifère, son pH, le rapport solide liquide, le temps de contact et la température

Les expériences sont réalisées en discontinu, dans une série de flacons de 200 ml, où une masse de matériau est mise en contact avec la solution de nitrate d'uranyle. Le mélange est soumis à agitation sur une secoueuse à 350 tours /min. Les deux phases solide et liquide sont séparées par centrifugation. L'uranium non adsorbé des filtrats est analysé par (spectrophotométrie UV/Visible) par la méthode Arsenazo-III (Fritz, 1959) le pourcentage d'adsorption ou taux d'adsorption est calculé selon la formule (III.1).

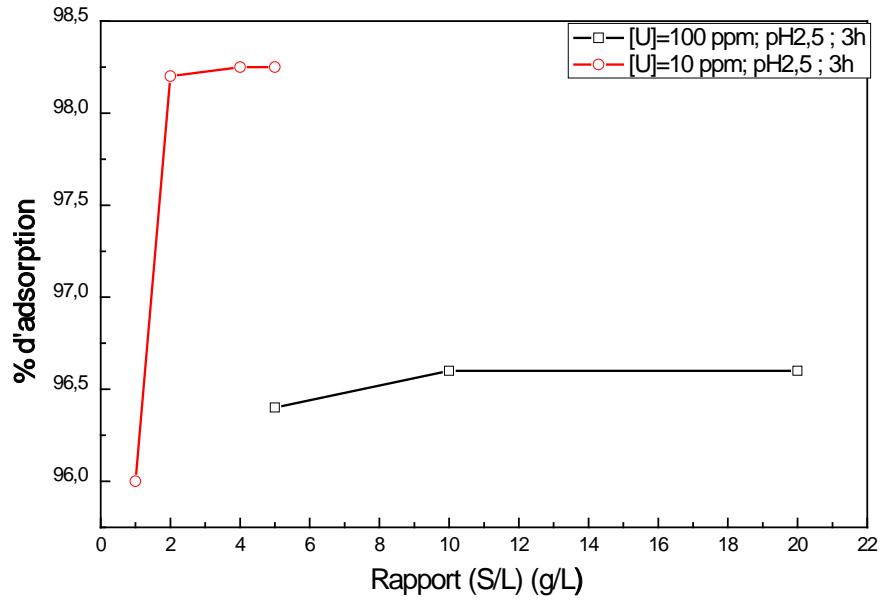
III.2.1. Influence des paramètres opératoires

Dans ce chapitre nous avons examiné l'influence des paramètres tels que le pH, le rapport solide/liquide, la température et la concentration initiale sur le taux d'adsorption de l' UO_2^{2+} sur les matériaux de bases et les matériaux organiquement modifiés.

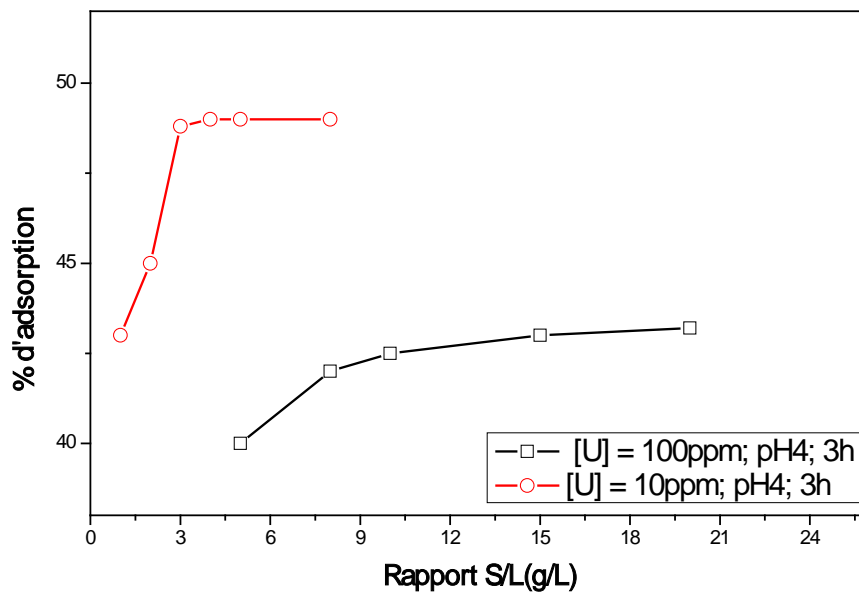
III.2.1.1. Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement de l'adsorption

Pour étudier l'effet de la masse de la faujasite NaY et de l'argile sur la rétention de l'ion uranyle aux faibles et aux fortes concentrations nous avons varié les rapports solide liquide à température ambiante.

La figure III.4 montre l'effet du rapport S/L sur le taux d'adsorption en uranium.



(a)



(b)

Figure III. 4: Effet de la masse de la zéolite NaY (a) et de la bentonite (b) sur le rendement de l'adsorption de l'uranium

Ainsi, nous pouvons déduire les meilleurs rapports solide/ liquide pour chaque matériaux et chacune des concentrations: 2g /L et 3 g/L respectivement pour la NaY et l'argile pour une solution à 10mg/L en Uranium.

10g et 15 g/L respectivement pour la NaY et l'argile pour une solution à 100mg/L en Uranium.

Nous remarquons qu'en augmentant le rapport solide/liquide il est possible d'atteindre des rendements de 98 % pour la zeolithe NaY. Pour la bentonite par contre, l'effet du rapport S/L sur le rendement est peu perceptible, sinon stable. Nous pensons que cela est du à l'élévation du pH engendré par la quantité importante de solide dans la solution.

III.2.1.2. Effet du pH sur le rendement de l'adsorption:

L'effet du pH de la solution de nitrate d'uranyle sur l'adsorption de l'uranium sur les matériaux est étudié dans la zone 2 à 12 à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Les pH sont ajustés en utilisant des solutions de KOH et d'acide chlorhydrique concentrées afin de ne pas changer le rapport solide /liquide. Les concentrations initiales de la solution uranifère sont fixées à 10 et 100 ppm, le rapport solide / liquide est fixé selon le matériau et la concentration étudiée. Un pH optimum est déterminé pour chaque matériau.

III.2.1.2.1. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaY

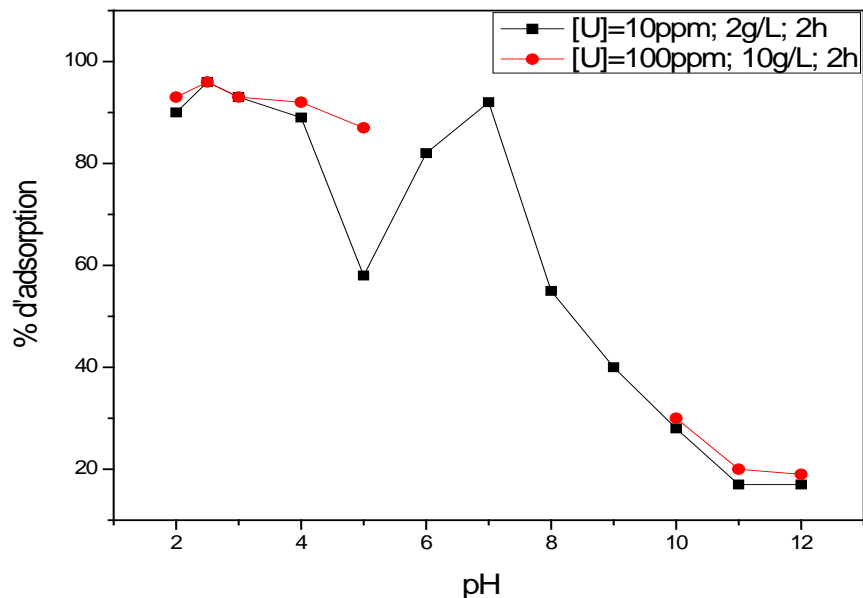


Figure III.5 Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de l'uranium par la zéolithe NaY

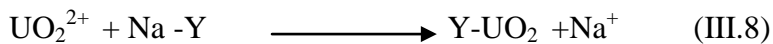
La figure III.5 montre que l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaY est fortement dépendante du pH. La meilleure valeur de pH est de 2,5 pour la Faujasite NaY et cela quelque

soit la concentration en uranium comme suggéré par la planification factorielle des expériences où les taux d'adsorption atteignent les 98 % pour des concentrations initiales en uranium de 10mg/L et 100mg/L. Les taux élevés observés entre 6 et 8 sont dus à la précipitation).

Il est à noter que les cations sodium de la zéolithe NaY s'échangent avec des espèces cationiques d'uranium, d'où les faibles taux d'adsorption aux pH basiques où les espèces anioniques d'uranium sont présentes exclusivement.

Au vu de ces résultats et en considérant le diagramme des espèces aux faibles et aux fortes concentrations (10^{-5} M et 10^{-4} M en uranium) nous pouvons émettre les constatations suivantes: La zéolithe NaY fixe l'uranium aux pH acides où l'ion uranyle UO_2^{2+} est présent exclusivement. L' UO_2^{2+} est échangé avec les cations Sodium de la zéolithe. La réaction (III.8) a probablement lieu.

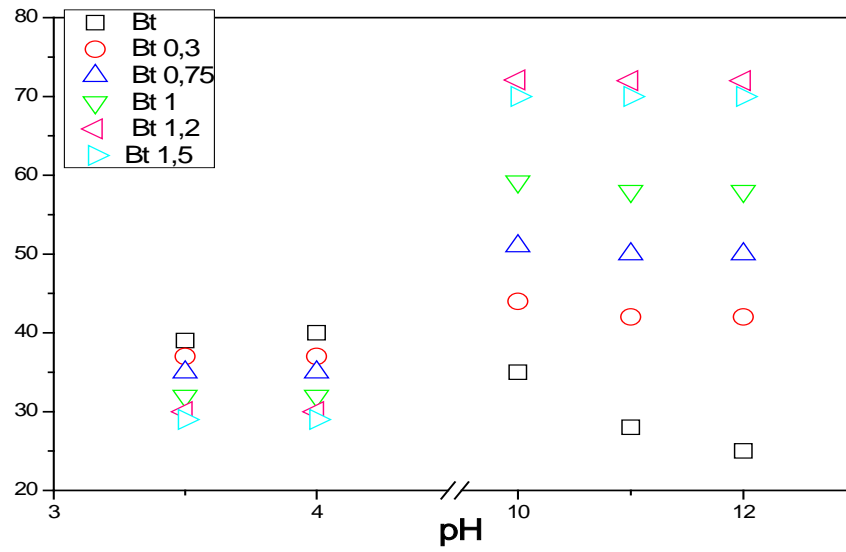
Pour les concentrations de 100 mg/L, la zone de pH de 5 à 9 a été sciemment occultée car c'est une zone de forte précipitation de l'uranium qui demande des méthodes d'analyse des matériaux après adsorption et qui pose le problème récurrent de la contamination des appareils.



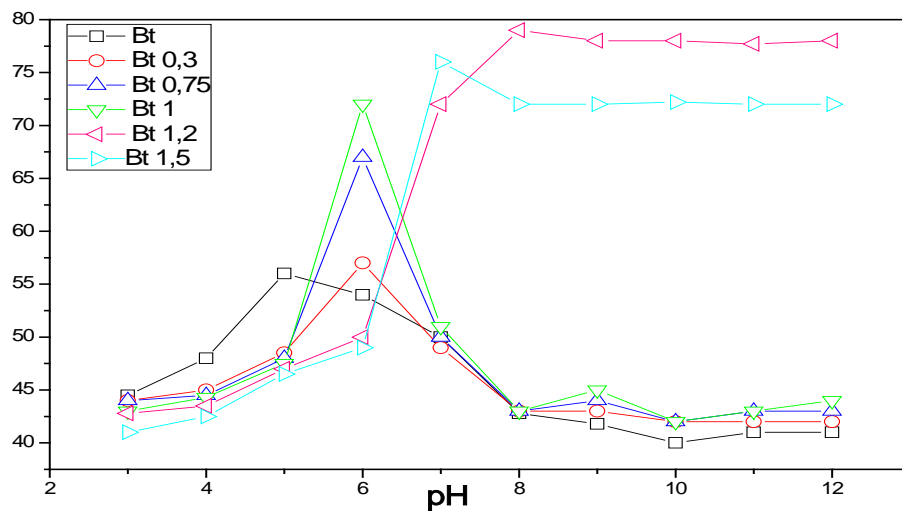
III.2.1.2.2. Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de l'uranium sur la bentonite naturelle et ses modifications organiques:

Les figures III.36 a et b illustrent l'effet du pH allant de 3 à 12 relatif à l'élimination des espèces d'uranium sur la bentonite et les bentonites modifiées organiquement avec le HDTMA-Br à différents pourcentages de la CEC. Il est évident que l'élimination de l'uranium est fortement dépendante du pH de la solution qui influe directement sur la spéciation de l'adsorbat (Krestou, 2004).

On remarque que les meilleurs taux d'adsorption de 56% et 42 % sont atteints à pH 5 et 4 pour la bentonite naturelle pour une concentration initiale de 10 et 100 mg/L en Uranium respectivement. Ces taux diminuent aux pH acides en fonction du taux de modification de la bentonite. Ils décroissent jusqu'à 46.5% et 29% pour la Bt 1.5 aux mêmes pH et aux mêmes concentrations. Les rendements s'améliorent aux pH basiques jusqu'à atteindre les 78% et 72% pour Bt 1.2 à pH 8 respectivement pour des concentrations initiales de 10 et 100 mg/L en U. Ces taux sont maintenus constants jusqu'à pH 12.



(a)



(b)

Figure III.6. Effet du pH sur le rendement de l'adsorption de l'uranium par la bentonite et ses modifications organiques. (a): $S/L=15\text{g/L}$, $[U]=100\text{ mg/L}$, $t=3\text{h}$
 (b) $S/L=3\text{g/L}$, $[U]=10\text{ mg/L}$, $t=3\text{h}$;

Nous rappelons à cet effet, que dans un système ouvert à l'atmosphère (Krestou 2004) l'uranium est présent exclusivement sous la forme de cations d'uranyle UO_2^{2+} jusqu'à pH 3. Une augmentation du pH de la solution favorise la formation d'ions mono et polynucléaires

cationiques d'uranium tels que $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ et l'espèce neutre $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$.

L' $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ n'apparaît qu'aux fortes concentrations à pH 4.5. entre pH 5.5 et 7, les espèces cationiques et anioniques se partagent le domaine de spéciation (les espèces carbonates uranyle anioniques $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, les espèces hydroxo cationiques $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ et l'espèce neutre $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$).

Au-delà de pH 8,5 l'uranium est totalement sous la forme de complexes anioniques carbonatés d'uranium $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

En se basant sur les figures Figure III.6. (a) et (b) et les figures I.4 (a) et (b) relatives respectivement aux Effets du pH sur le rendement de l'adsorption de l'uranium par la bentonite, les organobentonites et au diagramme des espèces de l'uranium aux faibles et aux fortes concentrations, on peut faire les constatations suivantes: Les bentonites organiques accommodent leurs affinités aux espèces uranium en fonction du pH de la solution uranifère et de leurs taux de modification organique. En effet, la bentonite naturelle fixe modérément (40%) les ions suivants présents à pH4 aux fortes concentrations en Uranium (100 mg/L): l'ion uranyle UO_2^{2+} , l' $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ainsi que UO_2OH^+ .

Aux faibles concentrations en uranium (10 mg/L) et à pH optimum 5 sont présentes les espèces UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ ainsi que l' UO_2^{2+} qui continue à exister à un taux de 40%. La bentonite fixe ces espèces à un taux modéré de 56%.

Lorsque les bentonites sont modifiées, et pour de faibles concentrations en uranium, on observe un déplacement du pH optimum vers les zones basiques : il oscille de pH 6 pour Bt 0.3 à pH 8 pour Bt1.2. Ainsi Bt 0.3 et Bt 0.75 et Bt1 modifiées respectivement à 30, 75 et 100% de la CEC adsorbent efficacement à pH 6. A ce pH sont présentes les espèces cationiques UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ et anioniques $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ $(\text{OH})_3^-$ en très faible quantité (10% max). A partir d'une modification de 120% de la CEC les bentonites organiques maintiennent un pH optimal basique (7 pour Bt1.5 et 8 pour Bt1.2) où les espèces $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ font leur apparition.

La bentonite Bt1.5 présente toutefois des taux d'adsorption inférieurs à Bt1.2, cela est certainement dû à l'encombrement stérique des tensioactifs qui ne permettent plus la mobilité de l'uranium dans l'espace interfoliaire. Le meilleur taux de modification semble donc être de 120% de la CEC (Bt1.2) où l'espace interfoliaire est suffisamment grand pour permettre la

pénétration des espèces uranyles sans que les chaînes alkyles ne constituent un obstacle pour le déplacement de celles-ci.

L'allure du graphe de pH aux fortes concentrations en uranium (fig. III.6 (a)) est similaire à celui des faibles concentrations (fig. III.6 (b)) sauf que la zone de pH de 5 à 9 a été sciemment occulté car c'est une zone de forte précipitation de l'uranium. Il est à noter que les bentonites présentent des comportements complètement opposés selon qu'elles se trouvent dans un milieu uranifère acide ou basique. En effet, la bentonite naturelle présente le meilleur taux d'adsorption de l'uranium à pH4 et le plus faible aux pH basiques. En revanche, une bentonite organique modifiée à 120% de sa CEC présente des taux très faibles aux pH acides et le meilleur à pH basique. Ces résultats sont prévisibles puisque le but de la modification organique est l'adsorption des espèces anioniques présentes aux pH basiques. Cependant, comme pour le cas des faibles concentrations en uranium Bt1.5 présente des taux plus faibles que Bt1.2 à cause de l'encombrement stérique engendré par la forte concentration de micelles.

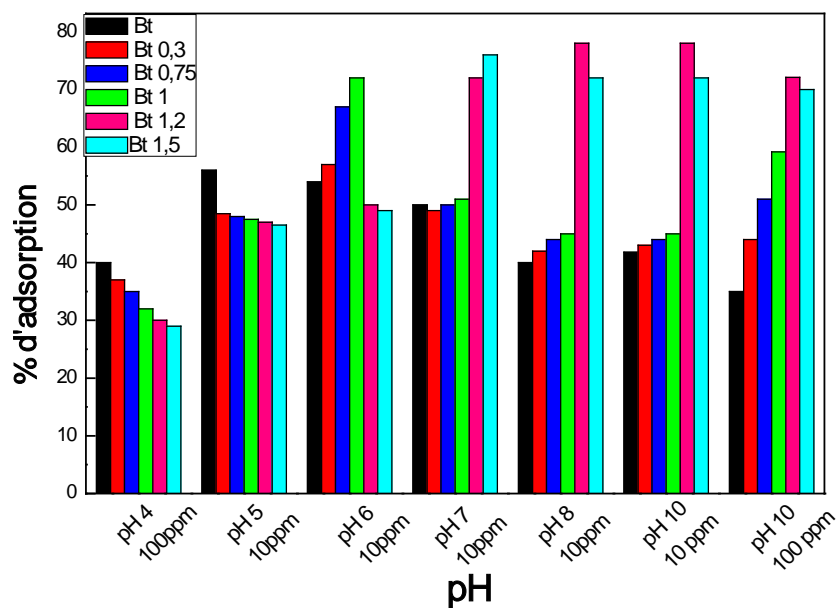


Figure III.7 : Histogramme montrant les rendements d'adsorption de la bentonite non modifiée et des bentonites organiques en fonction du pH

L'histogramme (Figure III.7), est une synthèse de ce qui a été énoncé plus haut. Son examen permet d'avoir une vision plus générale du comportement des différentes bentonites vis-à-vis des ions uranium sur une large plage de pH. En effet la bentonite non modifiée se démarque aux pH 4 à 5. Les bentonites échangées à un maximum de 1 CEC adsorbent efficacement à pH 6.

Les bentonites modifiées à un taux supérieur à la CEC présentent de meilleurs taux d'adsorption aux pH basiques grâce aux tensioactifs formants des bicouches.

Un facteur important qui pourrait expliquer ces taux d'adsorption élevés qui concerne les bentonites modifiées à des taux supérieurs à leurs CEC est la facilité de détachement des ions alkyles formant des bicouches et qui se substitueraient aux ions cationiques d'uranium (Marek 2010 a), mais aussi leur pouvoir à retenir les ions anioniques (Anieska 2012). Les ions alkyle en mono couche sont plus difficilement détachables (voir Figure III.8).

Un autre point important à signaler au vu de cet histogramme est la contribution importante des bentonites organiques au phénomène de sorption à pH 10 aux fortes concentrations comparées aux faibles concentrations.

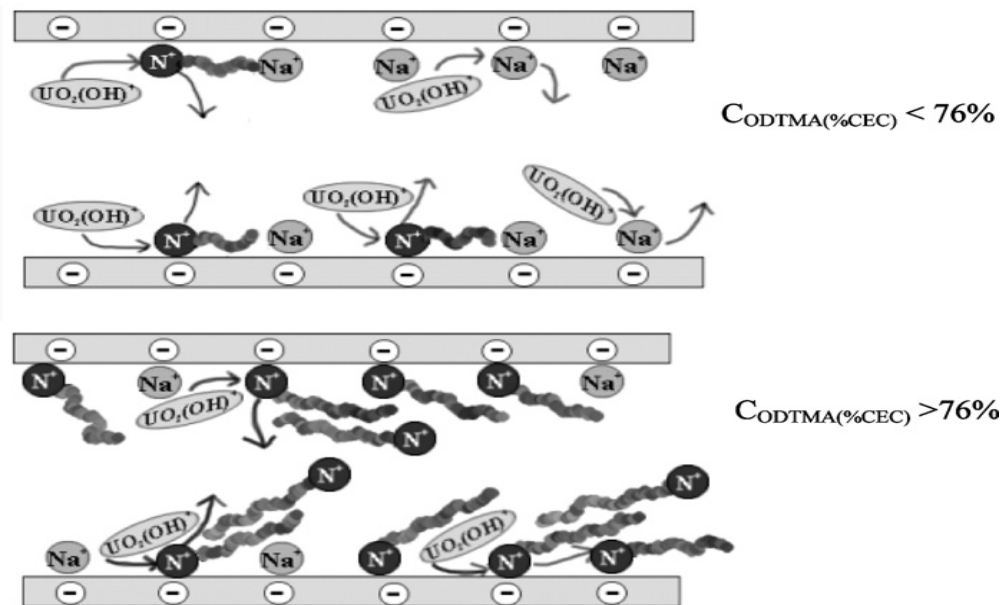


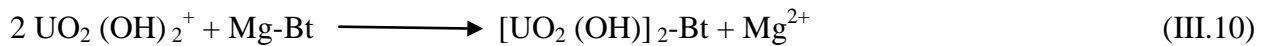
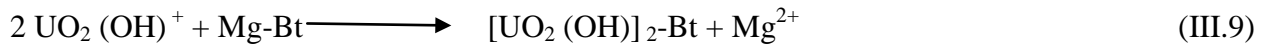
Figure III.8: Schéma montrant le mécanisme d'échange uranium - tensioactif sur une organobentonite (Marek, 2010 a)

III.2.1.2.2.1. Mécanismes possibles:

Différentes réactions sont proposées dans la littérature pour décrire la sorption de l'uranium sur des matériaux organiquement modifiés (Agnieska (2012 b), Marek (2010 a)). Voici celles qui nous semblent les plus probables dans le cas de nos matériaux, en fonction de leur taux d'échanges.

A des pH compris entre 4 et 5, l'adsorption de l'uranium a lieu par un mécanisme d'échange cationique avec les ions magnésium présents dans la bentonite naturelle (Bt), non modifiée.

cet échange peut être exprimé par les réactions suivantes où Mg-Bt est la bentonite magnésique, Mg étant l'élément échangeable le plus présent dans la bentonite (telle que suggérée par fluorescence X)

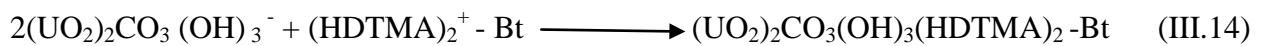


Lorsque la bentonite est échangée à un maximum de 1.0 CEC, les réactions d'échange suivantes ont probablement lieu à pH6:



Lorsque la bentonite est échangée à 1.5 CEC, la présence de mono et bicouches de tensioactif permettent deux types de réactions à pH7

$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3 (\text{OH})_3^-$ interagit avec les bicouches de tensioactif :

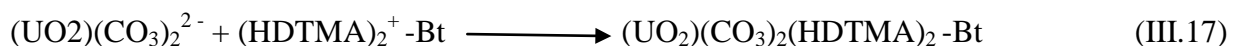
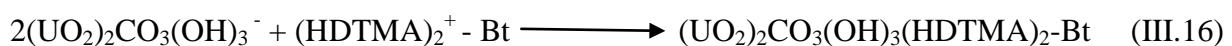


Alors que $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ s'échange avec les tensioactifs formant des mono et bicouches:



de plus, $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$, considérée comme espèce neutre, adhère à la surface de la bentonite par un mécanisme complexe qui consiste en une polymérisation ou précipitation de surface / complexation avec les sites AlOH et SiOH de la bentonite formant des liaisons de type: AlOUO_2^+ ou SiOUO_2^+ (Mc Kinley, 1995; Turner, 1996; Prikryl, 2001).

A pH8, la bentonite échangée à 1.2 CEC est garnie majoritairement par des bicouches de tensioactif qui interagissent avec les espèces anioniques selon les réactions suivantes:



III.2.1.2.2.2. Comparaison de l'efficacité des bentonites par rapport au matériau de synthèse

L'étude de pH permet de sélectionner non pas un matériau mais une série de matériaux pouvant être efficaces dans différentes régions de pH. L'histogramme suivant permet une comparaison entre le matériau de synthèse (zéolithe NaY) et l'argile de Maghnia modifiée et non modifiée :

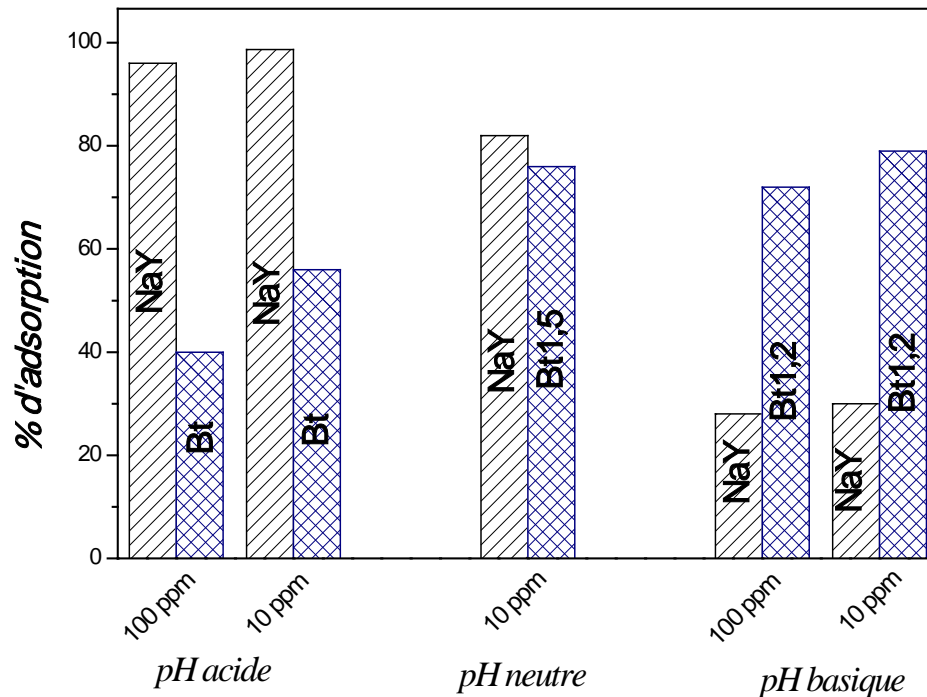


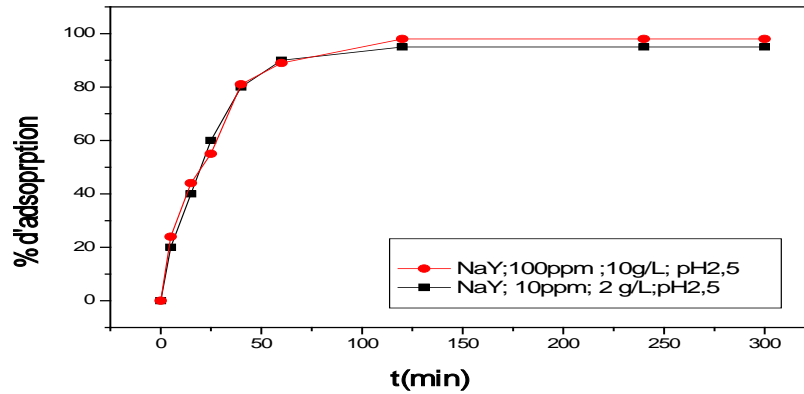
Figure III.9: Histogramme comparatif des rendements de la zéolithe et de la bentonite ou organobentonites au niveau des trois zones de pH

Aux pH acides la zéolithe NaY est sans conteste le matériau qui adsorbe le mieux (taux de 95%) l' UO_2^{2+} présent exclusivement à pH3. La bentonite n'a pas beaucoup d'affinités pour cette espèce (taux de 55% max). A pH neutre, l'écart des rendement est réduit entre la zéolithe NaY (82%) et la bentonite organique 1.5 (70%). Aux pH basiques une inversion de situation est observée: la bentonite échangée à 120% de sa CEC montre de meilleurs taux d'adsorption (taux de 80%) que la zéolithe NaY dont les taux fléchissent à 30%.

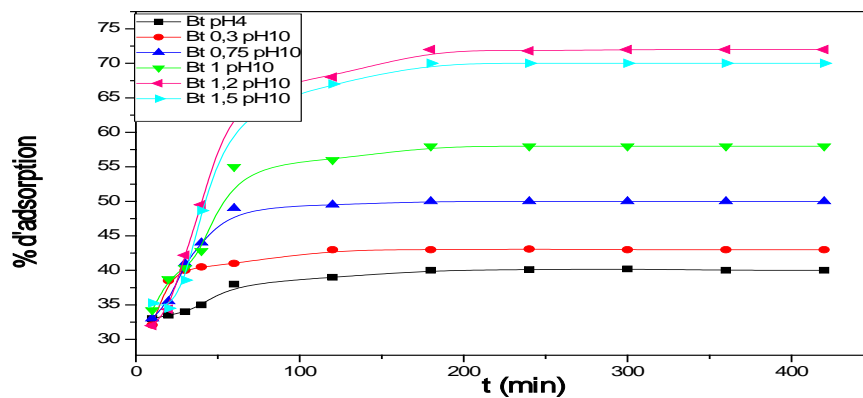
Nous pouvons conclure que le pH par son effet sur la spéciation des espèces uranifères et la modification organique des bentonites contribuent à améliorer de façon significative les performances d'adsorption de la bentonite vis-à-vis des ions uranium jusqu'à atteindre voire dépasser les performances d'un matériau synthétique (la zéolithe NaY).

III.2.1.3. Cinétique de l'adsorption de l'ion uranyle sur les matériaux synthétisés

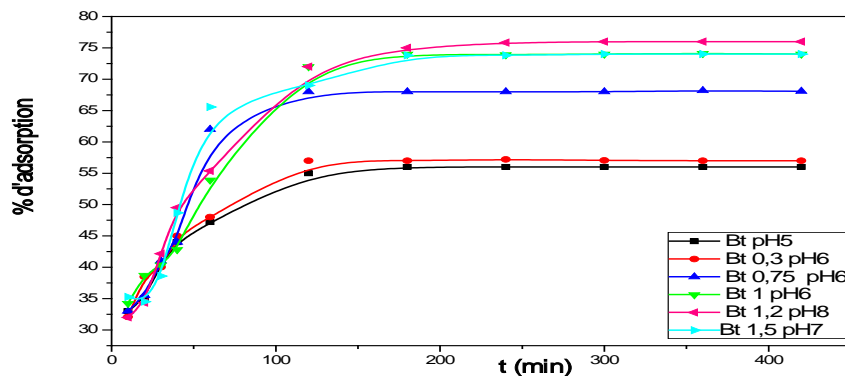
La cinétique de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux a été étudiée à la température ambiante en fixant le rapport solide /liquide, la concentration initiale de la solution uranifère et au pH optimum de chaque matériaux.



(a)



(b)



(c)

Figure III.10: Cinétique de l'adsorption de l'uranium (a) zéolithe NaY; (b) bentonite et les bentonites organiques [U] =100 mg/L; S/L= (15g/L); (c) bentonite et les bentonites organiques [U] = 10mg/L ; S/L= (3g/L).

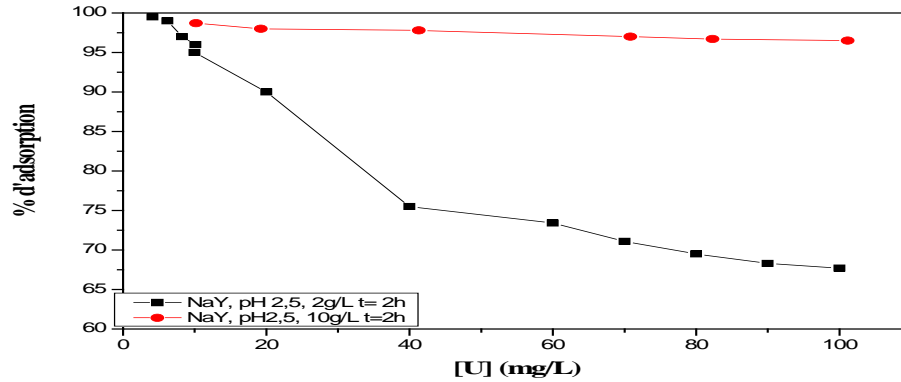
Au cours de cette étude, nous cherchons le temps nécessaire pendant lequel l'équilibre solide - soluté est atteint. L'allure des courbes, illustrées par les figures III.10. (a), (b) et (c), permet de mettre en évidence deux zones :

- La première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec des taux d'adsorption maximum au bout de 120 min de contact pour la zéolithe NaY, 180 min pour les argiles.
- La deuxième partie, plus lente, se présente sous forme d'un plateau de saturation au-delà des temps d'équilibres.

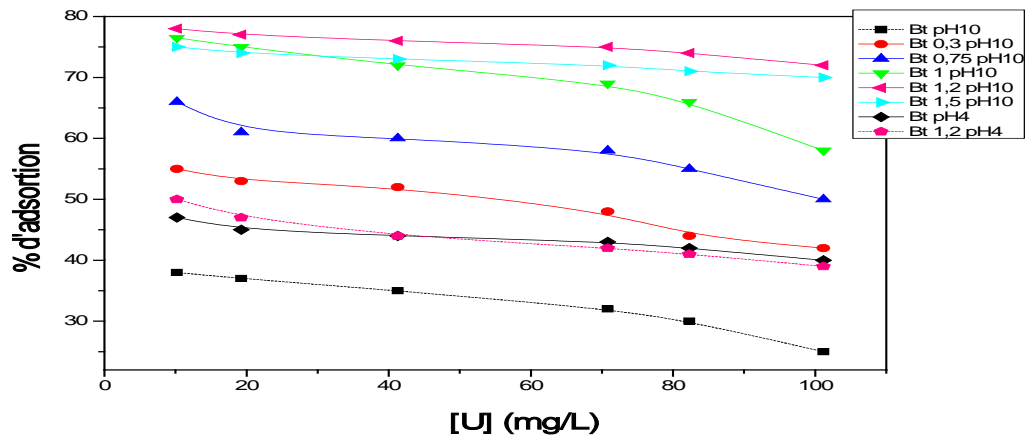
la première étape correspond à d'adsorption de l'uranium sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces interfoliaires des argiles, ou à l'intérieur des pores des zéolithes avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité solide/soluté et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants.

III.2.1.4. Effet de la concentration initiale de l'uranium sur le rendement de l'adsorption

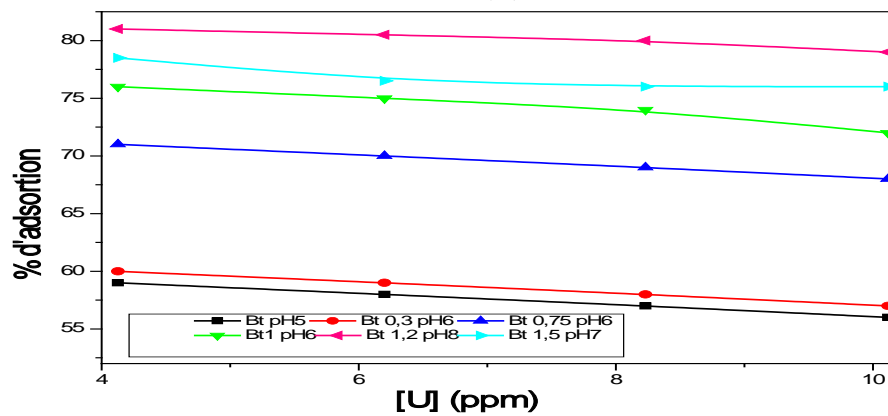
L'effet de la concentration initiale de l'uranium sur le taux d'adsorption est étudié dans les conditions propres à chaque matériau (voir Figures III.11 a, b et c) :



(a)



(b)



(c)

Figure III.11: Effet de la concentration de l'uranium sur:

- (a) La zéolithe NaY, (b) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (15g/L), t=3h, (c) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (3g/L), t=3h.

D'après les figures III.11 a, b et c, le taux d'adsorption de l'uranium sur la Faujasite NaY décroît en fonction de la concentration initiale, il varie en décroissant également sur la bentonite et les organobentonites.

III.3. Modélisation des équilibres d'adsorption

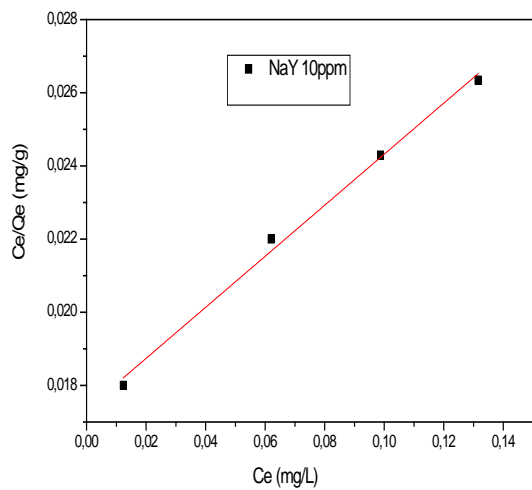
Afin de déterminer les mécanismes impliqués dans la distribution des molécules uranium entre la phase solide et la phase liquide lorsque le processus d'adsorption atteint son équilibre et d'avoir de plus amples informations sur les interactions adsorbat/ zéolithe NaY, bentonite et organobentonites, les isothermes Freundlich et de Langmuir sont appliquées.

III.3.1. Isotherme de Langmuir:

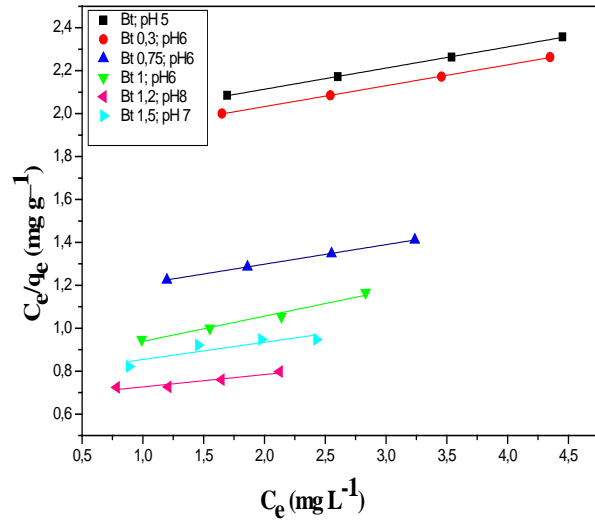
L'équation de Langmuir, dérive de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à l'adsorption des gaz. Elle a pour expression dans le cas des solutions l'équation (I.5):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{I.5})$$

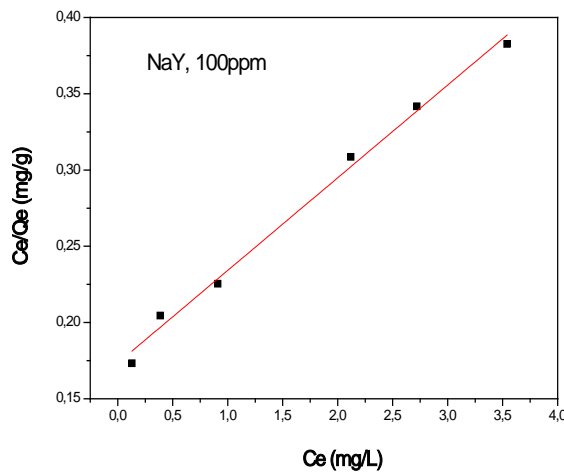
Les figures III.12. a, b, c et d donnent les isothermes de la bentonite, des organobentonites et de la NaY.



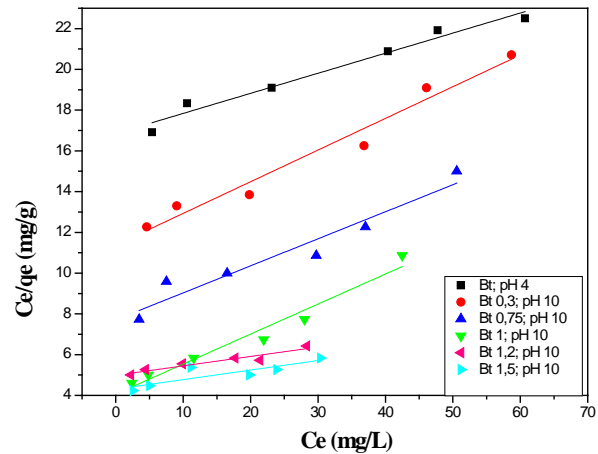
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.12 : Isothermes de Langmuir

- (a) Zéolithe NaY; S/L= (2g/L), t=2h, pH=2.5
 (b) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (3g/L) , t=3h
 (c) Zéolithe NaY S/L= (10g/L) , t=2h, pH=2.5
 (d) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (15g/L) , t=3h

III.3.2. Isotherme de Freundlich:

L'isotherme de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Elle est donnée par l'équation:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.7)$$

Les isothermes de Freundlich de la bentonite et des ses modifications organiques et de la NaY sont illustrées par les figures III.13. a, b, c et d.

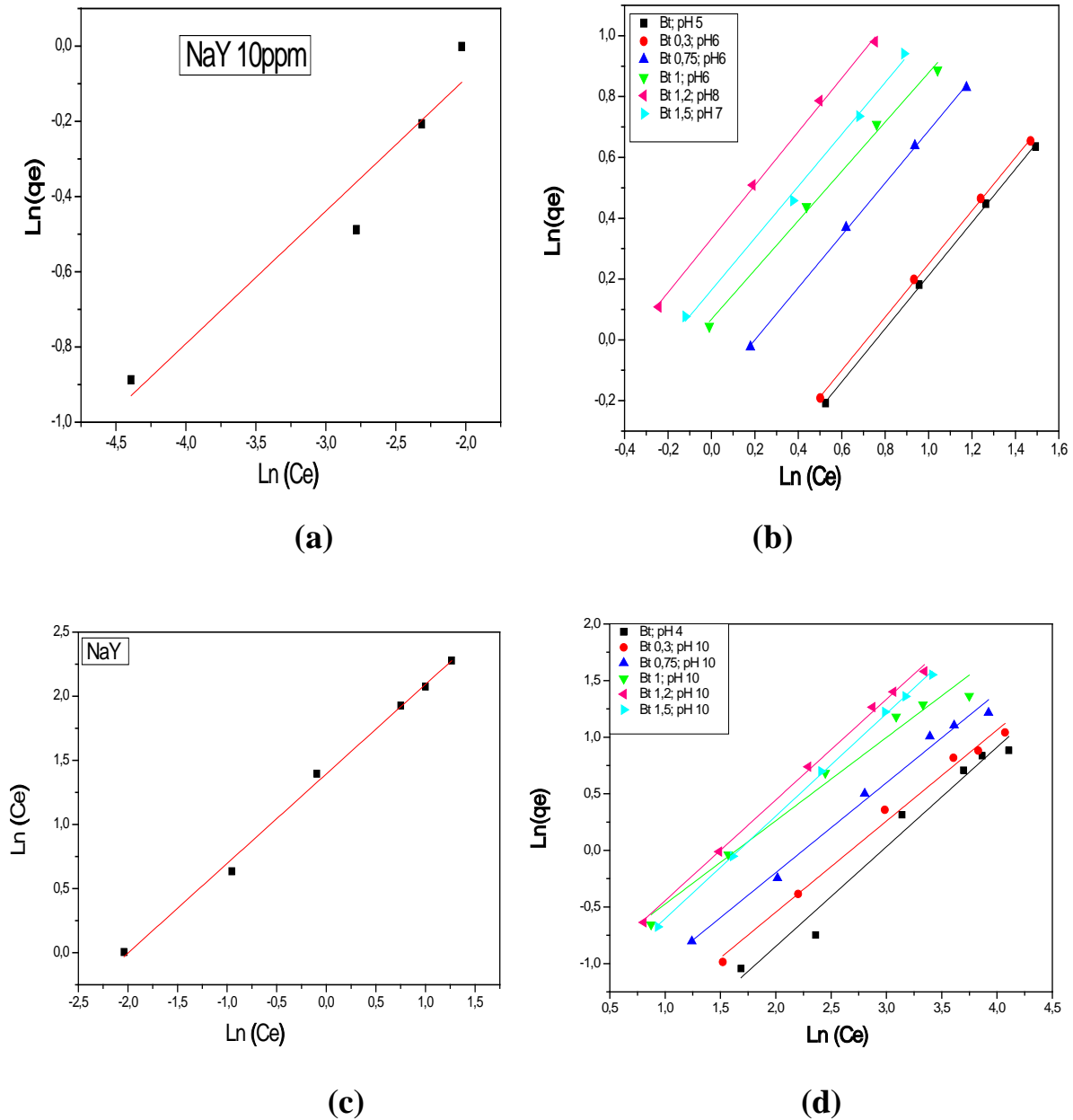


Figure III.13: Isotherme de Freundlich Bt 100

- (a) Zéolithe NaY; S/L= (2g/L) , t=2h, pH=2.5
 (b) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (3g/L) , t=3h ;
 (c) Zéolithe NaY S/L= (10g/L) , t=2h, pH=2.5;
 (d) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (15g/L) ,t=3h;

III.3.3. Isotherme de Redlich- Peterson:

Le modèle de Redlich et Peterson est donnée par l'équation (I.8) suivante:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{k_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^\beta} \quad (\text{I.8}) \quad \text{Avec } \beta \leq 1$$

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

k_{RP} , a_{RP} , β paramètres de l'équation de Redlich et Peterson avec β paramètre d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1.

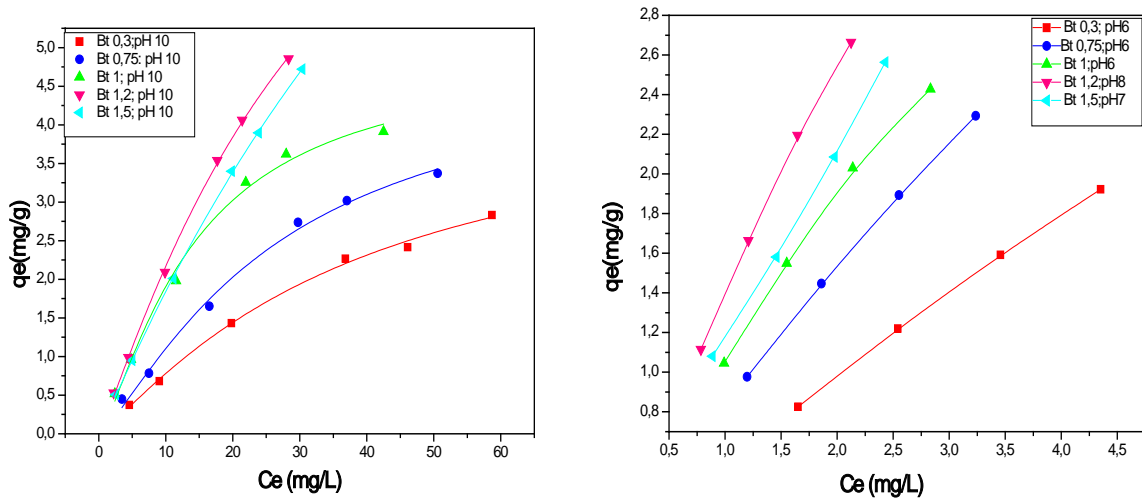


Figure III.14: Isotherme de Redlich-Peterson des bentonites organiques

(a) $S/L = (15\text{g/L})$, $t = 3\text{h}$

(b) $S/L = (3\text{g/L})$, $t = 3\text{h}$

Les résultats obtenus par les isothermes de Langmuir et de Freundlich et de Redlich-Peterson sont résumés dans le tableau III.3

Les paramètres b , Q_0 , k_f et n , sont déterminés graphiquement (en utilisant la pente et l'ordonnée à l'origine).

Tableau III.3: Paramètres des isothermes d'adsorption

[U] = 10 ppm												
	<i>Langmuir</i>				<i>Frendlich</i>			<i>Redlich -Peterson</i>				
<i>Matériau</i>	q_{exp}^* $mg\ g^{-1}$	$b0$ mn^{-1}	q_e $mg\ g^{-1}$	R^2	n	q_e $mg\ g^{-1}$	R^2	K_{RP}	a_{RP}	SSE	χ	R^2
NaY	14.05	0.391	15.87	0.998	4.04	0.7	0.957	-	-	-	-	-
Bt	8.00	0.051	8.15	0.999	0.43	0.65	0.963	-	-	-	-	-
Bt 0.3	8.20	0.053	8.27	0.999	0.70	0.62	0.964	7.49	0.18	0.00053	0.0045	0.999
Bt 0.75	10.35	0.082	11.00	0.999	0.80	0.82	0.979	10.29	0.13	0.00057	0.0035	1
Bt 1	10.70	0.109	11.10	0.965	1.14	0.88	0.976	12.31	0.33	0.00062	0.0028	0.999
Bt 1.2	16.80	0.086	17.39	0.880	1.28	0.91	0.981	15.44	0.28	0.00054	0.0027	0.999
Bt 1.5	14.30	0.104	12.44	0.696	1.11	0.94	0.989	13.22	0.13	0.00027	0.0020	1

[U] = 100 ppm												
	<i>Langmuir</i>				<i>Frendlich</i>			<i>Redlich -Peterson</i>				
<i>Matériau</i>	q_{exp}^* $mg\ g^{-1}$	$b0$ mn^{-1}	q_e $mg\ g^{-1}$	R^2	n	q_e $mg\ g^{-1}$	R^2	K_{RP}	a_{RP}	SSE	χ	R^2
NaY	14.50	0.44	15.87	0.998	4.03	0.69	0.992	-	-	-	-	-
Bt	10.25	0.0059	11.56	0.999	0.27	0.64	0.965	-	-	-	-	-
Bt 0.3	8.00	0.014	6.43	0.989	0.12	0.80	0.975	9	0.34	0.00028	0.0038	0.999
Bt 0.75	9.50	0.017	7.54	0.966	0.17	0.76	0.989	8.11	0.27	0.00025	0.0041	1
Bt 1	14	0.036	6.80	0.937	0.30	1.73	0.989	12.78	0.16	0.00028	0.0032	0.999
Bt 1.2	22	0.013	20.75	0.922	0.26	1.89	0.997	19.13	0.31	0.00037	0.0037	0.999
Bt 1.5	16	0.009	17.92	0.917	0.22	1.91	0.999	18	0.33	0.00040	0.0035	0.999

Conclusions :

L'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaY et la bentonite est très bien représentée par le Modèle de Langmuir pour les faibles et les fortes concentrations en uranium (voir coefficients de corrélation). Ce modèle considère que l'adsorption se fait en monocouche et que la surface de l'adsorbant est homogène.

Nous constatons cependant, que les coefficients de corrélation au modèle de Langmuir diminuent en faveur des coefficients de corrélation au modèle de Freundlich pour les organobentonites. En effet, ces derniers s'améliorent en fonction du taux de modification des organobentonites dont la surface est altérée du fait de l'échange cationique avec les ions alkylammonium du HDTMA-Br.

Ces constatations, prévisibles, confirment une fois de plus la complexité du mécanisme de sorption des espèces d'uranium dans les organobentonites. Mécanisme complexe, constitué d'échange cationique, d'adsorption, de précipitation et de complexation de surface.

En outre et malgré les coefficients de corrélation élevés de l'équation de Freundlich, les capacités d'adsorption maximales calculées selon ce modèle sont inférieures aux capacités adsorbées à l'équilibre, ceci signifie que l'hypothèse de l'existence de différents types de sites d'adsorption d'énergies différentes mais de même entropie n'est pas en accord avec l'expérience.

Pour cela un autre modèle a été appliqué, il s'agit du modèle de Redlich peterson. Ce modèle prend en charge l'hétérogénéité de la surface des matériaux et est applicable à plusieurs niveaux de concentrations. Les capacités d'adsorption calculées par ce modèle sont proches de celles calculées expérimentalement et le calcul d'erreur est faible pour tous les matériaux organiquement modifiés.

Nous pouvons donc conclure que la modélisation de équilibres d'adsorption des ions uranium sur les matériaux testés a montré que les organobentonites possèdent effectivement des propriétés adsorbantes importantes voire plus intéressantes que celles des adsorbants de départ et que celles-ci peuvent être exploitées dans différents domaine de pH, où les ions uranium peuvent exister sous différentes formes (cationiques, anioniques, mélange de cations et d'anions et même des espèces neutres).

III.4. Modélisations de la cinétique d'adsorption de l'uranium

Afin de comprendre la cinétique d'adsorption de l' UO_2^{2+} sur les matériaux que nous avons élaborés, nous avons appliqué les quatre modèles que nous avons cités au chapitre I à savoir:

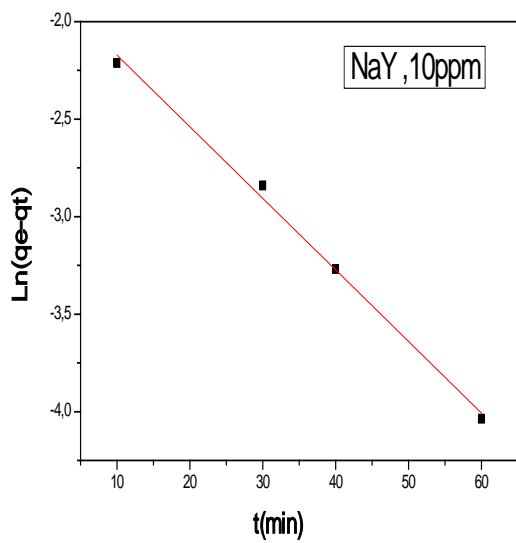
Le modèle du pseudo premier ordre, le pseudo second ordre, le modèle de D.R et le modèle intraparticule.

III.4.1. Modèle du pseudo premier ordre

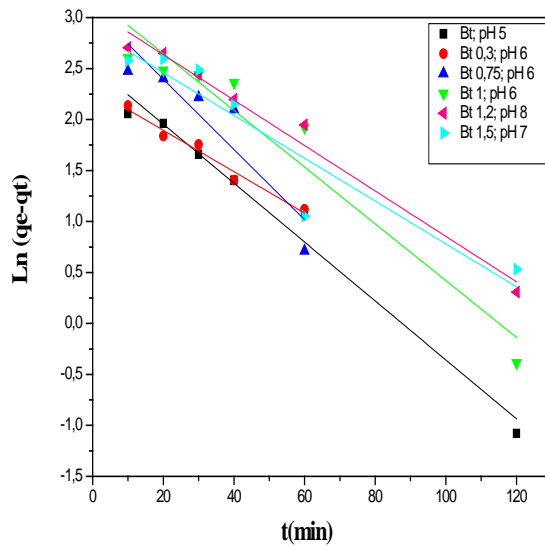
Est décrit par l'équation (I.9)

$$\text{Log}[q_e - q_t] = \text{Log}q_e - \frac{k}{2.3}t \quad (\text{I.9})$$

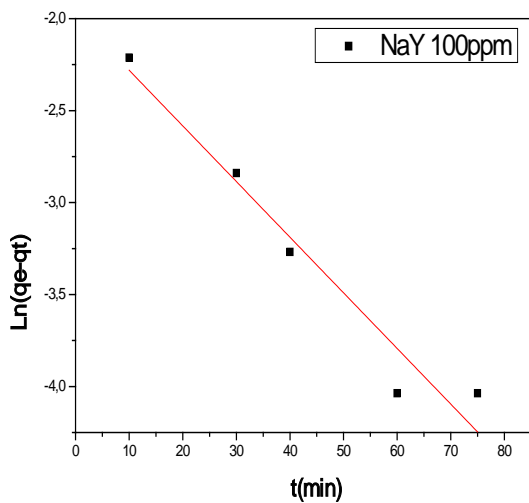
Les figures III.15 a, b, c et d montrent le modèle du pseudo premier ordre de la bentonite, des organobentonites et de la NaY.



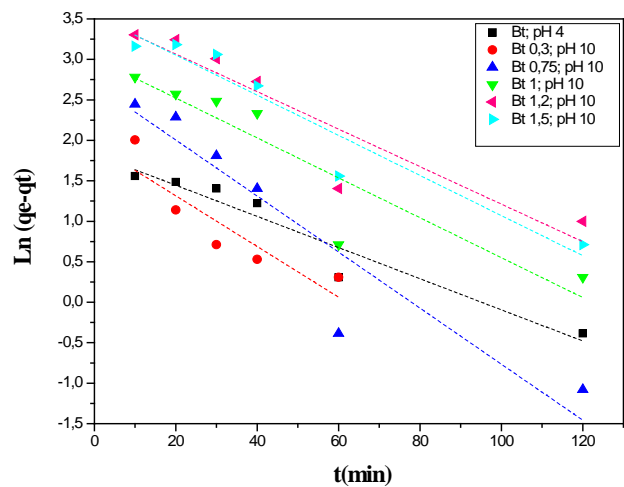
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.15 : Modèle du pseudo premier ordre

(a) zéolithe NaY ; S/L= (2g/L); [U] =10 mg/L; pH=2.5

(b) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (3g/L) ; [U] =10mg/L

(c) Zéolithe NaY; S/L= (10g/L) ; [U] =100 mg/L pH=2.5

(d) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (15g/L); [U] =100 mg/L

III.4.2. Modèle du pseudo second ordre:

Le modèle est décrit par l'équation (I.10).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (\text{I.10})$$

Les figures III.16 a, b, c et d montrent le modèle du pseudo second ordre de la bentonite, des organobentonites et de la NaY respectivement.

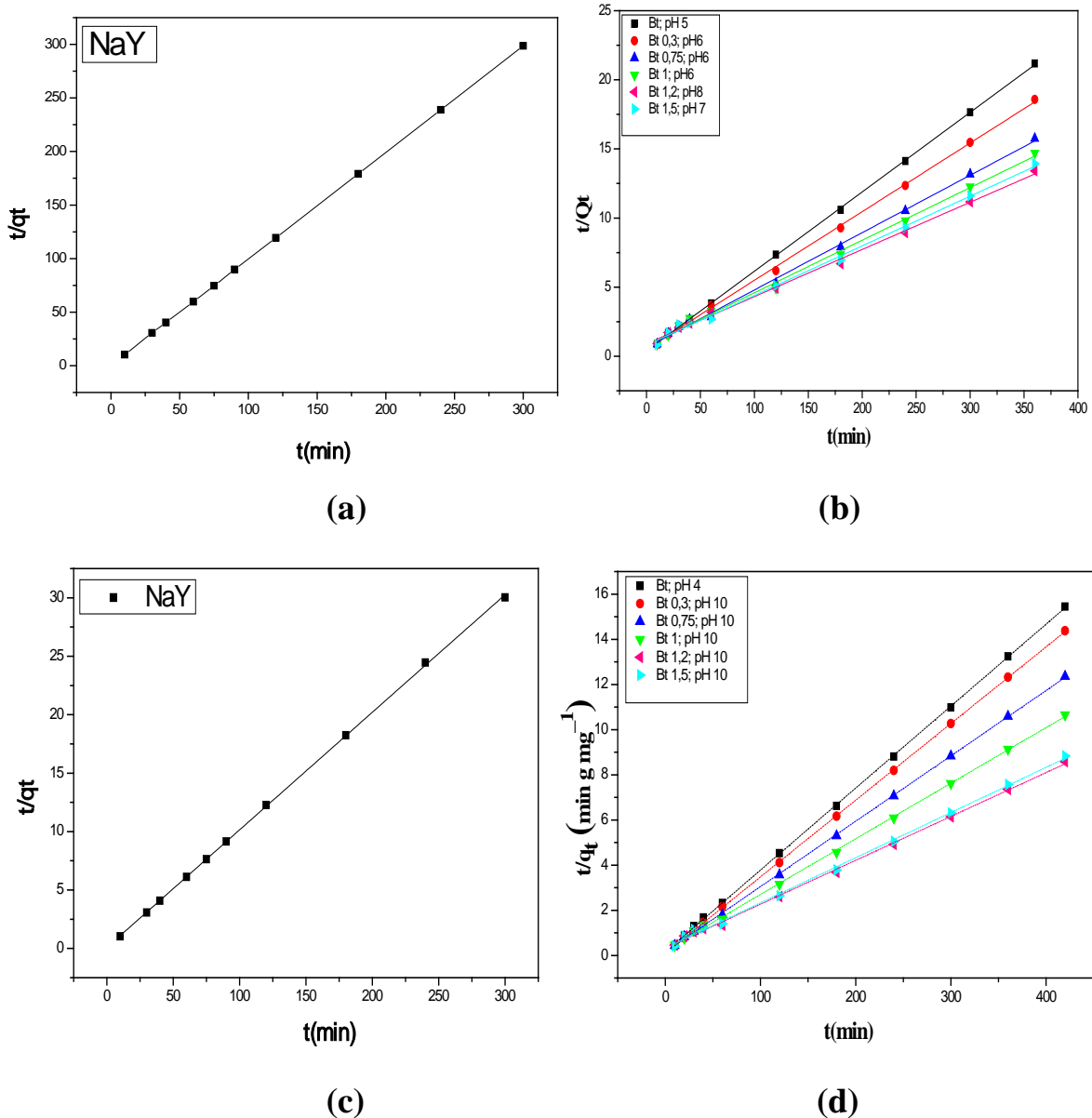


Figure III.16 : Modèle du pseudo second ordre de la faujasite NaY
 (a) zéolithe NaY ; $S/L = (2\text{g/L})$; $[U] = 10\text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2.5$
 (b) la bentonite et les bentonites organiques $S/L = (3\text{g/L})$; $[U] = 10\text{mg/L}$
 (c) Zéolithe NaY; $S/L = (10\text{g/L})$; $[U] = 100\text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2.5$
 (d) la bentonite et les bentonites organiques $S/L = (15\text{g/L})$; $[U] = 100\text{ mg/L}$

III.4.3. Modèle de diffusion intraparticule:

Pour une meilleure compréhension du mécanisme de diffusion de l'ion uranyle dans nos matériaux nous avons appliqué le modèle intraparticule, basé sur la théorie de Weber et Morris et décrit par l'équation (I.11).

$$q_t = K_p t^{1/2} + C_p \quad (\text{I.11})$$

K_p est la constante de vitesse de la diffusion intraparticule ($\text{mg/g min}^{1/2}$), déterminée expérimentalement par la pente de la droite $q_t = f(t^{1/2})$

C_p : est l'ordonnée à l'origine, pratiquement, elle représente la diffusion externe (diffusion dans le film).

Il est important de savoir que l'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux suit les étapes suivantes:

- Diffusion dans le film : le soluté est transporté jusqu'à la surface externe du film;
- Transfert du soluté jusqu'aux pores du matériau, c'est la diffusion intraparticule;
- Adsorption du soluté à l'intérieur des pores du matériau.

Cette dernière étape ne peut être l'étape déterminante de la vitesse (Kranc, 1970). Cependant, les deux premières étapes peuvent être à l'origine de trois cas possibles (Gupta, 2008):

I^{er} cas: lorsque le transport externe l'emporte sur le transport interne, l'équation de vitesse est régit par la diffusion intraparticule.

II^{ème} cas : Lorsque le transport interne l'emporte sur le transport externe, l'équation de vitesse est régit par la diffusion dans le film.

III^{ème} cas : les deux transports sont égaux, la diffusion est dans ce cas impossible.

Lorsque la diffusion intraparticule est l'étape limitante de l'adsorption, la représentation de l'équation (I.25) est une droite passant par l'origine ($C=0$) de pente k_p .

La variation de q_t en fonction de $t^{1/2}$ est donnée par la figure III.17.

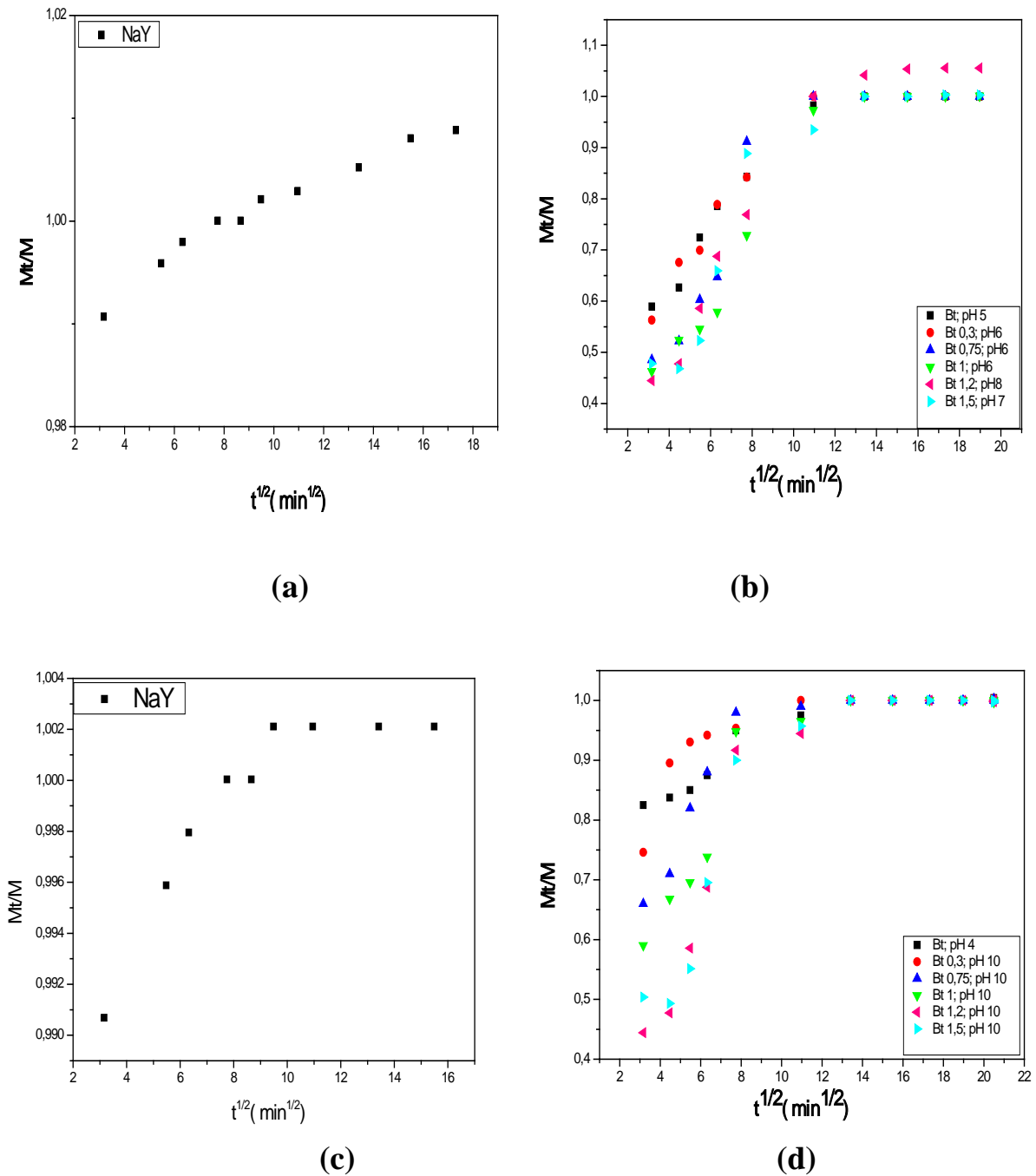


Figure III.17 : Modèle de diffusion intra particule

- (a) Zéolithe NaY, ; S/L= (2g/L); [U] =10 mg/L; pH=2.5
- (b) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (3g/L) ; [U] =10mg/L
- (c) Zéolithe NaY; S/L= (10g/L); [U] =100 mg/L; pH=2.5
- (d) la bentonite et les bentonites organiques S/L= (15g/L); [U] =100 mg/L

Les figures III.17. a, b, c et d montrent que les courbes de l'adsorption de l'ion uranyle sur la bentonite, les organobentonites et sur la faujasite NaY sont constituées de deux étapes : la première portion de la courbe est due à la diffusion intraparticule, la seconde traduit l'établissement de l'équilibre. L'écart entre le prolongement de la première portion de la courbe et l'origine représente la diffusion dans le film (ou la diffusion externe).

Du fait que si la diffusion intraparticule est l'étape limitante de l'adsorption, l'intersection de la droite $qt = f(t^{1/2})$ doit absolument passer par l'origine. Vu que cela n'est pas notre cas nous pouvons conclure que le mécanisme d'adsorption de l'ion uranyle sur la bentonite, les organobentonites et sur la faujasite NaY n'est pas gouverné par la diffusion intraparticule seulement, mais que celui-ci est complexe et que aussi bien l'adsorption de surface ainsi que la diffusion intraparticule contribuent au processus d'adsorption de l'uranium (Ofomaja, 2008).

Tableau III.4: Paramètres des modèles cinétiques étudiés.

100 ppm								
	<i>pseudo premier ordre</i>			<i>pseudo second ordre</i>			<i>intraparticule</i>	
<i>Matériau</i>	k mn^{-1}	q_e $mg\ g^{-1}$	R^2	k mn^{-1}	q_e $mg\ g^{-1}$	R^2	k mn^{-1}	R^2
<i>NaY</i>	2.32	0.024	0.994	0.0 58	15.13	1	0.002	0.945
<i>Bt</i>	0.034	2.18	0.781	0.0 17	37.55	0.9999	0.074	0.919
<i>Bt 0.5</i>	0.027	2.46	0.873	0.0 19	28.70	0.9999	0.067	0.945
<i>Bt0.75</i>	0.388	2.18	0.911	0.0 23	34.10	0.9999	0.053	0.940
<i>Bt1</i>	0.583	1.78	0.908	0.0 09	39.70	0.9999	0.038	0.972
<i>Bt1.2</i>	1.742	12.36	0.902	0.003	49.71	0.9998	0.078	0.868
<i>Bt1.5</i>	1.763	1.00	0.985	0.0 03	48.33	0.9998	0.060	0.523
10 ppm								
	<i>pseudo premier ordre</i>			<i>pseudo second ordre</i>			<i>intraparticule</i>	
<i>Matériau</i>	k mn^{-1}	q_e $mg\ g^{-1}$	R^2	k mn^{-1}	q_e $mg\ g^{-1}$	R^2	k mn^{-1}	R^2
<i>NaY</i>	2.32	1.08	0.845	0.0 58	15	0.9999	0.088	0.569
<i>Bt</i>	0.034	12.56	0.782	0.008	17	0.9998	0.077	0.868
<i>Bt 0.5</i>	0.073	9.97	0.920	0.005	20	0.9992	0.053	0.883
<i>Bt0.75</i>	0.022	21.85	0.976	0.003	24	0.9974	0.071	0.919
<i>Bt1</i>	0.021	24.58	0.859	0.002	26	0.9960	0.067	0.945
<i>Bt1.2</i>	0.027	21.79	0.972	0.001	29	0.9972	0.053	0.940
<i>Bt1.5</i>	0.020	17.82	0.855	0.002	27	0.9967	0.036	0.972

Pour une meilleure exploitation et une bonne comparaison, les résultats des trois modèles sont regroupés dans le tableau III.4. Les paramètres ont été déterminés graphiquement par détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine en utilisant les équations relatives à chaque modèle. Les modèles sont comparés selon les valeurs des coefficients de corrélation R^2 .

Les coefficients de corrélation montrent que le modèle du pseudo second ordre représente mieux l'adsorption de l'uranium sur la faujasite NaY et sur la bentonite ainsi que sur les organobentonites..

Conclusion:

Les différents modèles appliqués à l'adsorption de l'U(VI) sur les matériaux que nous avons élaborés permettent de tirer les conclusions suivantes:

Le modèle du pseudo second ordre est le mieux adapté pour représenter l'adsorption de l'U(VI) sur la bentonite, les organobentonites et sur la Faujasite NaY.

Le modèle intraparticule nous a permis de confirmer la complexité du mécanisme de l'adsorption de l'U (VI) sur nos matériaux et de confirmer que aussi bien la diffusion intraparticule que la diffusion dans le film contribuent à la réaction de sorption.

III.5. Etude thermodynamique:

L'effet de la température sur l'adsorption de l'uranium (VI) est exploité afin de déterminer les paramètres thermodynamiques.

Les paramètres thermodynamiques, chaleurs d'adsorption, l'entropie et l'énergie libre des systèmes matériau-uranium sont calculés graphiquement en utilisant la formule de Van t'Hoff suivante:

$$\ln K_D = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT) \quad \text{(III.18)} \quad (\text{Hammed, 2008; Aravindhan, 2007})$$

Où : $K_D = C/C_e$ est le coefficient de distribution.

ΔS^0 : l'entropie Standard

ΔH^0 : l'enthalpie Standard

ΔS^0 et ΔH^0 sont calculées par l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $\ln K_D = f(1/T)$

illustrés par les figures III.19.

ΔG : L'énergie libre est calculée par l'équation (III.19)

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{III.19})$$

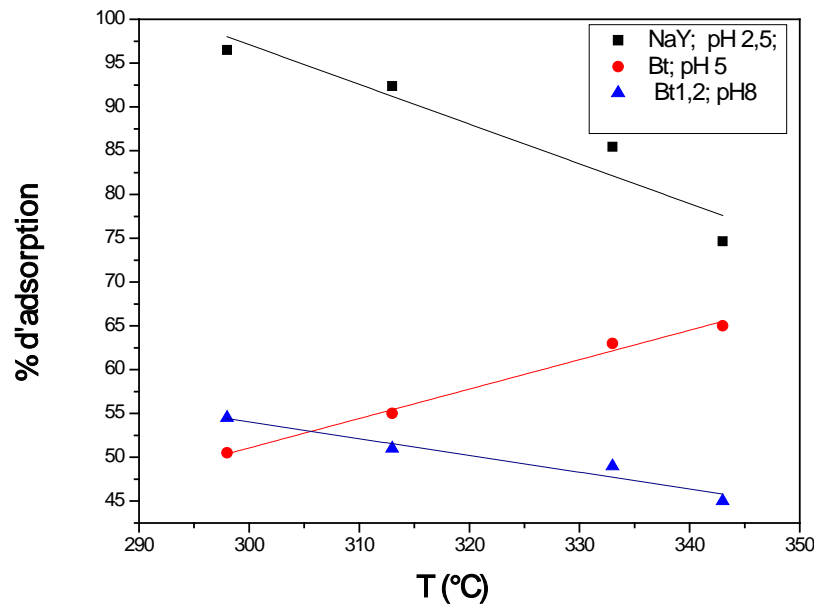


Figure III.18: Effet de la température. [U]=10mg/L

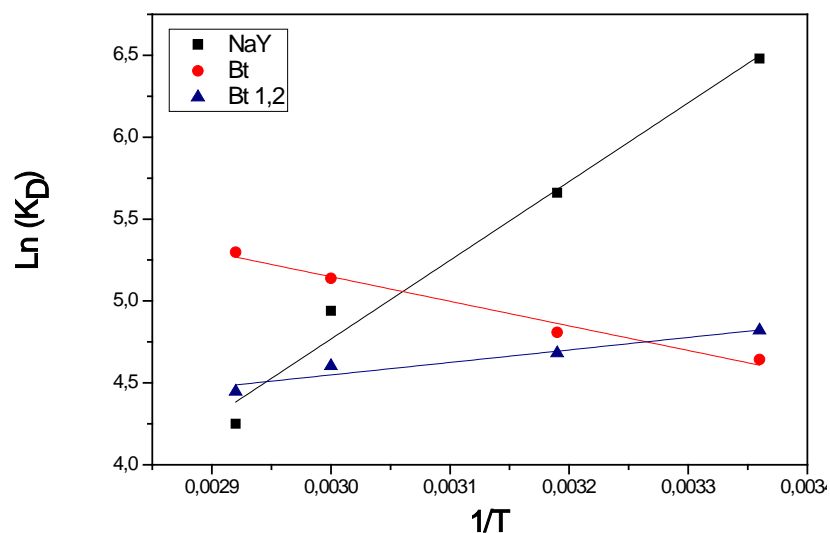


Figure III.19: détermination graphique des paramètres thermodynamiques

D'après la Figure III.18 nous constatons que l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié provoque une légère diminution dans la capacité d'adsorption de l'uranium pour la

zéolithe NaY et la bentonite organique 1.2 par contre, elle affiche un effet favorable avec une augmentation de la sorption de l'uranium sur la bentonite non modifiée.

Le tableau III.5 regroupe les paramètres thermodynamiques de la faujasite NaY, de la bentonite et de la bentonite organique 1.2.

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques des matériaux sélectionnés

	ΔH° KJ/mol	ΔS° J/mol K	ΔG KJ/mol K			
			298K	313 K	333K	348K
NaY	-26.86	-25	-19.41	-19.05	-18.54	-18.29
Bt	12.47	82	-11.43	-12.63	-14.24	-15.04
Bt 1.2	-0.634	19	-11.94	-12.22	-12.60	-12.79

Les paramètres thermodynamiques du Tableau III.5 montrent:

❖ **Pour la bentonite**

$\Delta H^\circ > 0$, suggère que la réaction est endothermique. Ce résultat quelque peu inattendu, Sevgi Kocaoba (Kocaoba, 2007) et R. Casas et Guijosa (Navarette-casas, 2007) l'explique par le fait que les ions métalliques sont très solvatés. Afin que ces ions soient adsorbés sur le matériau, ils doivent perdre une partie de leur chaleur (énergie) d'hydratation. Ce processus nécessite de l'énergie, cette énergie (de déshydratation) va masquer l'énergie exothermique engendrée par l'adsorption des ions. Autrement dit, l'énergie générée par la désolvatation des ions est considérablement supérieure à l'énergie de l'adsorption. Il est à noter que des résultats similaires ont été obtenus par Runping Han et al. (Runping, 2007) qui ont adsorbé l'uranium (VI) sur la MOCZ et également par Xue- Song Wang (Xue, 2007) en adsorbant le Nickel sur une mordenite naturelle et aussi par Kocaoba sur une amberlite (Kocaoba, 2007).

❖ Pour la bentonite organique modifiée à 120% de sa CEC

le phénomène d'adsorption est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$).

$\Delta S^\circ > 0$, indique que le processus est irréversible, qu'il s'agit probablement d'une réaction de complexation ou de chimisorption (Kocaoba, 2007). Ces valeurs montrent également le désordre accru à l'interface solide / solution pendant l'adsorption.

$\Delta G < 0$, confirme la faisabilité et la spontanéité de la réaction d'adsorption de l'uranium (VI) sur les bentonites. La diminution des valeurs de ΔG lorsque la température augmente, indique que la nature spontanée de l'adsorption de l'uranium sur la bentonite est inversement proportionnelle à la température.

❖ Pour la zéolithe NaY:

Les interactions NaY - Uranium sont favorables :

$\Delta H^\circ < 0$ confirme la nature exothermique du processus d'adsorption sur les zéolithes.

$\Delta S^\circ < 0$ reflète l'affinité NaY- uranium

$\Delta G < 0$, indique la faisabilité et la spontanéité de la réaction.

Conclusion:

Le calcul des paramètres thermodynamiques a montré que le processus d'adsorption des espèces uranyles sur les différents adsorbants est spontané. Il est endothermique pour la bentonite non modifiées et exothermique pour les organobentonites et la zéolithe NaY.

Bibliographie :

Agnieszka Gajowiak, Agnieszka Gładysz-Płaska, Dariusz Sternik, Stanisław Pikus, Eyup Sabah, Marek Majdan, Sorption of uranyl ions on organosepiolite, Chemical Engineering Journal 179 (2012 b) 140– 150

Aravindhan R., Fathima N. N, Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads, Elsevier, Journal of colloids and surfaces Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 299 (2007) 232-238

Baléo J. N., Bourges B., Méthodologie expérimentale, éditions TEC et DOC, (1998).

Carmona M., Perida da Silva M., Ferrira Leite S., Biosorption of chromium, using factorial experimental design, Journal of Process biochemistry 40 (2004) 779-788.

Fritz M., Richards J., Coulometric uranium determination with Arsenazo, Analitica chimica acta, (1959).

- Gaultier M, Analyse, probabilité et méthode statistique, tome 1 ; Vuibert université,(1984).
- Goupy J., Introduction aux plans d'expériences, Dunod, (2001).
- Gupta V. K. , A. Mittal, Adsorption of basic fuchsin using waste materials, Journal of Colloid and Interface Science 319 (2008) 30-39
- Hameed B.H. , A.L.Ahmed, D.K.Mahmoud, Sorption of basic dye from aqueous solutions by pomelo peel in a batch system, Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 316 (2008) 78-84
- Kranc J., The mathematics of diffusion,Oxford university press, Ely house, (1970).
- Krestou A., D. Panias, Uranium (VI) speciation diagrams in the $UO_2^{2+}/CO_3^{2-}/H_2O$ system at 25°C The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection (2004) Vol.4, No.2, 1303-0868, , pp. 113-129.
- Kocaoba S. , Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals, Journal of Hazardous Materials, 147 (2007) 488-496
- Marek Majdan , Stanisław Pikus , Agnieszka Gajowiak , Agnieszka Gładysz-Płaska , Halina Krzyżanowska , Jerzy Z'uk , Monika Bujacka a;Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite Applied Surface Science (2010a) 256 5416–5421.
- Mellah A. , S. Chegrouche, M. Bakat, The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations, Journal of Colloid and interface Science 296 (2006) 434-441.
- Mc Kinley J.P., The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite, Clays Clay Min. 43 (5) (1995) 586–59.
- Navarette-casas R. , A. Navarette-Guijosa, Study of lithium ion exchange by two synthetic zeolites : Kinetic and equilibrium, , Elsevier , Journal of colloids and interface science 306 (2007) 345-353.
- Ofomaja Augustine E., Chemical Engineering Journal (2008).
- Oguz E., Thermodynamic and kinetic investigations of PO_4^{3-} adsorption on blast furnace slag, Journal of colloids and interface science,281 (2005) 62-67
- Oufer L., Cours Post Graduation, USTHB, 2005/2006.
- Ponnusami V. V. Krinthika, R. Mandhuram, S.N. Sirvastava, Biosorption of reactive dye using acid- treated rice husk: Factorial design analysis, Journal of Hazardous materials, 142 (2007) 397-403.
- Prikryl J.D. , Turner D.R. , Pabalan R.T., Uranium VI sorption behavior on silicate mineral mixtures, J. Contam. Hydrol. 47 (2001) 241–253.

Runping Han, Weihua Zou, Yi Wanf, Lu Zhu, Removal of uranium VI from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect *Journal of Environmental Radioactivity* 93 (2007) 127-143

Turner G.D., Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (18) (1996) 3399–3414.

Sayan E., M. Bayramoglu, Statistical modelling of sulfuric acid leaching of TiO_2 from red mud, *Journal of Hydrometallurgy*, 57 (2000) 181-186.

Tan I.A.W., A.L.Ahmed, B.H.Hameed, Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell, Elsevier, *Journal of Desalination* 225 (2008) 13-28.

Xue –Song Wang , J. Huang, Huai-Qiong Hu , jingWang,yong Qin , Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni (II) from aqueous solutions by Namordenite, *Journal of Hazardous materials* 142 (2007) 468-476

Conclusion générale

Conclusion Générale

La présente étude visait dans un premier temps à comparer l'efficacité de deux matériaux vis-à-vis de la sorption des espèces uranium: un matériau naturel (argile de Maghnia), peu coûteux, abondant mais moyennement efficace, et un matériau de synthèse doté d'une porosité régulière, grande surface spécifique, grande CEC, utilisé dans la plus part des accidents nucléaires ...etc., enfin, présentant toutes les caractéristiques de l'adsorbant idéal mais nettement plus cher.

La modification organique de l'argile a permis d'améliorer son pouvoir de sorption vis-à-vis des espèces uranium voire dépasser celui de la zéolithe à certaines zones de pH.

La synthèse de la zéolithe NaY, la préparation et la modification de l'argile de Maghnia à différents pourcentages de sa CEC par un polycation organique, le HDTMA-Br, et la caractérisation de ces matériaux par différentes techniques d'analyse nous ont permis de tirer d'importantes conclusions, notamment en ce qui concerne :

- l'élaboration de la zéolithe NaY où un bon nombre de paramètres peut influencer sur son obtention.

Ainsi la Faujasite NaY synthétisée, identifiée à l'aide de la DRX, a été obtenue à 100°C pour un temps de cristallisation de 24 heures en utilisant un template et en augmentant le temps de cristallisation à 72 h sans template. De plus le rapport Si/Al obtenu par l'analyse chimique de 3.87 confirme l'obtention d'une zéolithe NaY. Elle se présente sous forme de cristaux cubiques de 1 µm de diamètre, se caractérisant par une surface spécifique de 362 m²/g et une capacité d'échange cationique de 3 meq/g ainsi qu'une très bonne résistance à des températures allant jusqu'à 900°C.

- les analyses physico-chimiques effectuées sur l'échantillon d'argile montrent qu'il s'agit bien d'une montmorillonite. Ceci est confirmé par diffraction des rayons X et par la spectroscopie infrarouge.

La composition chimique déterminée à partir des différents oxydes dans l'échantillon montre qu'il s'agit d'une montmorillonite magnésique (élément majoritaire). L'échantillon d'argile possède une surface spécifique de 56.44 m²/g déterminée par la méthode BET et une capacité d'échange cationique de 101 meq/100g.

Les résultats diffractométriques des bentonites modifiées, donnent des élargissements interlamellaires $d_{(001)}$ très importants qui sont fonction de la quantité de polycations introduits dans les galeries de la montmorillonite et calculés en fonction de la CEC. Les expansions de la distance basale de la bentonite à environ 14; 16; 18 et 19 Å correspondent à l'arrangement des polycations organiques (HDTMA-Br) sous forme de monocouche, bicouche, et pseudotrimoléculaire au sein des feuillets de la bentonite.

L'insertion des molécules (HDTMA) est aussi confirmée à la fois par l'analyse thermique et la spectroscopie IR. En effet, l'analyse thermique (TG/DTG), montre l'existence des molécules tensioactives dans les espaces interfoliaires des argiles organiques à travers deux accidents exothermiques qui se situent entre 220-500 °C dûs à la décomposition de ces espèces organiques. La spectroscopie IR confirme, elle aussi, l'insertion des molécules du tensioactif (HDTMA) dans la bentonite. Elle montre, en effet, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les solides attribuées aux molécules du tensioactif cationique utilisé.

L'étude du comportement de ces matériaux dans l'adsorption de l'uranium nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements notamment en ce qui concerne l'efficacité des matériaux qui est dépendante du taux de modification et de la zone de pH dans laquelle ils se trouvent.

Ainsi nous avons pu sélectionner non pas un matériau mais plusieurs organobentonites pouvant être efficaces dans la sorption des ions uranium sous forme anionique et/ou cationique à différentes zones de pH.

La planification factorielle des expériences s'est avérée très utile et efficace pour l'étude de l'adsorption de l'uranium sur la faujasite NaY. Cette méthode a permis de connaître les effets des facteurs considérés, celui du pH s'est avéré très significatif et influence sur la sorption de l'uranium.

Les matériaux synthétisés et organomodifiés se sont avérés très efficaces dans la récupération de l'uranium avec des capacités d'adsorption de 15 mg/g pour la faujasite NaY et une amélioration des capacités de 8 mg /g pour la l'argile naturelle à 22mg /g pour une argile modifiée à 120%.

La modélisation des équilibres d'adsorption des ions uranium sur les matériaux testés a montré que les organobentonites possèdent effectivement des propriétés adsorbantes importantes voire

plus intéressantes que celles des adsorbants de départ et que celles-ci peuvent être exploitées dans différents domaines de pH, où les ions uranium peuvent exister sous différentes formes (cationiques, anioniques, mélange de cations et d'anions et même des espèces neutres).

L'adsorption de l'uranium sur la zéolithe NaY et sur la bentonite non modifiée obéit à l'isotherme de Langmuir alors que sur les organobentonites c'est l'isotherme de Redlich-Peterson qui représente mieux ce phénomène. Les capacités d'adsorption ont été améliorées de façon significative grâce à la modification organique.

La cinétique de la réaction d'adsorption de l'uranium sur tous les matériaux obéit au modèle du pseudo second ordre. Le phénomène de diffusion est régi aussi bien par la diffusion intraparticule que par la diffusion externe.

Le calcul des paramètres thermodynamiques a montré que le processus d'adsorption des espèces uranyles sur les différents adsorbants est spontané. Il est endothermique pour la bentonite non modifiée et exothermique pour les organobentonites et la zéolithe NaY.

Enfin, cette étude se voulait être une source importante d'informations sur les zéolithes, les argiles et la modification organique. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux notamment en ce qui concerne la modification organique des zéolithes et leur application dans la récupération de l'uranium.

Annexes

Measurement Conditions: (Bookmark 1)

Ref. Code	Score	Mineral Name
00-038-0238	89	Faujasite-Na, syn
00-012-0219	38	Montmorillonite-18A
00-029-1257	24	Mordenite
00-002-0009	43	Montmorillonite

Main Graphics, Analyze View: (Bookmark 2)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
5,3420	2920,95	16,54351	93,29	00-012-0219
5,9800	2377,30	14,77976	75,93	00-002-0009
6,2215	3131,10	14,20662	100,00	00-038-0238
10,1332	516,90	8,72953	16,51	00-038-0238; 00-012-0219
11,8830	453,08	7,44774	14,47	00-038-0238
15,6361	1662,98	5,66749	53,11	00-038-0238
17,6591	146,41	5,02253	4,68	00-002-0009
18,6593	667,57	4,75552	21,32	00-038-0238
20,3270	1208,57	4,36897	38,60	00-038-0238
22,7654	319,52	3,90622	10,20	00-038-0238
23,6076	1815,32	3,76875	57,98	00-038-0238; 00-029-1257
24,9748	113,34	3,56544	3,62	00-038-0238; 00-012-0219; 00-029-1257
25,7370	305,25	3,46155	9,75	00-038-0238; 00-029-1257
27,0045	1421,39	3,30189	45,40	00-038-0238
27,7176	305,71	3,21855	9,76	00-038-0238; 00-029-1257
29,5875	482,39	3,01925	15,41	00-038-0238; 00-029-1257; 00-002-0009
30,6848	853,03	2,91374	27,24	00-038-0238; 00-029-1257
31,3367	1775,56	2,85459	56,71	00-038-0238
32,3977	570,81	2,76349	18,23	00-038-0238
32,9893	216,80	2,71527	6,92	00-038-0238; 00-029-1257
34,0051	569,48	2,63646	18,19	00-038-0238; 00-029-1257
34,5884	376,16	2,59332	12,01	00-038-0238; 00-002-0009
35,6176	83,55	2,52071	2,67	00-029-1257
37,1031	69,55	2,42313	2,22	00-029-1257
37,8124	415,65	2,37929	13,27	00-038-0238
40,4572	112,42	2,22965	3,59	00-012-0219; 00-029-1257; 00-002-0009
41,3033	253,39	2,18591	8,09	00-038-0238
41,8389	116,07	2,15916	3,71	00-038-0238; 00-029-1257
43,0688	139,12	2,10030	4,44	00-038-0238
43,9044	157,32	2,06225	5,02	00-038-0238
45,7112	57,08	1,98486	1,82	00-012-0219; 00-029-1257
47,0666	95,36	1,93081	3,05	00-038-0238; 00-029-1257
47,6355	127,49	1,90907	4,07	00-038-0238; 00-029-1257; 00-002-0009
49,3218	72,68	1,84614	2,32	00-029-1257

Identified Patterns List: (Bookmark3)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-002-0056	Unmatched Strong	Illite	-0,094	0,239	K Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂
*	00-005-0586	6	Calcite, syn	0,225	0,064	Ca C O ₃
*	00-012-0204	44	Montmorillonite	0,201	0,323	Nax (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · z H ₂ O
*	00-015-0603	Unmatched Strong	Illite	-0,071	0,340	K (Al Fe) ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ · H ₂ O
*	00-036-0426	8	Dolomite	-0,073	0,046	Ca Mg (CO ₃) ₂
*	00-046-1045	59	Quartz, syn	0,026	0,990	Si O ₂

Identified Patterns List: (Bookmark4)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
6,9928	534,13	0,7200	12,63082	32,96	0,8640	00-012-0204
13,5364	48,27	0,4320	6,53612	2,98	0,5184	00-012-0204
19,7980	441,88	0,5040	4,48078	27,27	0,6048	00-002-0056; 00-012-0204; 00-015-0603
20,9039	894,20	0,1440	4,24616	55,18	0,1728	00-002-0056; 00-046-1045
23,5521	281,22	0,3600	3,77437	17,35	0,4320	00-002-0056
25,7901	182,30	0,3600	3,45169	11,25	0,4320	00-002-0056
26,4551	1261,18	0,1440	3,36641	77,82	0,1728	00-015-0603; 00-046-1045
26,7148	1620,58	0,1800	3,33428	100,00	0,2160	00-002-0056; 00-015-0603; 00-046-1045
27,7472	363,56	0,1080	3,21251	22,43	0,1296	00-002-0056; 00-012-0204;

						00-015-0603
29,8732	181,98	0,3600	2,98855	11,23	0,4320	00-002-0056; 00-015-0603
30,8137	113,79	0,4320	2,89944	7,02	0,5184	00-036-0426
32,4007	45,28	0,3600	2,76096	2,79	0,4320	00-002-0056
34,8296	239,48	0,5040	2,57378	14,78	0,6048	00-002-0056; 00-012-0204; 00-015-0603
36,3685	215,08	0,1080	2,46833	13,27	0,1296	00-002-0056; 00-015-0603; 00-046-1045
39,5478	127,26	0,1440	2,27691	7,85	0,1728	00-005-0586; 00-046-1045
40,3158	39,05	0,2880	2,23529	2,41	0,3456	00-012-0204; 00-015-0603; 00-046-1045
41,6132	70,48	0,2880	2,16854	4,35	0,3456	00-015-0603
42,3673	137,99	0,2880	2,13168	8,51	0,3456	00-002-0056; 00-046-1045
45,8063	54,15	0,3600	1,97932	3,34	0,4320	00-002-0056; 00-015-0603; 00-046-1045
47,5894	20,09	0,4320	1,90923	1,24	0,5184	00-005-0586
48,6430	15,58	0,1080	1,87031	0,96	0,1296	00-005-0586; 00-012-0204
49,9784	171,34	0,4320	1,82342	10,57	0,5184	00-015-0603; 00-046-1045
50,9033	100,48	0,3600	1,79244	6,20	0,4320	00-036-0426; 00-046-1045
54,7886	75,99	0,4320	1,67416	4,69	0,5184	00-015-0603; 00-046-1045
59,8296	145,26	0,3600	1,54458	8,96	0,4320	00-002-0056; 00-015-0603; 00-036-

61,9095	160,42	0,5760	1,49759	9,90	0,6912	0426; 00-046-1045 00-002-0056; 00-012-0204; 00-015-0603; 00-036-0426
63,9330	45,90	0,2880	1,45498	2,83	0,3456	00-015-0603; 00-046-1045
68,1463	131,05	0,4320	1,37492	8,09	0,5184	00-046-1045

Peak List: (Bookmark 3) **Bt**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
6,9928	534,13	0,7200	12,63082	32,96	0,8640	

Peak List: (Bookmark 3) **Bt 0.3**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
6,1216	94,51	0,9743	14,43630	100,00	1,1691	

Peak List: (Bookmark 3) **Bt0.75**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
6,0361	98,42	0,8498	14,83046	100,00	1,0198	

Peak List: (Bookmark 3) **Bt1**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
5,9572	117,05	0,8073	16,01240	100,00	0,9687	

Peak List: (Bookmark 3) **Bt1.2**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
4,6896	132,76	1,2561	18,82751	100,00	1,5073	

Peak List: (Bookmark 3) **Bt1.5**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
4,6398	91,96	0,6321	19,02960	100,00	0,7585	

TABLE DE FISHER-SNÉDECOR

Distribution de la variable aléatoire

$$F_{v_1, v_2} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \left(\frac{\Lambda_1^2}{v_1} \right) / \left(\frac{\Lambda_2^2}{v_2} \right)$$

S_1^2 et S_2^2 sont respectivement à v_1 et v_2 degrés de liberté et $S_1^2 \geq S_2^2$. (Dans les applications les indices 1 et 2 seront choisis de manière que $s_1^2 \geq s_2^2$ comme cela a été précisé page 140, tome 2).

Valeurs de F_{v_1, v_2} ayant la probabilité α d'être dépassées.

v_2	$v_1 = 1$		$v_1 = 2$		$v_1 = 3$		$v_1 = 4$		$v_1 = 5$	
	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
1	161,4	4 052	199,5	4 999	215,7	5 403	224,6	5 625	230,2	5 764
2	18,51	98,49	19,00	99,00	19,16	99,17	19,25	99,25	19,30	99,30
3	10,13	34,12	9,55	30,81	9,28	29,46	9,12	28,71	9,01	28,24
4	7,71	21,20	6,94	18,00	6,59	16,69	6,39	15,98	6,26	15,52
5	6,61	16,26	5,79	13,27	5,41	12,60	5,19	11,39	5,05	10,97
6	5,99	13,74	5,14	10,91	4,76	9,78	4,53	9,15	4,39	8,75
7	5,59	12,25	4,74	9,55	4,35	8,45	4,12	7,85	3,97	7,45
8	5,32	11,26	4,46	8,65	4,07	7,59	3,84	7,01	3,69	6,63
9	5,12	10,56	4,26	8,02	3,86	6,99	3,63	6,42	3,48	6,06
10	4,96	10,04	4,10	7,56	3,71	6,55	3,48	5,99	3,33	5,64
11	4,84	9,65	3,98	7,20	3,59	6,22	3,36	5,67	3,20	5,32
12	4,75	9,33	3,88	6,93	3,49	5,95	3,26	5,41	3,11	5,06
13	4,67	9,07	3,80	6,70	3,41	5,74	3,18	5,20	3,02	4,86
14	4,60	8,86	3,74	6,51	3,34	5,56	3,11	5,03	2,96	4,69
15	4,54	8,68	3,68	6,36	3,29	5,42	3,06	4,89	2,90	4,56
16	4,49	8,53	3,63	6,23	3,24	5,29	3,01	4,77	2,85	4,44
17	4,45	8,40	3,59	6,11	3,20	5,18	2,96	4,67	2,81	4,34
18	4,41	8,28	3,55	6,01	3,16	5,09	2,93	4,58	2,77	4,25
19	4,38	8,18	3,52	5,93	3,13	5,01	2,90	4,50	2,74	4,17
20	4,35	8,10	3,49	5,85	3,10	4,94	2,87	4,43	2,71	4,10
21	4,32	8,02	3,47	5,78	3,07	4,87	2,84	4,37	2,68	4,04
22	4,30	7,94	3,44	5,72	3,05	4,82	2,82	4,31	2,66	3,99
23	4,28	7,88	3,42	5,66	3,03	4,76	2,80	4,26	2,64	3,94
24	4,26	7,82	3,40	5,61	3,01	4,72	2,78	4,22	2,62	3,90
25	4,24	7,77	3,38	5,57	2,99	4,68	2,76	4,18	2,60	3,86
26	4,22	7,72	3,37	5,53	2,98	4,64	2,74	4,14	2,59	3,82
27	4,21	7,68	3,35	5,49	2,96	4,60	2,73	4,11	2,57	3,78
28	4,20	7,64	3,34	5,45	2,95	4,57	2,71	4,07	2,56	3,75
29	4,18	7,60	3,33	5,42	2,93	4,54	2,70	4,04	2,54	3,73
30	4,17	7,56	3,32	5,39	2,92	4,51	2,69	4,02	2,53	3,70
40	4,08	7,31	3,23	5,18	2,84	4,31	2,61	3,83	2,45	3,51
60	4,00	7,08	3,15	4,98	2,76	4,13	2,52	3,65	2,37	3,34
120	3,92	6,85	3,07	4,79	2,68	3,95	2,45	3,48	2,29	3,17
∞	3,84	6,64	2,99	4,60	2,60	3,78	2,37	3,32	2,21	3,02

**TABLE DE LA DISTRIBUTION DE LA VARIABLE
DE FISHER-STUDENT T_v (SUITE)**
(v est le nombre de degrés de libertés)

Valeurs t_0 telles que $P(|T_v| > t_0) = \alpha$.

$\alpha \backslash v$	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,929
4	1,355	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	1,333	1,740	2,100	2,567	2,898	3,965
18	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
80	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

