

UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MÉMOIRE DE MASTER II

Spécialité : Technologie des matériaux

Présenté par:

M^r. ABAIDIA Rachid

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA ZEOLITHE ZSM-12 ET
SON APPLICATION DANS LA RECUPERATION DES IONS
URANYLES A PARTIR DES EFFLUENTS AQUEUX.

Devant le jury composé de :

Mme. O.MOHAMMEDI	Professeur U.S.D.B 1	Président
Mme. N.BOUCHENAFI	Professeur U.S.D.B 1	Examinatrice
Mr. B.CHEKNANE	Maitre de conférences A U.S.D.B 1	Examineur
Mr. Z.BENMAAMAR	Maitre de conférences A U.S.D.B 1	Invité
Mr. A.BOUCHERIT	Maitre de conférences B U.S.D.B 1	Invité
Mme. S. KHEMAISSIA	Maitre de recherche CRND	Promoteur
Mme. F.ZERMANE	Maitre de conférences A U.S.D.B 1	Promoteur

Blida, 20 septembre 2015

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria au niveau de la Division de Génie des Procédés des Matériaux (DGPM), Département de Caractérisation et d'Evaluation (DCE).

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, A. MAGNOUCHE, Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire de Draria, Monsieur K. SIDI ALI, Directeur de la Division de Sureté Nucléaire et Radioprotection, Monsieur M. ATTOU, Directeur de la Division de Génie des Procédés des Matériaux pour le soutien qu'il m'ont apporté pour la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier en premier lieu Madame S. KHEMAISSIA pour son encadrement, pour sa disponibilité, pour ses conseils judicieux et pour toute l'aide et le temps qu'elle m'a consacré malgré ses charges académiques et professionnelles.

J'exprime aussi toute ma gratitude à Madame F. ZERMANE pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire.

Mes remerciements vont particulièrement à Madame O. MOHAMMEDI qui me fait honneur en présidant ce jury.

Je remercie également Mme. N. BOUCHENAFI, Mrs. B. CHEKNANE, Z. BENMAAMAR, A. BOUCHERIT, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres du laboratoire analyse des matériaux pour l'accueil qu'ils m'ont toujours réservé, notamment Mme L. HAMEL, Mme F. BENDJERIOU et Mme A. BENTURKI pour leur aide qui a été souvent précieuse.

Je n'oublie pas aussi de remercier Mr O. AZOUANI pour son aide et sa coopération professionnelle.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à Mr S. GRINE pour son aide, ses conseils, et son soutien moral.

Je tiens à remercier également le personnel du département combustible de la Division de Technologie du Combustible (DTC) pour sa contribution dans la réalisation de ce mémoire.

Pour finir, je remercie mes parents et ma femme pour leur soutien sans faille et leur patience, leur présence à mes cotés a été d'un apport psychologique considérable.

Résumé

Compte tenu des impacts sur l'environnement et sur la santé humaine, la gestion des déchets radioactifs, comprenant notamment la mise en œuvre de procédés de traitement et de valorisation est devenue l'un des enjeux majeurs de notre institution. Ces déchets sont produits lors de chacune des phases du cycle de vie nucléaire, depuis l'extraction du minerai d'uranium jusqu'à l'obtention de dioxyde d'uranium.

Le solide microporeux de type zéolithe NaZSM-12 a été élaboré par voie hydrothermale à partir du gel de composition chimique suivante: $10\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{SiO}_2 : 2000\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPABr}$. L'identification de ce matériau a été réalisée par différentes techniques analytiques tels que la DRX, le MO, l'ATD/TG, l'IR, l'isotherme d'absorption d'azote et le calcul de la surface spécifique par BET.

L'adsorption de l'uranium (VI) à partir des solutions aqueuses sur le matériau synthétisé a été réalisée en batch. L'effet de la variation des paramètres opératoires sur l'adsorption de l'ion uranyle, comme la concentration initiale de l'uranium, le pH, le temps de contact, le rapport solide sur liquide (S/L) et la température, a été étudié ; les conditions optimales ont été déterminées pour une concentration initiale en uranium de l'ordre de **10 et 150 mg/L** : pH 3.0 ± 0.5 ; temps de contact 60 min; température 293.15 K, R (S/L)= 5 g/L) pour la solution de 10mg/L. Et pH 5.0 ± 0.5 ; temps de contact 60 min ; R (S/L) 8 g/L ; température 293.15K pour la solution de 150mg/L.

Différents modèles ont été utilisés pour représenter les isothermes d'équilibre d'adsorption de l'ion uranyle sur la zéolithe ZSM-12 tels que le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir, le modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R) et de Temkin. Les données expérimentales de l'adsorption correspondent bien au modèle de Langmuir. L'adsorption des ions uranyles sur ce matériau est de type chimique (l'énergie d'adsorption $E_{\text{ads}} \geq 10$ KJ/mole). La capacité d'adsorption maximale de la zéolithe NaZSM-12 est de l'ordre de 14 mg/g pour les solutions diluées et de 10mg/g pour les solutions concentrées.

La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre pour les deux solutions, d'où l'adsorption est de type chimisorption.

L'étude thermodynamique a permis l'obtention de tous les paramètres thermodynamiques tels que ΔH° , ΔS° , ΔG° pour les deux solutions sur le matériau élaboré ZSM-12.

Mots clés : Uranium (VI) ; Zéolithe NaZSM-12 ; Synthèse ; Adsorption ; Isothermes.

Abstract

Given the impact on the environment and on human health, the management of radioactive waste, including in particular the implementation of methods of treatment and recovery has become one of the major challenges of our institution. These wastes are produced during each phase of the nuclear life cycle, from the extraction of uranium ore to obtain uranium dioxide.

The solid microporous NaZSM -12 zeolite was prepared hydrothermally from the following chemical composition gel: $10\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{SiO}_2 : 2000\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPABr}$. The identification of this material was carried out by various analytical techniques such as XRD, OM, DTA/ TG, IR, isotherm absorption of nitrogen and the calculation of the specific surface area by BET.

The adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions of the synthesized material was carried out in batch. The effect of varying process parameters on the adsorption of the uranyl ion, as the initial uranium concentration, pH, contact time, liquid to solid ratio (S / L) and the temperature, has been studied; the optimal conditions were determined for an initial uranium concentration in the range of 10 and 150 mg/L: pH 3.0 ± 0.5 ; contact time of 60 min; temperature 293.15 K, R (S / L) = 5 g/L to the solution of 10mg/L. And pH 5.0 ± 0.5 ; contact time of 60 min; R (S / L) 8 g/L; 293.15K temperature for the solution of 150mg / L.

Different models were used to represent the adsorption equilibrium isotherms of uranyl ion on the zeolite ZSM-12 such as the model Freundlich, the Langmuir model, model Dubinin- Radushkevich and Temkin. The experimental adsorption data correspond to the Langmuir model. The adsorption of uranyl ions in this material is of chemical type (adsorption energy $E_{ads} \geq 10$ kJ / mol). The maximum adsorption capacity of the NaZSM-12 zeolite is of the order of 14 mg/g for dilute solutions and 10mg/g for the concentrated solutions.

Modeling the kinetics revealed its compliance with the kinetic model of the pseudo-second order for the two solutions. The thermodynamic study obtaining all the thermodynamic parameters such as ΔG° , ΔS° , ΔH° for both solutions on the material prepared ZSM-12.

ملخص

نظرا للأضرار على البيئة وعلى صحة الإنسان، أصبح تسيير النفايات المشعة بما في ذلك وعلى وجه الخصوص يظم طرق تنفيذ عمليات المعالجة والتقييم، واحدة من التحديات الرئيسية لمؤسستنا. يتم إنتاج هذه النفايات خلال كل مرحلة من مراحل دورة الحياة النووية، من بداية استخراج خام اليورانيوم حتى الحصول على ثاني أكسيد اليورانيوم. إن الزيوليت NaZSM-12 من نوع المادة الصلبة ذات الخاصية المسامية ذات الصيغة الكيميائية التالية:

$10\text{Na}_2\text{O} : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{SiO}_2 : 2000\text{H}_2\text{O} :$

20TPABr

إننا تحديد نوعية هذه المادة تم عن طريق مختلف التقنيات التحليلية مثل حيود الأشعة السينية، المجهر الضوئي، تم دراسة التغير في كتلة الزيوليت عن طريق التحليل الحراري، تم استخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء، وقد تم قياس مساحة السطح المسامات و أحادية الخط الحراري للامتزازية بواسطة BET.

إننا امتزاز اليورانيوم (6) من طرف المحاليل المائية تم بواسطة طريقة الاحتكاك المادة الصلبة مع السائلة. تم دراسة تأثير تغيير معالم العملية على امتزاز أيونات اليورانيوم كل من درجة حموضة السائل، دراسة وقت الاحتكاك المادة الصلبة مع السائلة، نسبة الكتلة الصلبة على السائلة، دراسة نسبة وتركيبي الأولي لأيونات اليورانيوم ودرجة حرارة الإمتزاز. تم تحديد العوامل المثلى لتركيز اليورانيوم الأولي كل من التركيزيين 10 مع/ل و 150 مع/ل : درجة حموضة= 3، وقت الاحتكاك المادة الصلبة مع السائلة= 60 ثانية، درجة الحرارة = 293.15 كيلفن، نسبة الكتلة الصلبة على السائلة = 5غ/ل بالنسبة للتركيز 10 مع/ل. و بالنسبة للتركيز 150 مع/ل، درجة حموضة = 5، وقت الاحتكاك المادة الصلبة مع السائلة= 60 ثانية، درجة الحرارة = 293.15 كيلفن، نسبة الكتلة الصلبة على السائلة = 8غ/ل. و قد استخدمت نماذج مختلفة لتمثيل الأيسوترم (أحادية الخط الحراري) التوازني للإمتزاز أيونات اليورانيوم على الزيوليت مثل النموذج التمثيلي فريندليش، النموذج انجميور، النموذج ديبين-راديشكفيش، و النموذج تمكين. أثبتت البيانات التجريبية للإمتزاز توافقه مع نموذج انجميور و أنا إمتزاز أيونات اليورانيوم علي المادة الصلبة هو من النوع الكيميائي (طاقة الإمتزاز أكبر أو تساوي 10 كيلوجول/مول). إننا سعة الإمتزاز القصوى للزيوليت وصلت في حدود 14 ملغ/غ بالنسبة للسوائل المائنة و 10 ملغ/غ للسوائل المركزة. إننا حركية امتزاز أيونات اليورانيوم من طرف الزيوليت يمثله النموذج من الدرجة الثانية وكذلك الإمتزاز من النوع الكيميائي. الدراسة الحرارية تمت لتحديد قيم المعلمات الدينامكية الحرارية لإمتزاز اليورانيوم من طرف المادة الصلبة لكل من السائلين.

SOMMAIRE

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

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

I.1 Les matériaux microporeux	6
1.2 Les Zéolithes.....	6
1.2.1 Structure et composition chimique	7
1.2.2 Propriétés et caractéristiques	8
1.2.3 Application principale	9
1.2.4 Synthèse de zéolithes	11
1.2.4.1 Principe de synthèse	12
1.2.4.2 Paramètres déterminant la zéolithisation	12
1.2.4.3 Mécanismes de formation des zéolithes	14
1.2.5 Zéolithe à l'étude ZSM-12	14
1.2.5.1 Introduction	14
1.2.5.2 Structure et composition chimique	15
1.2.5.3 Propriétés et caractéristiques	16
1.2.5.4 Synthèse de la ZSM-12	16
1.3 L'adsorption et les adsorbants	18
1.3.1 Introduction	18
1.3.2 Définition	18
1.3.3 Description du mécanisme d'adsorption	18
1.3.4 Types d'adsorption	19
1.3.5 Les adsorbants	19
1.3.6 Les principaux adsorbants	20
1.3.8 Utilisation de l'adsorption	20
1.3.9 Facteur influençant l'adsorption	21
1.3.10 Isothermes d'adsorption	21
1.3.11 Modélisation d'équilibre d'adsorption	23
a. Modèle de Langmuir	23
b. Modèle de Freundlich	24
c. Modèle de Temkin	25
e. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)	25
1.3.12 Modélisation de la cinétique d'adsorption	26
a. Pseudo- premier ordre	26
b. Pseudo deuxième ordre	27
c. Modèle de diffusion intra particule	27
1.3.13 Aspects énergétiques de l'adsorption	28
1.4 Traitement des déchets radioactifs	29
1.4.1 Introduction	29
1.4.2 Généralités sur les déchets radioactifs	29
1.4.3 Caractéristiques des déchets radioactifs	30
1.4.4 Origine des déchets radioactifs	31

1.4.5 Classification des déchets radioactifs	32
1.4.6 Gestion des déchets radioactifs	33
1.4.7 Lés effluents radioactifs	35
1.4.8. Provenances des effluents liquides et la méthode adoptée pour leur traitement	39
1.5 Technique de caractérisation	41
1.5.1 Microscopie optique	41
1.5.2 Diffraction des rayons X	42
1.5.3 Analyse thermique (thermogravimétrique et différentielle)	43
1.5.4 Spectroscopie infrarouge (IR)	45
1.5.5 Mesure de la surface spécifique (BET)	46
1.5.6 Spectroscopie d'UV-visible	46

CHAPITRE 2 : Technique expérimentale

2.1 Introduction	49
2.2 Protocole de synthèse de la zéolithe ZSM-12	49
2.3 Caractérisations du matériau élaboré ZSM-12	52
2.3.1 Caractérisation du matériau élaboré par microscopie optique	52
2.3.2 Caractérisation du matériau élaboré par diffraction des rayons X	54
2.3.3 Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote	54
2.3.4 Caractérisation du matériau élaboré par spectroscopie infrarouge	57
2.3.5 Caractérisation du matériau élaboré par analyse thermique	58
Conclusion	59

CHAPITRE 3 : Application de la zsm-12 dans le traitement des effluents uranifères aqueux

3. 1 Introduction	62
3.2 Adsorption des ions uranyles sur le matériau élaboré ZSM-12	62
3.2.1 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium	63
3.2.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium	65
3.2.3 Effet du rapport Solide /liquide sur l'adsorption des ions d'uranium	67
3.2.4 Effet de la concentration sur l'adsorption des ions uranyles	68
3.2.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium	70
Conclusion	71

3.3 Etude Cinétique	72
a. Pseudo-premier ordre	72
b. Pseudo-deuxième ordre	73
c. Diffusion intraparticule	73
3.4 Modélisation des isothermes d'adsorption	74
3.4.1 Modèle de Langmuir	75
3.4.2 Modèle de Freundlich	75
3.4.3 Isotherme de D-R	76
3.4.4 Isotherme de Temkin	76
3.5 Détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau ZSM-12	78
Conclusion	80
CHAPITRE 4 : Application du matériau élaboré dans le traitement des effluents réels	
Introduction	82
Conclusion générale	85
Références bibliographiques	88
Annexe	96

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : zéolithes naturelles la stilbite et la natrolite	6
Figure 2 : a- Schéma de la structure d'une zéolithe	8
b- Assemblages de tétraèdres élémentaires	
Figure 3 : Comparaison des tailles de pore de différentes structures des zéolithes	9
Figure 4 : transformation de la zéolithe A	13
Figure 5 : a- La structure cylindrique de la zéolithe ZSM-12	15
b- vue perpendiculairement à l'axe des canaux	
Figure 6 : Les unités de construction de la zéolithe ZSM-12	16
Figure 7 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption	22
Figure 8 : Représentation des conditions d'application du modèle de Freundlich	25
Figure 9 : Organigramme du cycle du combustible et les différentes provenances des effluents liquides	40
Figure 10 : Microscope optique	103
Figure 11 : Appareil ATD-TG (SETARAM type TG 96)	103
Figure 12 : Cycle de traitement du matériau élaboré	45
Figure 13 : Appareil PerkinElmer UATR Two	103
Figure 14: Appareil ASAP 2010 (Accelerated Surface Area Porosimetry Analyzers)	103
Figures 15 : Autoclave utilisé pour la synthèse de zéolithe et sa chemise en téflon	50
Figure 16 : Représentation schématique de l'élaboration de la zéolithe ZSM-12	51
Figures 17 : Observation optique de la morphologie d'une poudre de Zéolithe ZSM-12...53	
a- comptage des grains par le logiciel	
b- grains isolées avec quelque amas	
Figure 18 : Distribution en taille des particules de la poudre de Zéolithe ZSM-12	53
Figure 19 : Diffractogramme de rayons X du matériau ZSM-12	54
Figure 20 : Isotherme d'adsorption (+) désorption (○) d'azote de la zéolithe ZSM-12...55	
Figure 21 : Mesure du volume et de l'aire des pores	55
Figure 22 : Distribution de la taille des pores de la zéolithe ZSM-12	56

Figure 23 : Transformées de l'équation de BET de ZSM-12	56
Figure 24 : Spectre infrarouge du matériau élaboré ZSM-12	57
Figure 25 : Diagrammes ATG/ATD du matériau élaboré ZSM-12	59
Figure 26 : Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré	64
Figure 27: Diagramme de spéciation de l'uranium déterminé par Vandenberg et al.....	65
Figure 28 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré	66
Figure 29 : Effet du rapport solide / liquide sur l'adsorption du UO_2^{+2} par le matériau élaboré	67
Figure 30 : Effet de la concentration initiale des ions uranyles sur l'adsorption par le matériau	68
Figure 31 : Variation de la capacité d'adsorption Q_e (mg/g) avec la concentration à l'équilibre de l'uranium, Rapport S/L=5mg/L ; pH=3.....	69
Figure 32 : Variation de la capacité d'adsorption Q_e (mg/g) avec la concentration à l'équilibre de l'uranium, Rapport S/L=8g/L ; pH=5	70
Figure 33 : Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré.....	70
Figure 34 : Détermination de la constante de vitesse de pseudo- premier-ordre de l'adsorption de l'uranium pour deux concentrations sur le matériau ZSM-12 à l'équilibre	72
Figure 35 : Détermination de la constante de vitesse d'adsorption de pseudo- deuxième-ordre, K_{2ads} et la quantité de l'uranium adsorbée sur le matériau ZSM-12 à l'équilibre...73	
Figure 36 : Diffusion intraparticule des ions uranyles par le matériau ZSM-12	73
Figure-37- Isotherme d'adsorption de l'uranium sur le matériau ZSM-12 selon le modèle de Langmuir pour une solution de 10 et 150ppm	75
Figure 38 : Isotherme d'adsorption des ions uranyles sur le matériau ZSM-12 selon le modèle de Freundlich	75
Figure 39 : Isotherme d'adsorption des ions uranyles sur le matériau ZSM-12 selon le modèle de D-R	76

Figure-40- Isotherme d'adsorption des ions uranyles sur le matériau ZSM-12 selon le modèle de Temkin	76
Figure 41 : Variation de la capacité d'adsorption Q_e (mg/g) avec la concentration à l'équilibre de l'uranium	78
Figure 42 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de l'uranium sur le matériau ZSM-12 pour les deux solutions 10 et 150ppm	78
Figure 43 : Spectre d'adsorption UV-visible de l'uranium	97
Figure 44 : Droite d'étalonnage pour le dosage de l'uranium par spectrophotométrie à $\lambda_{MAX} = 652 \text{ nm}$	97

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Application et développement des zéolithes synthétiques	10
Tableau 2 : Quelques agents structurants organiques utilisés pour la synthèse de la zéolithe ZSM-12	17
Tableau 3 : Principaux types d'adsorbants industriels	20
Tableau 4 : les sources minérales et organiques utilisés	98
Tableau 5 : Données de physisorption de nitrogène de la zéolithe ZSM-12	56
Tableau 6 : Les valeurs de la surface spécifique et le volume adsorbé	57
Tableau 7 : Caractérisation par absorption infrarouge du matériau dans le domaine 1400-400 cm^{-1}	58
Tableau 8 : Constantes de pseudo- premier-ordre, de pseudo- deuxième-ordre et de diffusion intraparticule pour le matériau ZSM-12	74
Tableau 9 : Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption des ions uranyles sur le matériau élaboré ZSM-12	77
Tableau 10 : Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 de l'adsorption de l'uranium sur le matériau ZSM-12 pour les deux solutions 10 et 150ppm	79
Tableau 11 : Les concentrations des éléments dans un effluent uranifère réel	82
Tableau 12 : Pourcentage d'adsorption des ions uranyles sur le matériau élaboré	83

Abréviation

ADU : Ammonium Diuranate

AUC : Uranyle Ammonium Carbonate

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BJH : Barrett, Joyner et Halenda

DRX : Diffraction des Rayons X

Ea: Energies d'adsorption

IR: Spectroscopie Infrarouge

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

M O : Microscopie Optique

MTW: Mobil Twelve

pH : Potentiel d'Hydrogène

pHPZC : pH au point de zéro charge

R^2 : coefficient de corrélation

S_{BET} : Surface spécifique BET

TBP : Tributylphosphate

TPABr : Tetrapropylammonium bromide

UV : ultra-violet

U : Uranium

ZSM-12: Zeolite Socony Mobil12

ε : potentiel polanyi

INTRODUCTION GENERALE

D'origine nucléaire ou hospitalière, les effluents radioactifs sont triés, traités et récupérés pour éviter leur dissémination dans les rivières et océans. Ces radioéléments font l'objet d'une surveillance accrue. La radioactivité rejetée dans l'environnement provient des effluents liquides ou gazeux des installations nucléaires. La quantité de radioactivité dont on peut tolérer le rejet dépend de la dose admissible à des groupes de population, celle-ci est fixée par des directives et règlements nationaux.

Par conséquent, la gestion des déchets radioactifs consiste à maîtriser les rejets radioactifs et à les maintenir à un niveau tolérable en retirant des effluents et des déchets les radionucléides dangereux. Ceux-ci sont concentrés sous une forme qui permette de les stocker ou les éliminer sans qu'ils ne puissent réapparaître ultérieurement dans la biosphère en concentration dangereuse.

Les effluents aqueux radioactifs d'une installation nucléaire doit subir un traitement destiné à en retirer l'excès de radioactivité de manière que les éléments radioactifs soient concentrés sous un volume réduit, plus facile à manipuler, et que les matières traitées puisse être rejeté ou évacué sans danger.

Au cours des opérations de raffinage et de purification de l'uranium, ces procédés engendrent des déchets liquides radioactifs qui contiennent des radionucléides uranifères nécessitent un traitement adéquat. Ce dernier à fait l'objet de nombreux efforts de recherche et de développement aux cours des dernières années. Diverses technologies sont utilisées lors du traitement tels que les techniques de précipitation et de coprécipitation, d'adsorption, de biosorption, d'électrodéposition et d'électrocoagulation, de cémentation, de séparation par membranes, d'extraction par solvants et d'échange d'ions...etc

L'adsorption est largement employée dans l'industrie et se place au second rang après la précipitation en terme de fréquence d'utilisation ou d'étude, alors les autres procédés déjà cités au dessus, plus complexes sont relativement moins utilisés.

Cette voie de séparation repose sur le phénomène d'adsorption par un matériau adsorbant grâce aux interactions spécifiques qui s'exercent entre sa surface interne et les molécules adsorbées.

A l'heure actuelle les matériaux microporeux sont un domaine de recherche en pleine extension, grâce aux nombreuses applications auxquelles ils peuvent être associés, et en particulier à la miniaturisation des systèmes des pores. De plus, il a rapidement été montré que ces matériaux présentent un fort pouvoir adsorbant grâce à leurs propriétés physico-chimiques ; ils développent de grandes surfaces spécifiques qui leur permettent diverses applications, tels que le séchage des gaz, les procédés de purification, l'environnement et même dans l'industrie nucléaire.

Ces solides poreux tels que les zéolithes deviennent alors des matériaux stratégiques en termes d'énergie et de développement durable. Elles sont également d'un intérêt inégal en matière d'élimination de certains micropolluants : les métaux lourds, l'ammonium et les organochlorés font partie des composés susceptibles d'être piégés. Ces minéraux s'avèrent être parfois le seul recours là où le charbon actif et les résines échouent. Mais c'est surtout dans le domaine de la protection nucléaire que les zéolithes trouvent leur plus grand succès.

Les propriétés remarquables de ces matériaux microporeux ont été mises à profit dans le domaine de traitement des effluents liquides. En effet, les zéolithes sont capables d'adsorber les contaminants radioactifs présents dans les effluents uranifères. Depuis les catastrophes de Three Mile Island et de Tchernobyl où elles ont montré leur redoutable efficacité, les zéolithes reviennent en force depuis l'accident majeur de Fukushima.

Pour ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un nanomatériau de type zéolithe ZSM-12 caractérisée de large pore, ainsi que l'évaluation des performances de ce nouveau adsorbant dans le procédé de traitement des effluents uranifères.

Cette problématique s'inscrit dans la recherche de nouveaux matériaux poreux spécifiques avec une grande capacité d'adsorption vis-à-vis des ions uranyles UO_2^{+2} afin de remédier aux problèmes des effluents uranifères générés au cours du cycle du combustible.

L'objectif de ce mémoire est :

1. d'une part, d'élaborer une zéolithe à large pores de type ZSM-12 et la caractériser par plusieurs techniques analytiques ;
2. d'autre part, d'évaluer les performances de ce matériau dans l'adsorption des ions uranyles à partir des effluents liquides radioactifs.

Le mémoire est présenté en quatre chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une synthèse bibliographique sur les matériaux microporeux dédiés à l'adsorption. Il regroupe les zéolithes à savoir la composition chimique, les caractéristiques et les applications principales de ces aluminosilicates. Après un rappel de la structure des zéolithes et plus particulièrement de celle de la zéolithe ZSM-12, un aperçu sur les différents procédés utilisés pour le traitement des déchets radioactifs.

Le protocole de synthèse et les techniques de caractérisations seront présentés dans le deuxième chapitre.

Le traitement des effluents aqueux radioactif fait l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié l'influence des paramètres sur l'adsorption de l'uranium tels que le pH, le temps de contact, le rapport Solide /liquide, la concentration et la température.

Dans une seconde partie, nous avons appliqué différents modèles cinétiques tels que les équations de vitesse de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième second-ordre et le modèle de diffusion intraparticule pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des ions uranyles. Les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DR) et Temkin ont été appliqués pour étudier les isothermes d'adsorption. Une étude thermodynamique a été aussi réalisée.

Dans le quatrième chapitre nous traitons le volet pratique de notre travail qui consiste à l'application du matériau élaboré ZSM-12 dans le traitement des effluents uranifères réel.

En conclusion, nous mettons en évidence les performances de ce matériau de type zéolithe ZSM-12 dans l'adsorption des radionucléides.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

1.1. Les matériaux microporeux.

La porosité est l'ensemble des pores ou des vides d'un matériau solide, qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat, il s'agit aussi d'espaces internes au matériau (dans les zéolithes, charbon), ces vides sont rempli par des fluides liquides ou gaz. La porosité peut avoir diverses origines, propre au matériau et à son évolution dans le temps, et peut résulter d'une condensation de lacunes dans un cristal ce qui conduit à des pores de taille et de géométrie différentes.

La porosité est définie selon la taille des pores, on peut distinguer trois types de porosités :

- a- Microporosité : relatif aux pores dont le diamètre n'excède pas les 2 nanomètres ;
- b- Mésoporosité : relatif aux pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nanomètres ;
- c- Macroporosité : relatif aux pores dont le diamètre est supérieur à 50 nanomètres.

De tous ces types de matériaux poreux, les zéolithes ont eu le meilleur impact technologique grâce à leurs variétés, leurs activités catalytiques, leurs comportements en tant qu'échangeurs d'ions et adsorbants sélectifs et spécialement en ce qui concerne l'environnement (séparation et purification des effluents).

1.2. Les Zéolithes

L'histoire des solides poreux commence en Suède en 1756, Axel-Frédéric Crönstedt, un minéralogiste, étudie le comportement à la chaleur d'un minéral naturel, la stilbite. Il observe avec surprise que, chauffé à 150°C, le minéral se couvre de bulles, comme s'il bouillait. Ce phénomène n'est pas unique et Crönstedt donne alors le nom de zéolithes pierre qui bout, du grec zein : "bouillir" et lithos : "pierre".

Il reconnaît les zéolithes comme une nouvelle classe de minéraux constitués d'alumino-silicates hydratés de métaux alcalins ou alcalino-terreux.



Figure-1- zéolithes naturelles. [1]: la stilbite

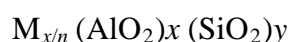
la natrolite

1.2.1 Structure et composition chimique

Les zéolithes sont des aluminosilicates parfaitement cristallisées de formule chimique générale $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot wH_2O$ où n est la valence du cation M qui est un alcalin ou un alcalino-terreux, tel que le sodium, le potassium ou le calcium. Il permet d'équilibrer les charges négatives dans le réseau cristallin, cet élément est appelé cation compensateur de charges [2], w nombre de molécules d'eau et où z peut varier de 2 à l'infini (règle de Lowenstein) [3].

Structurellement, les zéolithes sont des polymères cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4) liés par leurs atomes d'oxygène pour former des sous-unités et finalement de larges réseaux constitués de blocs identiques (les mailles élémentaires). Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages avec des ouvertures inférieures à 10 Å (micropores). Les processus intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores de taille très voisine des molécules [4,5].

La formule structurale des zéolithes c'est-à-dire la composition des mailles élémentaires s'écrit :



Où n est la valence du cation M, $x + y$ le nombre total de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 par maille élémentaire et y/x le rapport atomique Si/Al variant d'une valeur minimale unité (règle de Lowenstein) à l'infini [6].

Pour désigner les structures zéolithiques, la commission de l'Association internationale des zéolithes (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle les zéolithes bien connues X et Y appartiennent. La cinquième édition de l'Atlas des types de zéolithe récemment publiée par l'IZA décrit 133 structures zéolithiques [5].

Des mises à jour régulières peuvent être trouvées sur le site web de l'IZA (<http://www.iza-structure.org/databases/>). Une notation courte donne une description du système poreux : direction des canaux, nombre d'atomes T (en gras) dans les ouvertures de pore, diamètre cristallographique libre de l'ouverture (en Å), 1, 2 ou 3 astérisques indiquant si le système est mono-, bi- ou tridimensionnel [4].

La structure d'une zéolithe est construit par l'association de tétraèdres AlO_4 ou SiO_4 qui s'assemblent pour créer des cages. Quand les tétraèdres forment une cage, chaque sommet

dispose encore d'un atome non lié, par lequel les cages vont pouvoir s'accrocher les unes aux autres et former le squelette cristallin [7].

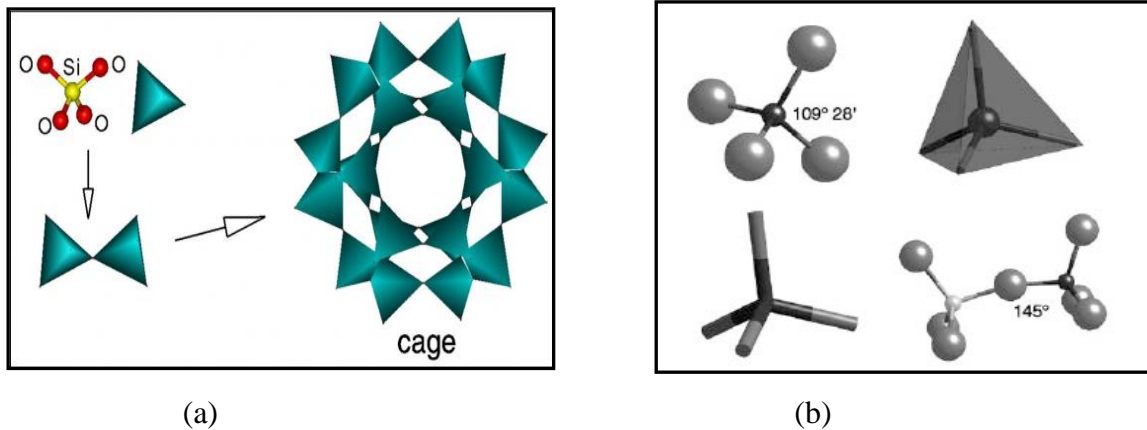


Figure-2- a- Schéma de la structure d'une zéolithe
b- Assemblages de tétraèdres élémentaires [7].

1.2.2 Propriétés et caractéristiques

Les propriétés physico chimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur composition chimique confèrent aux zéolithes des propriétés bien spécifiées.

Chaque type de zéolithe peut être obtenu avec une large gamme de composition, directement par synthèse et/ou après traitement post-synthèse (échange, désalumination, etc.). De plus divers composés peuvent être introduits dans les micropores. Ceci explique pourquoi les zéolithes peuvent être utilisées comme catalyseurs acides, basiques, acido-basiques, redox, bifonctionnels, les principales applications étant toutefois en catalyse acide et en catalyse bifonctionnelle [4].

La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges :

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3–4,5 Å) ;
- zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5–6 Å) ;
- zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å) [4].

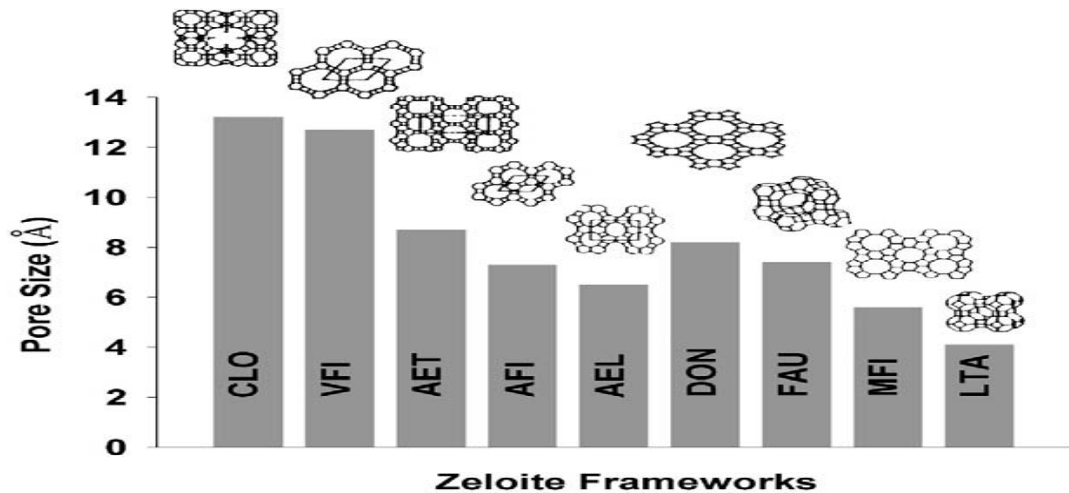


Figure-3- Comparaison des tailles de pore de différentes structures des zéolithes [6].

Les caractéristiques et les propriétés qui leur sont communes sont :

- Taille de pores uniforme
- Propriétés d'échange cationique et séparation
- Propriétés catalytiques
- Propriétés d'adsorption
- Faible densité et volumes poreux importants
- Stabilité thermique et chimique
- Stabilité cristalline
- Sélectivité géométrique

1.2.3 Application principale

Les zéolithes sont utilisés dans différents domaines tels que l'adsorption, la séparation la catalyse et l'échange d'ions, les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines.

- a. l'adsorption : d'abord pour le séchage des gaz réfrigérants et du gaz naturel puis pour la séparation n/isobutane sur la zéolithe A, les zéolithes trouvent ainsi leur application dans la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air ou dans l'élimination de H₂O, CO₂ et SO₂ comme impureté dans du méthane provenant des gisements de gaz naturels de basse qualité.
- b. la catalyse : avec l'utilisation des zéolithes X et Y en isomérisation et craquage, procédé technologique permettant de transformer de l'hydrogène afin de produire du méthane et de l'eau, en présence d'un catalyseur de nickel, de température et de pression, perfectionné par l'amélioration de l'effet catalytique grâce à la présence de zéolithe qui retire du mélange eau-gaz, l'eau qui a été produite, économisant, ainsi,

l'énergie nécessaire à la transformation. Les cristaux de zéolithes peuvent être déshydratés de façon réversible sans aucune modification apparente sur leur morphologie et leur transparence, leur structure déshydratée étant constituée d'une matrice spongieuse ouverte

- c. l'échange d'ions : avec le remplacement dans les détergents des polyphosphates polluants par la zéolithe A. La zéolithe LTA associée aux détergents permet d'adoucir les eaux par échange de leurs cations durs Ca^{2+} et Mg^{2+} par Na^+ . Les propriétés d'échange d'ions sont également mises à profit pour l'élimination de NH_3 et NH_4^+ des eaux résiduelles ou encore des cations radioactifs de rejets nucléaires [8,9]. Les zéolithes d'échange ionique ont été employées intensivement dans la décontamination des déchets radioactifs après l'accident de three Mile Island [10].

Tableau-1– Application et développement des zéolithes synthétiques [4].

1930-1940	Travaux pionniers de Barrer en synthèse et adsorption
1949-1954	Découverte et synthèse des zéolithes A, X, Y (Milton, Breck)
1954	Commercialisation des zéolithes A, X, Y (Union Carbide) Applications en : <ul style="list-style-type: none"> – séchage, séparation n-isoalcanes (Union Carbide, 1959) – catalyse : isomérisation Y (Union Carbide, 1959), craquage X (Mobil, 1962) – échange d'ion : zéolithe A en remplacement des phosphates dans les détergents (Henkel, 1974)
1967-1969	Synthèses de zéolithes (MFI, BEA) riches en silice (Mobil). Applications de la zéolithe MFI dans des procédés à sélectivité de forme : <ul style="list-style-type: none"> – conversion du méthanol en essence (années 1970, MTG Nouvelle-Zélande, 1986) – déparaffinage (1981) – isomérisation des xylènes (1974)
1980	Synthèse secondaire (désalumination, substitution isomorphique)
1982-1986	Synthèse d'aluminophosphates, SAPO, MeAPO, etc. (Union Carbide). Applications en : <ul style="list-style-type: none"> – isodéparaffinage (SAPO11, Chevron, 1997) – conversion du méthanol en oléfines MTO (SAPO34, UOP-Norsk Hydro)
1983	Synthèse de titanosilicalites TS1 (Enichem) Application en hydroxylation du phénol (1986)
1992	Synthèse de tamis moléculaires mésoporeux MCM41 (Mobil)
1994, 1998	Zéolithes nanocristallines, Délamination (Corma)

1.2.4 Synthèse de zéolithes

Les recherches sur la synthèse des zéolithes sont importantes et encouragées par la croissance du marché. Elles ne nécessitent comme matière première que de la silice et de l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux terrestres les plus abondants.

Depuis les années quarante, les zéolithes synthétiques, telles les zéolithes A, X et Y, furent utilisées pour la déshydratation des gaz réfrigérants et du gaz naturel, la séparation des iso paraffines, comme catalyseur pour les réactions d'isomérisation et dans les réactions de craquage de molécules, la fabrication des détergents comme remplaçants des phosphates.

Les travaux de Barrer poussent R.M. Milton à étudier la synthèse de zéolithe et à tester de nouvelles techniques de séparation et de purification de l'air. Il découvre avec D.W. Breck un nombre significatif de zéolithes commercialement intéressantes, les zéolithes A, X et Y. [3]. A ce jour, plus de 150 types de zéolithes ont été synthétisées tandis que seules 48 zéolithes naturelles sont connues, et les applications industrielles sont de plus en plus nombreuses [11].

Le processus de synthèse des zéolithes appelé encore zéolithisation correspond à la transformation d'un mélange de composés aluminiques et siliciques, de cations de métaux alcalins, éventuellement de molécules organiques et d'eau en un aluminosilicate cristallin microporeux (zéolithe) via une solution alcaline super saturée [4].

1.2.4.1 Principe de synthèse

Les zéolithes sont généralement synthétisées par le traitement hydrothermal d'un mélange réactionnel. Ce mélange réactionnel appelé hydrogel ou plus particulièrement gel qui est composé d'une source de silicium oxydé amorphe, d'une source d'aluminium oxydé amorphe formant la charpente zéolithique et d'un agent minéralisant (OH^- ou F^-), généralement un oxyde métallique et un agent structurant qui peut être un cation alcalin ou alcalino-terreux entouré de sa sphère d'hydratation (Na^+ ou Ca^{2+} ...) ou également un cation ou une molécule organique comme les cations ammoniums quaternaires, des amines, des alcools.

le traitement hydrothermal de ce mélange réactionnel, ce réaliser à des pH basiques (11-14) ou proches de la neutralité (5-9) à des températures comprises entre 60 et 200°C, dans

des autoclaves hermétiquement bien fermer pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours, l'agent minéralisant provoque la formation de liaisons Si-O-Al à partir des matériaux amorphes, ce qui donne naissance aux cristaux de zéolithe qui peuvent ensuite être récupérés par filtration.

1.2.4.2 Paramètres déterminant la zéolithisation

La zéolithisation est gouvernée par des nombreux paramètres :

La composition de l'hydrogel, l'alcalinité de la solution (pH), la température et le temps, les agents structurants ou/et les cristaux ajoutés dans la solution. Chaque zéolithe a un domaine de composition bien défini, parfois très large, parfois très étroit ; la composition de l'hydrogel est donc un paramètre essentiel pour la synthèse de la zéolithe souhaitée. Cette composition est généralement exprimée en rapports molaires d'oxydes [4].

- a. La composition de l'hydrogel : le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes. Ainsi une source de silice très polymérisée va mettre plus de temps pour se "solubiliser", mais les cristaux de zéolithe seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive, cette dernière conduisant à la formation des nombreux nucléides et donc à des cristaux plus petits [12]. Pour l'instant, seule la Sodalite peut être obtenue pour des rapports Si/Al allant de 1 jusqu'à l'infini.
- b. l'alcalinité de la solution : le pH de la solution alcaline de synthèse a une importance essentielle ; en effet les anions OH^- ont le rôle essentiel de dépolymériser le gel amorphe à la vitesse adéquate (ce sont des agents minéralisants). Leur présence est indispensable à la nucléation et à la croissance des cristaux. Généralement, l'augmentation du pH augmente la concentration de précurseur dans la solution provoquant une formation plus rapide des nucléides et accélérant la croissance des cristaux. L'alcalinité de la solution affecte également la composition de la zéolithe (diminution du rapport Si/Al avec l'augmentation du pH) et la morphologie des cristaux [4].
- c. la température : influence de différentes façons sur la synthèse des zéolithes, elle détermine aussi le type de zéolithe formé, son augmentation conduisant à des phases plus denses. Il existe cependant une température limite pour la formation de chaque zéolithe. Elle peut contrôler la vitesse de cristallisation, mais aussi le type

de zéolithe formée. Généralement des températures de synthèse élevées conduisent à la formation de phases denses.

La vitesse avec laquelle le mélange réactionnel arrive à la température de réaction est aussi un facteur important. Le mode de chauffage le plus rapide est actuellement le chauffage par micro-ondes. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires et une possible augmentation du rapport Si/Al dans le produit final [13].

- d. Le temps : de cristallisation peut influencer sur la synthèse des zéolithes, le contrôle de ce facteur joue un rôle très important dans l'obtention de la phase zéolithique désirée. Donc il peut influencer sur la morphologie et la taille des cristaux, ainsi que la pureté de la zéolithe obtenue.

Les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases thermodynamiquement plus stables non désirées (autres zéolithes ou quartz) [12].

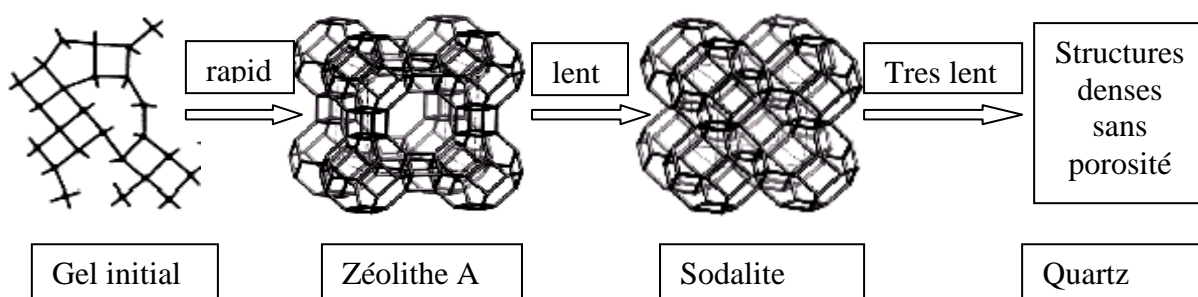


Figure-4- transformation de la zéolithe A

- e. Les agents structurants : ont pour rôle d'orienter cinétiquement et thermodynamiquement la synthèse vers la zéolithe souhaitée [4]. L'ajout de germes peut également contrôler le type de zéolithe obtenue, ils se comportent comme des centres de nucléation privilégiés [12].

Les oligomères aluminosilicatés s'organisent dans une géométrie particulière autour des molécules d'agents structurants, conduisant aux espèces précurseurs adéquates pour la nucléation et la croissance des cristaux. Les interactions entre ces agents structurants et les micropores qui les contiennent provoquent une augmentation de la stabilité du système zéolithique obtenu. La majorité des agents structurants utilisés sont des molécules chargées positivement : cations alcalins, cations organiques tels que le tétrapropylammonium, etc. ; des molécules neutres et en particulier l'eau qui stabilise la zéolithe par remplissage des micropores sont également des agents structurants.

L'ensemencement du système supersaturé par des cristaux de zéolithe permet de by-passer l'étape de nucléation et donc d'augmenter la vitesse de cristallisation. Cette augmentation est d'autant plus grande que les cristaux introduits sont plus petits, donc une surface externe plus grande [4].

1.2.4.3 Mécanismes de formation des zéolithes

Il existe dans la littérature deux mécanismes ont été proposés pour la formation des zéolithes par Barrer [14] et Flanigen [15]. Le premier de ces mécanismes consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisant, comme les ions hydroxyde ou fluorure. Elle permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse. Vient ensuite une étape dite de germination et de croissance, c'est-à-dire une étape où les premiers cristaux de zéolithe vont apparaître et grandir [16]. Dans le second mécanisme, la formation de la zéolithe peut être expliquée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé.

1.2.5 Zéolithe à l'étude ZSM-12

1.2.5.1 Introduction

Bien que de nombreuses zéolithes du type aluminosilicate existent dans la nature, la recherche de produits ayant des propriétés nouvelles a conduit au cours des dernières années à la synthèse d'une grande variété de ces aluminosilicates à structure zéolithique.

Une nouvelle zéolithe, sans équivalent naturel connu et découverte au début des années 1970 est la zéolithe ZSM-12 [17]. La ZSM-12 est une zéolithe riche en silice qui a été

synthétisé pour la première fois par Rosinski et Rubin J. Cette zéolithe est également connue sous le nom de type structural MTW (Mobil TWelve) [18].

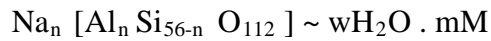
1.2.5.2 Structure et composition chimique

Structurellement, la zéolithe ZSM-12 appartient à la famille des zéolithes mordénite,

La topologie de la maille a une symétrie monoclinique, le groupe d'espace est $C2/m$ et les paramètres de maille sont : $a = 24,88 \text{ \AA}$, $b = 5,02 \text{ \AA}$, $c = 12,15 \text{ \AA}$ et $\beta = 107,7^\circ$ [19].

Les zéolithes de type structural MTW présentent un système monodimensionnel de pores délimités par douze tétraèdres T et un diamètre de pore de $\sim 5,6 \times 6,1 \text{ nm}$ [18].

La formule chimique générale de la ZSM-12 est :



avec $n < 5$, $w < 8$, $m < 4$ et M = molécule [20].

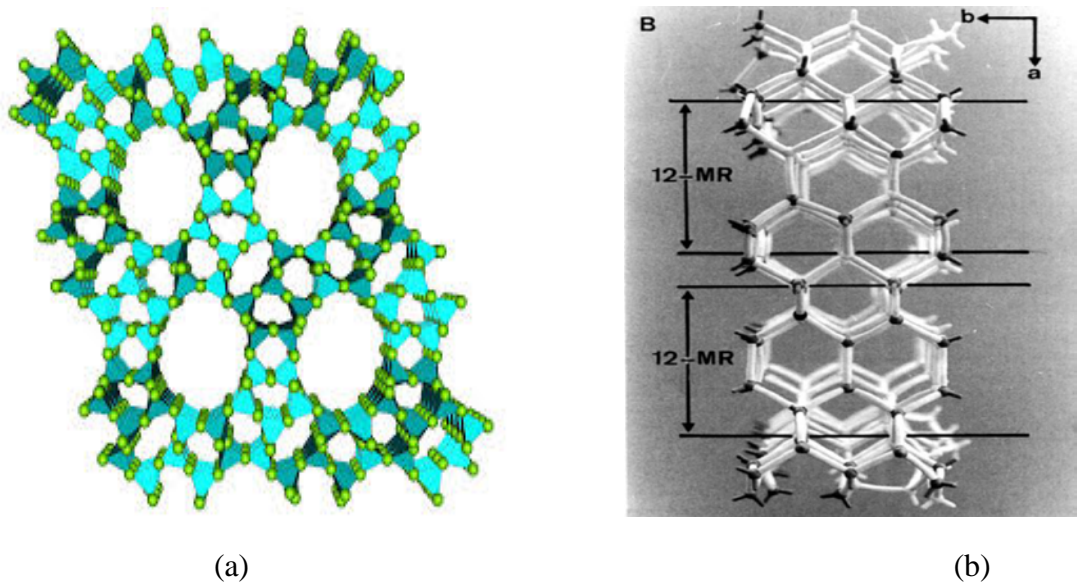


Figure-5- a- La structure cylindrique de la zéolithe ZSM-12
b- vue perpendiculairement à l'axe des canaux. [21]

La structure de MTW est basée sur les unités de construction de type JBW de 10-atomes T dans l'unité, cas de 12T, BIK de 13T, et MTW de 14T (Figure 6).

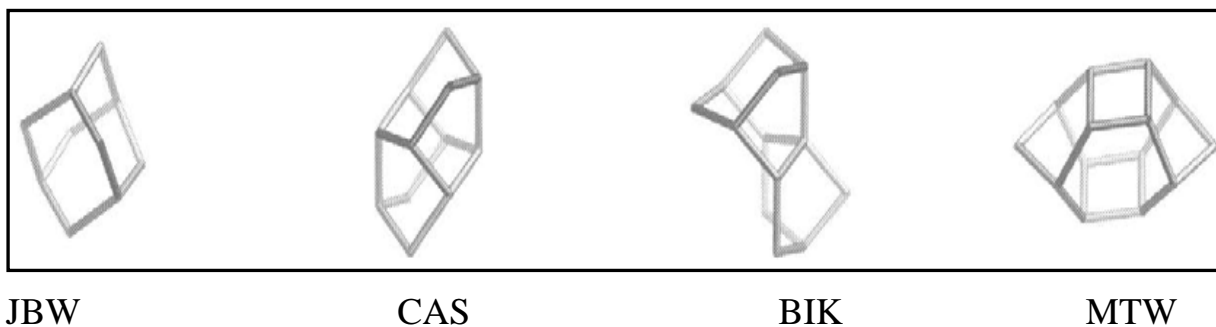


Figure-6- Les unités de construction de la zéolithe ZSM-12.

1.2.5.3 Propriétés et caractéristiques

La silice-ZSM-12 (MTW) est structure hôte pour des expériences d'absorption en raison de sa structure 12MR (Member Ring), présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 12 atomes d'oxygène, elle est classée selon la taille de leur ouvertures de pores ou canaux.

La prévision et la compréhension de nouvelles propriétés de ce matériau nécessitent la connaissance détaillée de l'arrangement des molécules dans les structures.

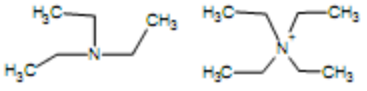
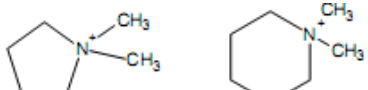
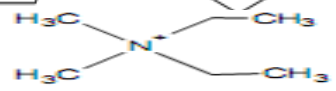
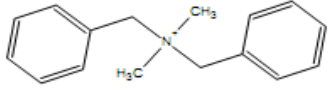
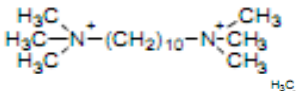
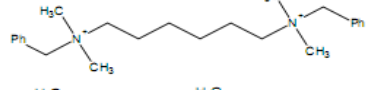
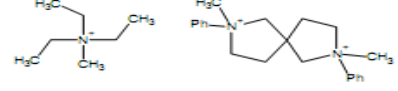
Expérimentalement prouvé par un cristal de la structure en utilisant X-ray diffraction synchrotron (XRD) en combinaison avec des données à haute résolution à l'état solide spectroscopie RMN [20].

1.2.5.4 Synthèse de la ZSM-12

Les zéolithes de type MTW sont toujours synthétisées en présence de cations sodium et d'un nombre très limité de structurants organiques. Pratiquement pour obtenir la zéolithe MTW, il est nécessaire de partir d'un mélange réactionnel contenant les cations Na^+ et un agent structurant organique, qui peut par exemple être issu de la réaction de la triéthylamine et du diéthylsulfate. Toutes les zéolithes de type MTW ont été synthétisées jusqu'à présent en milieu classique, c'est à dire dans un milieu alcalin à un pH généralement supérieur à 9, milieu dans lequel l'agent mobilisateur de la silice est l'agent OH^- [17].

D'après la littérature la zéolithe ZSM-12 peut être synthétisée avec une gamme très large de sels d'ammonium quaternaires comme agents structurants (tableau 2), et pour des rapports Si/Al allant de 20 jusqu'à l'infini.

Tableau-2- Quelques agents structurants organiques utilisés pour la synthèse de la zéolithe ZSM-12.

Agent structurant	Rapport molaire Si/Al
	10-50
	40-∞
	80-∞
	∞
	30-100
	50
	∞

Le cation tétraéthylammonium (TEAOH) est largement utilisé comme agent structurant pour la synthèse de la zéolithe ZSM-12. On peut citer également l'utilisation des cations benzyltriméthylammonium, dibenzyl diméthylammonium ou triéthylméthylammonium comme agent structurant pour la préparation de cette zéolithe [22].

1.3. L'adsorption et les adsorbants

1.3.1 Introduction

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser Heinrich au début du 20ème siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Il faut attendre 1907 pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Langmuir (1916). Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée mono moléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide) et son travail a été un tremplin pour la suite, notamment pour Brunauer-Emmett-Teller (1938) qui ont étendu sa théorie [23]. Le processus d'adsorption est fréquemment utilisé pour filtrer des gaz. C'est d'ailleurs le principe de base du masque à gaz développé lors de la première guerre mondiale. Les isothermes d'adsorption sont aussi une bonne manière d'accéder aux interactions molécules-surface [24].

1.3.2 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un 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 [25].

1.3.3 Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide, celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et ce concentre à sa surface. L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [26].

1.3.4 Types d'adsorption

1. La physisorption

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 de Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation [27].

L'interaction du polluants avec la surface peut se faire simplement grâce au force d'attraction physiques à de l'adsorption de surface. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par des liaisons relativement faibles. La physisorption se produit rapidement car aucune énergie d'activation n'est nécessaire. Il n'y a aucune modification de la structure moléculaire et le mécanisme est parfaitement réversible [28].

2. La chimisorption

Si dans le cas de la physisorption, l'espèce adsorbée conserve son intégrité (pas de rupture ou modification des orbitales électroniques), dans le cas de la chimisorption, une liaison chimique se forme entre l'espèce adsorbée et les atomes superficiels du solide. La chimisorption traduit donc l'affinité chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La formation des liaisons de chimisorption nécessite souvent la rupture de liaisons dans les molécules d'adsorbat, au point que celles-ci perdent leur identité : Des molécules qui possèdent une liaison double peuvent se fixer par ouverture de celle-ci et formation de deux liaisons simples sur des atomes adjacents. La formation de ces liaisons entraîne des relations structurales étroites entre la couche adsorbée et l'adsorbant; les différentes faces cristallines présentent donc des comportements différents. Le composé de surface acquiert ainsi un début de structure tridimensionnelle apparentée à celle du composé massif [29].

1.3.5 Les adsorbants

Le choix des adsorbants est un élément clef de l'efficacité du procédé. Au sens strict, tous les matériaux sont des adsorbants, mais seuls ceux possédant des capacités d'adsorption élevées sont intéressants pour les applications industrielles. L'adsorbant doit en priorité posséder une large surface spécifique, directement liée à la capacité d'adsorption du solide, ainsi qu'un réseau de pores assez large pour faciliter la diffusion

des molécules à l'intérieur du solide. Les adsorbants sont également caractérisés par le volume poreux, les fonctions de surface de l'adsorbant et la taille de particules qui conditionne la vitesse d'adsorption [30].

1.3.6 Les principaux adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées. Le tableau 3 présente les principaux types d'adsorbant industriels [31].

Tableau-3- Principaux types d'adsorbants industriels

Adsorbants carbonés	Adsorbants minéraux	Autres
Charbon actif Tissu de charbon actif Tamis moléculaire Microcylindres Fullerènes Hétérofullerènes	Gel de silice Aluminium activé Oxydes métalliques Hydroxydes métalliques Aluminosilicates (Zéolithes) Argile	Polymères de synthèse adsorbants de composés

1.3.8 Utilisation de l'adsorption

Les procédés d'adsorption sont souples. Ils sont utilisables aussi bien pour le fractionnement d'un mélange gazeux ou liquide lorsque celui-ci comporte une fraction importante de constituants adsorbables que pour la purification d'un mélange ne contenant que quelques pour-cent de constituants adsorbables [32].

Parmi les applications pratiques faisant appel à l'adsorption, on peut citer :

- l'adsorption par inversion de pression, un procédé de séparation et purification des gaz
- la catalyse hétérogène : le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de la réaction chimique
- la séparation des solutés dans des liquides
- la chromatographie
- la mesure de l'aire des solides poreux et des poudres
- la stabilisation des colloïdes
- l'adhésion [33].

1.3.9 Facteur influençant l'adsorption

Nous citons ci- dessous quelque facteurs qui influents sur l'adsorption.

a. Température : L'adsorption physique s'effectue à des basses températures, alors que l'adsorption chimique demande des températures plus. Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20 °C.

b. pH : Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

c. Présence d'espèces compétitives : En général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant.

d. Surface spécifique : Plus la surface spécifique grande, plus on aura une meilleure adsorption.

e. Masse d'adsorbant : La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est important. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [34].

1.3.10 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption correspondent à la loi de variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la pression d'espèce adsorbable en phase fluide à température constante. Elles sont répertoriées en six catégories d'après la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme l'illustre la figure 7 [35].

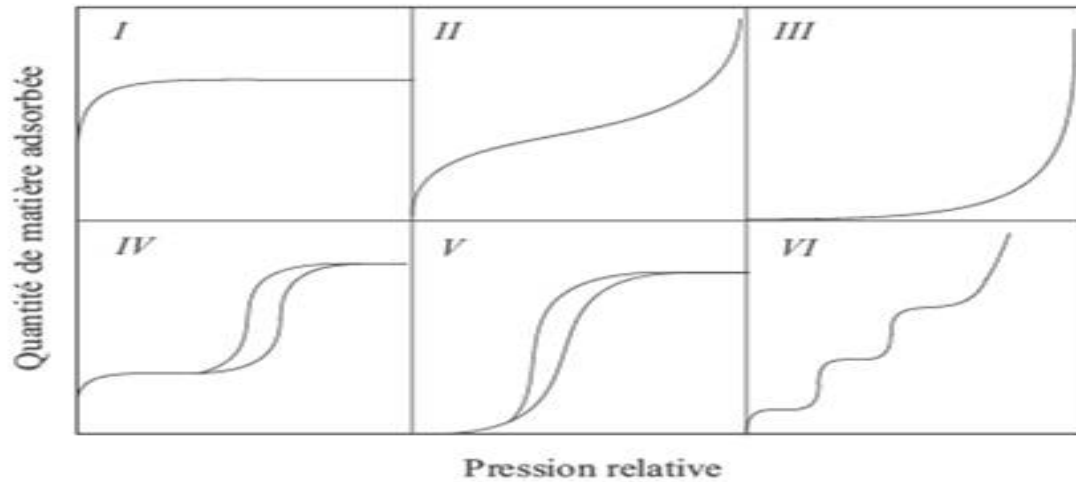


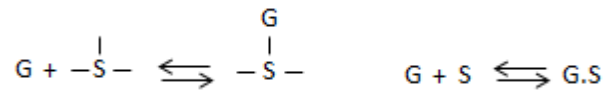
Figure-7- Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.

- Les isothermes de type I, réversibles, sont caractéristiques d'une adsorption sur des matériaux microporeux (diamètre des pores inférieur à 2 nm). La partie concave par rapport à l'axe des pressions relatives traduit des interactions adsorbant/adsorbant fortes. La quantité maximale adsorbée est limitée par le volume microporeux car aucune adsorption supplémentaire n'est observée après le palier.
- Les isothermes de types II et III, réversibles, sont représentatives de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux (diamètre des pores supérieur à 50 nm). Elles sont caractérisées par une adsorption monocouche/multicouche illimitée à saturation. Dans le cas de l'isotherme de type II, le point d'inflexion de l'isotherme à basse pression relative correspond à l'achèvement de la première monocouche. L'isotherme de type III peu répandue, est caractérisée par des interactions adsorbant/adsorbant faibles par rapport aux interactions adsorbant/adsorbant.
- Les isothermes de types IV et V sont représentatives de l'adsorption sur des solides mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm), voire de certains solides microporeux (type V). À saturation, le processus d'adsorption est limité. Elles présentent une boucle d'hystérèse, associée à la condensation capillaire de l'adsorbant dans les mésopores. Les isothermes de types IV et V, comparables aux isothermes de types II et III, présentent les mêmes parties initiales et sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbant respectivement fortes et faibles.
- Les isothermes de type VI rendent compte d'une adsorption multicouche par paliers, sur une surface uniforme non-poreuse. La hauteur des paliers représente la capacité de chacune des couches adsorbées [35].

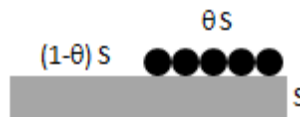
1.3.11 Modélisation d'équilibre d'adsorption

a. Isotherme de Langmuir :

Les réactions d'adsorption sont souvent décrites en utilisant le modèle d'adsorption de Langmuir. Ce modèle repose sur des considérations d'équilibre chimique en surface et a initialement été développé au vu de l'interprétation des réactions d'adsorption de gaz (G) sur un site superficiel d'adsorption (S) pouvant être décrit sous différentes formes :



Et schématisé comme suit :



Avec: - S: surface du solide

- θ: taux de recouvrement soit l'occupation des sites

Ce n'est que plus tard qu'il sera adapté aux réactions d'adsorption à l'interface solide-liquide.

Ce modèle fait intervenir une adsorption sur une seule couche de l'adsorbant et suppose trois conditions :

- des sites d'adsorption énergétiquement équivalents,
- une seule molécule par site,
- aucune interaction entre les molécules adsorbées [36].

L'isotherme de Langmuir est modélisée selon l'équation suivante [37] :

$$Q_e = Q_0 \left[\frac{K_L * C_e}{(1 + K_L * C_e)} \right] \quad (1)$$

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant mg/g

Q_0 : capacité maximum d'adsorption mg/g

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

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

La linéarisation de l'équation 1.1 conduit :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L * Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

Les paramètres d'adsorption sont déterminés à partir de la linéarisation de l'isotherme de Langmuir [37].

b. Le modèle de Freundlich :

L'équation développée par Freundlich en 1909 est probablement l'une des plus anciennes et des plus utilisées pour décrire les phénomènes d'adsorption dans un système solide-liquide (Freundlich, 1906).

$$Q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

Où Q_e est la quantité de soluté adsorbée par masse d'adsorbant exprimée en mg/g adsorbant, C_{eq} est la concentration en soluté à l'équilibre en mg/L et K_f et n sont des constantes relatives à l'énergie sans signification physique précise. On peut cependant dire que plus K_f sera élevé, plus importante sera l'adsorption sur le solide. Linéarisée, l'équation peut s'écrire :

$$\log(Q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (4)$$

L'isotherme de Freundlich est donc obtenue en traçant $\log(Q_e) = f(\log(C_{eq}))$

Cette équation permettait d'avoir un modèle opérationnel lorsque les conditions de l'hypothèse de Langmuir n'étaient pas vérifiées. Cependant, il a été démontré que l'équation de Freundlich pouvait s'expliquer par une hétérogénéité de la surface adsorbante ainsi que par la formation d'une multicouche de molécules adsorbées comme représenté dans la figure 8.

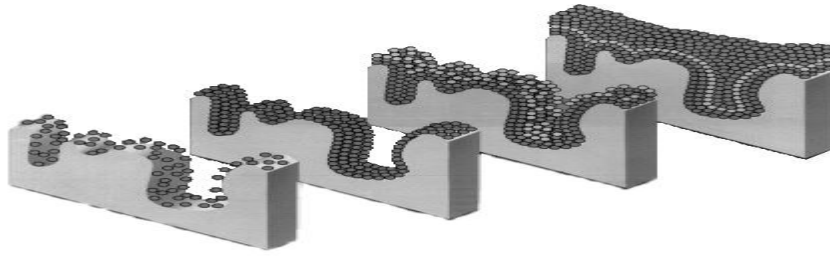


Figure-8- Représentation des conditions d'application du modèle de Freundlich [38].

c. Modèle de Temkin :

TEMKIN [39] suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement θ ($\theta = RT/\Delta Q \cdot (\ln K C_e)$), cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions entre molécules adsorbées.

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant [40].

L'équation de Temkin (1941) a été transposée à la phase liquide par Zarrouki, ce type d'isotherme a été présenté par l'équation suivante [41] :

$$Q_e = Q_m \text{Log}K_T + Q_m \text{Log}C_e \quad (5)$$

C_e : concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L)

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

K_T : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg) ;

Q_m : capacité d'adsorption maximale.

e. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) :

Ce modèle est plus général que l'isotherme de Langmuir et Freundlich, l'équation de D-R est donnée comme suit [42,43] :

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } Q_m - K \varepsilon^2 \quad (6)$$

K : constante de l'énergie d'adsorption (KJ^2/mol^2)

ε : potentiel polanyi ou $\varepsilon = RT \text{Ln} (1 + 1/C_e)$; R est la constante des gaz parfait et T la température. Les valeurs de Q_m et K sont déduites à partir du graphe $\text{Ln } Q_e = f(\varepsilon)^2$,

l'énergie d'adsorption E_a est calculée à partir de l'équation

$$E_a = 1/(-2K)^{1/2} \quad (7)$$

D'après la valeur de E_a , l'adsorption est de type physique ou chimique ($E_a < 8 \text{ KJ/mol}$ adsorption physique, E_a entre 8-16 JK/mol l'adsorption est chimique) [44].

1.3.12 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de la matière à l'interface solide-liquide ou sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

Différents modèles ont été suggérés afin de connaître le mécanisme de l'adsorption.

Les modèles appliqués pour examiner le processus dynamique d'adsorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et le modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre de Ho's.

a. Pseudo- premier ordre :

Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre est basé sur la capacité de solide d'adsorption proposé par Lagergren est généralement exprimé par la relation suivante :

$$dQ_t / dt = K_1(Q_e - Q_t) \quad (8)$$

Où

K_1 : La constant de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo premier ordre (min^{-1}).

Q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$).

Après l'intégral de l'équation 8, la linéarité de l'équation est donnée comme suit :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 t / 2,303) \quad (9)$$

Où

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

Q_t : La quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbent au bout de temps en (mg/g).

K_1 : La constante de vitesse est déduite de la pente de la droite représente $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.

b. pseudo deuxième ordre :

Modèle de la cinétique du pseudo- deuxième ordre suggéré par Ho's est exprimé par la relation suivante :

$$dQ_t/(Q_e-Q_t)^2=K_2dt \quad (10)$$

L'intégration de l'équation avec les conditions aux limites $t=0, Q_0 =0$ et $t=t, Q_t = Q_t$ donne :

$$Q_t = Q_e^2 K_2 t / (1 + Q_e K_2 t) \quad (11)$$

Sa forme linéaire est : $t/Q_t = (1/K_2 Q_e^2) + (t/Q_e)$ (12)

$$t/Q_t = (1/h) + (t/Q_e) \quad (13)$$

K_2 : La constante de vitesse de pseudo deuxième ordre (g/mg min)

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

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron entre molécule d'adsorbant [45].

c. Modèle de diffusion intra particule :

Ce modèle est parmi les modèles qui sont basé sur la diffusion moléculaire, ces modèles sont les plus développés mais il nous semble plus approprié de les décrire lors de la modélisation des phénomènes de transport. Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [46]. Il est représenté par l'équation suivante:

$$Q_t = K_{diff} t^{1/2} + C \quad (14)$$

K_{diff} est la constante de vitesse de diffusion intra particule et C est une constante reliée à l'épaisseur de la couche limite. Le graphe Q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite ceci indique que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intra particule, si cette droite ne passe pas par l'origine, le processus est complexe et la vitesse d'adsorption peut être limité par d'autres mécanismes [47].

1.3.13 Aspects énergétiques de l'adsorption

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits de potentiel caractérisé par l'équation (15), c'est l'énergie d'adsorption de **Gibbs**, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique qui exprime les énergie d'interactions entre les molécules et la surface adsorbant et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. Les paramètres thermodynamiques comme l'enthalpie H^0 et l'entropie S^0 sont déterminés en utilisant l'équation suivante [48,49].

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

Avec:

K_d : coefficient de distribution en (mg/g);

ΔS° : l'entropie standard (KJ mol⁻¹);

ΔH° : l'enthalpie standard (KJ mol⁻¹);

T: température absolue en kelvin (k);

R: constante des gaz parfait tel que $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Les enthalpies libres sont calculées en utilisant l'équation [50]:

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

ΔG° = l'enthalpie libre (KJ mol⁻¹).

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times \frac{V}{m} \quad (17)$$

C_i et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales de soluté adsorbé dans la solution (mg/L), V est le volume de la solution (mL) et m et la masse de l'adsorbat (g).

L'étude thermodynamique permet l'obtention de paramètre thermodynamique tels que ΔH° , ΔS° , ΔG° pour les matériaux traités.

1.4 Traitement des déchets radioactifs

1.4.1 Introduction

L'activité humaine a, de tout temps, été génératrice de déchets et chaque époque a eu son mode de traitement et ses problèmes spécifiques [51].

Les sociétés industrialisées sont conscientes de la nécessité de protéger l'environnement et la population des risques de pollution grâce à des mesures adéquates; ces mesures peuvent avoir un caractère technique (méthodes de traitement et de rétention des substances dangereuses) ou institutionnel (établissement de lois ou de conventions internationales) [52].

Certains déchets valorisés ou recyclés selon des méthodes élaborées, sont devenus de véritables matières premières, qui peuvent s'intégrer parfaitement dans des filières rentables d'emblée, ou, à défaut, laisser entrevoir des perspectives intéressantes, les coûts élevés, les risques environnementaux liés aux méthodes de traitement ou à la nature du déchet, les réticences politiques locales et les craintes, parfois justifiées, parfois irrationnelles, des particuliers qui voient les unités de traitement s'installer dans leur voisinage, limitent encore souvent le développement de filières qui pourraient devenir des maillons essentiels dans le domaine des déchets [51].

1.4.2 Généralités sur les déchets radioactifs

Lorsqu'ils ne sont plus utilisables, les produits radioactifs deviennent des déchets. La radioactivité décroît plus ou moins rapidement avec le temps et la classification des déchets tiennent compte de cette propriété et de l'intensité spécifique de radioactivité. Les déchets radioactifs sont traités par un confinement adapté, puis un stockage dans des installations de surface ou souterraines, après éventuellement des périodes plus ou moins longues d'entreposage industriel [53].

Un déchet radioactif est un déchet liquide ou solide susceptible de contenir un ou plusieurs radionucléide qui ne peut plus être recyclé, ni réutilisé dont l'activité ne peut être négligée du point de vue de la radioprotection et qui doit donc être stocké [54].

Le terme de déchet radioactif et aussi toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle ou au rejet et pour laquelle aucun usage n'est prévu [55,56].

La définition d'un déchet radioactif renvoie à deux problèmes qui ne sont pas des problèmes de sémantique [57] :

- a. celui des déchets radioactifs ultimes : Un déchet ultime est un déchet qui n'est pas susceptible d'être traité dans les conditions économiques et techniques du moment, pour en extraire la part valorisable ou pour en réduire son caractère polluant ou dangereux.
- b. celui des seuils d'exemption et de libération en dessous desquels les déchets radioactifs peuvent ou pourraient être traités dans une filière d'élimination classique

En guise de discrimination certains pays ont défini des seuils de libération, exprimés en unité de radioactivité par unité de masse en dessous desquels on ne considère plus une matière dont l'activité a décliné comme radioactive, on peut alors l'éliminer, la recycler ou la réutiliser mais il n'existe aucun consensus international à ce sujet. Par ailleurs la directive 96/29 Euratom du conseil du 13 mai 1996 a fixé des seuils d'exemption sous lesquels l'obligation de déclarer ou de solliciter une autorisation pour la manipulation de matières radioactives n'est pas requise.

En d'autres termes, les déchets doivent être considérés comme radioactifs s'ils peuvent dans certaines conditions entraîner une exposition d'une ou plusieurs personnes à des rayonnements dont le niveau ne peut être négligé du point de vue sanitaire [58].

1.4.3 Caractéristiques des déchets radioactifs

La nature physique est la première caractéristique importante à prendre en compte. Deux catégories sont à considérer en ce domaine : les déchets solides et les déchets liquides.

Les caractéristiques radioactives constituent un deuxième critère de classement des déchets, la période des radioéléments en cause est le paramètre important à côté bien entendu de la nature des rayonnements émis et de l'activité des déchets. Enfin le volume du déchet constitue aussi un paramètre important [55,56].

Pratiquement les volumes en cause sont relativement faibles par rapport aux autres industries. Ceci est lié à la grande densité d'énergie que l'on rencontre dans les installations nucléaires.

Cette faiblesse des quantités facilite les stockages aussi bien que la mise en œuvre des procédés d'extraction ou de transformations. Finalement les déchets radioactifs seront répartis en trois classes :

- a. déchets de catégorie A : ce sont les déchets de faible activité massique contenant des radioéléments à période radioactive courte (< 30 ans) et ne contenant qu'une faible proportion de radioéléments émetteurs alpha, il provient principalement des centrales nucléaires et pour le reste des usines du cycle du combustible, des grands laboratoires de recherche et des divers utilisateurs de radioéléments [59].
- b. déchets de catégorie B : ce sont déchets de moyenne activité pour les émetteurs beta-gamma mais fixés pour la catégorie mais contenant des radioéléments émetteurs alpha en quantités supérieures aux limites fixées pour la catégorie A. ils proviennent des usines du cycle du combustible (fabrication, retraitement) et de certains centres de recherche.
- c. déchets de catégories C : ce sont des déchets de fort activité pour les émetteurs beta-gamma (donc générant un dégagement de chaleur important) et contenant des quantités notables de radioéléments émetteurs alpha ayant donc une durée de vie longue [55-60].

La période radioactive constitue donc un des paramètres principaux qui vont conditionner en bonne partie le choix du devenir des déchets concernés [55].

1.4.4 Origine des déchets radioactifs

Les nombreuses utilisations des propriétés de la radioactivité produisent, depuis le début du XX^e siècle, des déchets radioactifs. Ils proviennent aujourd'hui pour l'essentiel des centrales de production d'électricité, des usines de traitement des combustibles usés et des autres installations nucléaires civiles et militaires qui se sont développées au cours des dernières décennies. Les laboratoires de recherche et les services de médecine nucléaire contribuent aussi à un degré moindre à la production de déchets radioactifs tout comme certaines industries utilisant des matières radioactives ou employant des sources radioactives [58].

Les déchets radioactifs sont principalement produits par :

- Les réacteurs ;
- Les usines de retraitement de combustibles irradiés ;
- Les installations d'extractions et de concentrations de minerais d'uranium ;

- Les usines d'enrichissement et de fabrication d'éléments combustibles ;
- Les centres d'études –hôpitaux –industries diverses [55].

1.4.5 Classification des déchets radioactifs

Les déchets radioactifs sont classés en fonction de leur niveau d'activité et de leur période radioactive. La classification est donc basée sur les propriétés des déchets, mais aussi selon les filières nucléaires disponibles [54].

Suivant le but recherché différents systèmes de classification peuvent être définis.

1.4.5.1 Classification suivant l'origine :

Les déchets peuvent être classifiés suivant le secteur d'activité dont ils proviennent ou encore par producteur.

On peut distinguer ainsi les déchets suivants :

- Déchets de centrales nucléaires ;
- Déchets de fabrication du combustible nucléaire ;
- Déchets des centres de recherches ;
- Déchets hospitaliers.

Cette classification peut être intéressante du fait des différences, parfois, importantes entre les caractéristiques des déchets des différentes origines.

Aussi, les radio-isotopes présents dans les déchets hospitaliers sont particuliers à ce secteur, généralement de courte période. Une gestion séparée et spécifique de ces déchets peut donc être envisagée.

1.4.5.2 Classification suivant les propriétés physiques :

La forme physique des déchets détermine le type d'installation nécessaire pour les traiter. On distingue généralement les grandes catégories suivantes :

- Déchets solides : Combustibles, Non combustibles ;
- Effluents liquides : Aqueux, Organiques, Solutions concentrées ;
- Effluents gazeux : Fumées, Aérosols.

Il est à noter qu'à l'origine, certaines catégories de déchets peuvent se mélanger et qu'une opération de tri sera nécessaire avant de pouvoir les traiter. De même, à l'intérieur d'une même catégorie, certains composants peuvent être indésirables et il faudra les séparer. On peut noter par exemple, les plastiques halogènes (pvc..) dans les déchets combustibles, le plomb et autres métaux lourds dans les déchets métalliques.

1.4.5.3 Classification suivant les propriétés radiologiques :

- Période : Déchets à courte période, Déchets à longue période
- Type de rayonnement : Emetteurs beta-gamma, Emetteurs alpha, Emetteurs de neutrons
- Activité et concentration du radio nucléides
- Contamination surfacique (déchets solides)
- Débit d'équivalent de dose
- Chaleur ou puissance dégagée

Ces système de classification détermine notamment les moyes de radioprotection à mètre en œuvre pour protéger les personnes appelées à approcher ou à manipuler les déchets [61].

1.4.5.4 Classification suivant les propriétés biologiques

- Risque biologique potentiel

1.4.6 Gestion des déchets radioactifs

La gestion comprend l'ensemble des opérations qu'il faut exécuter de puis la production des déchets jusqu'à sa destination définitives. Elle doit être conçue pour ne pas engendrer de nuisance tout au long de diverse opérations telles que le tri, la décontamination, la réduction en volume (découpage, compactage, incinération), l'enrobage et le stockage temporaire ou final [62].

1.4.6.1 Principe de gestion des déchets radioactifs :

Des principes de base, il découle les règles pratiques suivantes :

- diminuer le plus possible la production des déchets en cherchant le maximum d'efficacité des procédés physico-chimiques utilisés et en utilisant autant que possible le recyclage ;
- rejeter le moins possible d'effluents dans l'environnement ;
- entreposer les déchets dans des conditions les plus sûres possibles, ce qui conduit de préférence à solidifier tout déchet s'il ne l'est déjà et, dans tous les cas, à confiner la radioactivité par des enveloppes multiples ;
- stocker uniquement des colis de déchets ne renfermant que des solides et assurer le confinement de la radioactivité pendant le maximum de temps par des barrières multiples appropriées à la nature des colis ;
- protéger de toute pollution l'exploitation, présente ou future, des ressources naturelles ;

- diminuer le plus possible, pour les générations futures, les contrôles, la surveillance et la maintenance pour les entreposages et pour l'exploitation des stockages [56].

L'application au mieux de ces règles demande évidemment de nombreuses optimisations et des pratiques très strictes [57].

1.4.6.2 Méthodes de gestion des déchets radioactifs :

Trois critères fondamentaux qui auront toute leur importance dans le choix des méthodes de gestion, et par conséquent sur les couts correspondants :

- a. La durée nécessaire : il s'agira de fixer la période pendant laquelle les dispositions prises pour assurer cette protection, devront être maintenues et conserver toute leur efficacité.
- b. Les circonstances raisonnablement prévisibles : l'évaluation de sûreté devra présenter les scénarios retenue tout au long de différentes phases de la vie du déchet, en situation normale d'une part, mais aussi en imaginant des situations accidentelles avec, le cas échéant une appréciation de leur degré d'occurrence.
- c. Les risques inacceptables : toutes activité humaine est génératrice de risques, l'homme a retiré des pratiques qui ont générées les déchets radioactifs un certain bénéfice qu'il faudra comparer aux risques potentiels, liés aux modes de gestion retenus.

Tous ces éléments devront être étudiés dans le détail par les entités impliquées dans la gestion des déchets radioactifs et les solutions analysées par les autorités de sûreté compétentes.

1.4.6.3 Etapes de gestion des déchets radioactifs :

Les étapes fondamentales de la gestion des déchets sont :

- a. Pré-traitement : Opération ou ensemble d'opérations précédents, le traitement des déchets.
- b. Traitement : Opération visant à améliorer la sûreté et/ou à réduire les couts en modifiant les caractéristiques des déchets. Le traitement vise trois grands objectifs :
 1. Réduire de volume.
 2. Extraction des radionucléides des déchets.
 3. Modification de la composition.

- c. Conditionnement : Operations visant à transformer les déchets sous une forme adaptée à la manipulation, au transport, à l'entreposage et à l'évacuation.
- d. Evacuation : Mise en place des déchets dans une installation spécifiée et approuvée (installation en surface ou à faible profondeur ou dépôt géologique) sans intention de les récupérer. Ce terme sert aussi à designer le rejet direct approuvé d'effluents dans l'environnement, suivi de leur disposition.

1.4.7 Les effluents radioactifs

1.4.7.1 Introduction :

On appellera effluent radioactif, les rejets gazeux et liquide qui présentent des traces de radioactivité à un niveau suffisamment faible pour que leur dissémination dans l'environnement soit autorisée par la législation et la réglementation.

Les effluents radioactifs produits par une installation nucléaire se trouvent donc disséminés dans l'environnement peut s'effectuer à la suite :

- a) De rejets accidentels
- b) De rejets continus ou concrets à des niveaux très faibles, en fonctionnement normal.

Tout rejet nécessite une étude approfondie de ses conséquences sur l'environnement et une surveillance continue de cet environnement pour vérifier que l'installation n'apporte pas une radioactivité supplémentaire inacceptable par rapport au bruit de fond radioactif naturel [56].

1.4.7.2 Nature et origine des effluents :

Les origines des radionucléides rejetés ou pouvant être rejetés, dépendent de l'installation concernée.

a- Pour un réacteur on aura :

- Des radionucléides gazeux provenant soit de l'air, soit des gaz rares de fission provenant du combustible lui-même ou de la contamination résiduelle externe des gaines en éléments fissiles.
- Des aérosols radioactifs et des halogènes constitués de produits de fission ayant la même origine que les gaz de fission, ou de produits d'activation provenant de l'activation des impuretés des fluides de refroidissement.

- Des effluents liquides contaminés par des produits de fission ou d'activation (activation des structures internes du réacteur, corrosion et entrainement par les fluides de refroidissement)
- b- Pour une usine de retraitement des combustibles nucléaires : on aura principalement comme éléments radioactifs des produits de fission qui apparaîtront, au cours des opérations, sous forme gazeuse, sous forme d'aérosols et principalement sous forme de contaminants dans les liquides.
- c- Pour un centre nucléaire : les effluents radioactifs seront en général produits en quantités beaucoup plus faibles que dans les cas précédents. Les sources de pollution seront principalement les réacteurs de recherche, et les laboratoires chauds (fabrication de radioéléments, métallurgie de combustibles nucléaires). Les polluants possibles se présenteront toujours suivant les trois formes traditionnelles gaz, aérosols, solution ou suspensions dans les liquides.

1.4.7.3 Procèdes de traitement des effluents liquides

a. Effluents aqueux :

Les procèdes de traitement sont choisis en fonction de critères multiples tel que :

- L'efficacité de la décontamination, compte tenu de la nature du radio nucléides présents, du volume à traiter
- Le cout de traitement
- La nature et la qualité des déchets finaux obtenus, en particulier l'un des éléments déterminants sera l'aptitude au conditionnement des résidus solides

Le procède mise en œuvre aura tous pour objectif de concentrer la majeure partie des radionucléides présents :

- Sous un volume minimal
- Avec l'efficacité maximale de façon à permettre le rejet des liquides épuré dans l'environnement
- Sous une forme compatible avec l'évacuation et le stockage du déchet concentre obtenu sous forme solide [63].

Les procèdes de traitement les plus utilises sont :

- *L'évaporation*

Elle consiste à chauffer le liquide pour éliminer l'eau en phase vapeur et recueillir dans les concentras la majeure partie des radionucléides. Le point fort de ce procédé et le grand volume d'effluent à traiter, les points faibles de ce procédé sont :

- Cout élevé en investissement et en consommation d'énergie pour les grandes installations ;
- La nécessité d'un prétraitement pour l'élimination des matières en suspension par filtration avec ou sans floculation, l'élimination des agents moussants
- Charge saline faible ; la volatilité de certains radioéléments (H₃, I...)
- Les risques de : corrosion ; d'entartrage ; cristallisation ; d'explosion

- L'échange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des produits solides et insolubles comportant des groupes ionisables susceptibles d'être échangés avec des ions même signe, présents dans la solution avec laquelle ils sont mis en contact. Lorsque tous les sites disponibles ont été échangés, l'échangeur est dit saturé, il est alors soit régénéré, soit retiré du circuit du traitement et conditionné en tant que déchet solide. La solution de régénération ou éluât constitue un déchet liquide à forte charge saline. Les échangeurs d'ions sont, soit inorganiques, soit organique (les résines échangeuses d'ions REI).

Les limitations principales de ce procédé sont :

- Cout relativement élevé ;
- Instabilité sous rayonnement
- Certaines résines ne peuvent être utilisées à des températures supérieures à 600 °C
- Baisse d'efficacité pour les effluents de charge saline élevée
- Générations d'un grand volume d'effluent liquide de forte charge saline en cas de régénération

- Traitement chimique

Ce traitement consiste généralement en quatre étapes, l'ajout de réactif chimique et /ou ajustement du pH pour former un précipité, la floculation, la sédimentation, la séparation solide – liquide.

Les avantages du procédé, simple, pas cher, volume important des effluents liquides à traiter, charge saline élevée des liquides à traiter, entretien facile.

Les limitations principales de ce procédé sont :

- Limite pour les radioéléments susceptible de former des sels insolubles ou d'être retenu par des précipités
- Nécessite d'une séparation solide –liquide

1.4.7.4. Procèdes de traitements des effluents organiques :

Ils sont constitués de : solvants usés (TBP), solvant utilisés lors des opérations de décontamination, huiles de lubrification, liquide de scintillation.

Les procèdes de traitement les plus utilisés sont :

- *L'incinération*

- Détruit la matière organique; immobilisation des cendres
- Température d'utilisations élevée (900 °C)
- Système de lavage des gaz ; système de dilution des gaz ; système de filtration des gaz avant rejet (prefiltre, filtre absolu)
- Procédé cher

- *Wete oxydation*

- Détruit la plupart des matières organiques ; immobilisation des résidus
- Température d'utilisation (100 °C) ; simple que l'incinération
- Nécessite des réactions chimiques (oxydant) ; transforme la matière organique en : eau, CO₂, résidus inorganiques

- *Silvee II electrochemical oxidation*

- Détruit toute la matière organique; immobilisation des résidus
- Température d'utilisation basse; simple que l'incinération
- Phase de démonstration

- *Digestion par acide*

- Température d'utilisation élevée (250°C)
- Utilisation d'acides nitrique et sulfurique très concentrés
- Matériel spéciale pour éviter la corrosion
- Système de lavage, de dilution, de filtration des gaz
- Immobilisation des résidus
- Pas commercialement utilise

- *Adsorption et immobilisation*

- Procède simple

- Pas cher

Les matières adsorbantes utilisées sont :

- Fibres naturelles (sciure de bois; coton); fibres synthétiques
- Vermiculite (mica); argile; diatomées

1.4.7.5. Traitements des effluents gazeux

Un grand nombre d'opérations effectuées dans l'industrie nucléaire sont génératrices de gaz renfermant des matières radioactives qu'il va donc falloir collecter et épurer avant de les rejeter à l'atmosphère.

Les principes applicables à la collecte et au traitement des gaz de procédés sont les suivants :

- Regrouper les gaz de même nature afin de leur appliquer un procédé de traitement spécifique
- Éviter toute dilution inutile afin de ne traiter que les gaz issus de procédé
- Placer les procédés de traitement le plus près possible des sources concernées afin d'éviter de véhiculer les effluents gazeux dans l'installation et de provoquer ainsi des dépôts irradiants indésirables
- Choisir le procédé de traitement le mieux adapté au problème à résoudre en prenant en compte notamment le résidu de traitement, solide ou liquide généré, et les problèmes posés par son évacuation.

1.4.8. Provenances des effluents liquides et la méthode adoptée pour leur traitement

Une centrale nucléaire est une installation très importante qui ne rejette à l'atmosphère ni gaz à effet de serre ni produits polluants tels que les dioxydes de soufre ou d'azote ou les poussières, mais produit en parallèle des déchets radioactifs sous forme solide, liquide ou gazeux.

Entre la mine et le réacteur nucléaire lieu de son utilisation pour produire de l'énergie récupérée sous forme électrique, l'uranium naturel subit une succession de traitements industriels. Des déchets sont produits tout au long de ce processus industriel (voir figure 9), et dont la radioactivité est supérieure à sa radioactivité normale, ce qui ne permet pas de le rejeter directement dans l'environnement. Étant néfastes pour l'homme et la nature, leur traitement ou leur stockage est partie intégrante du cycle [47].

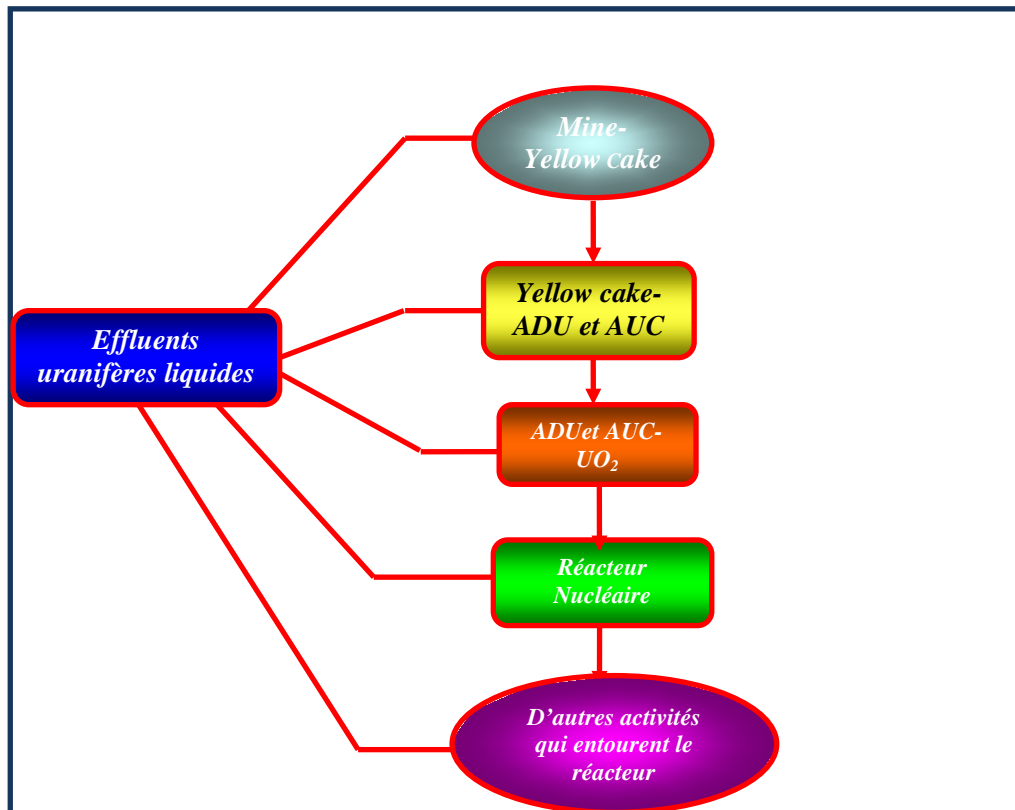


Figure-9- Organigramme du cycle du combustible et les différentes provenances des effluents liquides.

Le procédé d'adsorption constitue une technique couramment utilisée dans l'industrie nucléaire en vue d'effectuer l'extraction et la séparation des transuraniens dans le cadre de décontamination d'effluents. Cette technique consiste à fixer les cations sur le support et permettre leur élution avec un minimum de solution, de sorte qu'une réduction en volume de l'effluente haute activité ait pu être réalisée. De nombreux solides organiques et inorganiques, échangeurs d'ions ou chélatants ont été déjà utilisés, dont certains adsorbants solides ont la propriété d'extraire sélectivement l'uranium [64,65], ces derniers possèdent des groupements fonctionnels à caractère acide capables de fixer les ions d'une solution en les remplaçant par les ions contenus dans leur structure.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une

certaine complexité des procédés d'adsorption en termes d'équipements, du contrôle des procédés, du dimensionnement et de l'optimisation des procédés. Les performances de séparation dépendent non seulement des propriétés thermodynamiques, mais aussi des propriétés cinétiques et hydrodynamiques [66,67].

1.5 Technique de caractérisation

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation de la zéolithe ZSM-12. Les principales techniques d'analyse utilisées pour identifier le matériau élaboré sont le microscope optique (MO) qui peut donner une idée sur la morphologie des particules du matériau élaboré, l'analyse d'image pour la distribution en taille des particules, la diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases cristallisées, la spectroscopie infrarouge pour évaluer les propriétés de surface telle que les différentes liaisons qui existent dans la structure, l'analyse thermo différentielle (ATD) pour étudier les différentes transformations de phase et enfin l'analyse par la méthode (BET) pour mesurer la surface spécifique des pores.

1.5.1 Microscopie optique

L'examen métallographique de la Zéolithe ZSM-12 a été visualisé puis analysé avec un microscope optique de marque Carl Zeiss type Axio teck 100 (figure 10). Le microscope autorise des grossissements allant jusqu'à 1000x. Celui-ci a été utilisé pour déterminer la distribution en taille des grains de la poudre élaboré.

Une camera de marque Axio Cam équipe le microscope pour numériser des images observées au M.O à travers une carte d'acquisition incorporée dans un micro-ordinateur (PC). La camera fournit des images qui peuvent atteindre des résolutions de 1,2 Mpixels et des grossissements globaux allant jusqu'à 8000 x, en utilisant un objectif de 100x. Le microscope permet des observations avec 03 types de contrastes :

- Fond clair : c'est le mode le plus couramment utilisé en M.O, il permet d'examiner des préparations opaques comme des coupes polies et des waters.
- Fond noir : Ce procédé se prête particulièrement à l'inspection des surfaces techniques. Il permet de discerner les parties les plus fines en dessous de la limite de résolution du microscope.

- Contraste interférentiel différentiel (DIC) : Ce procédé est basé sur des phénomènes de polarisations optiques et se prête ainsi fort bien à la visualisation d'infimes dénivelés de surfaces.

a- Caractérisation par analyse d'image

Une application KS-phase d'un logiciel d'analyse d'images KS-Materials de Carl Zeiss est utilisée pour l'estimation de la taille des particules.

KS-phase est une application qui permet de calculer le taux de phases (mesure en deux dimensions), en mesurant la fraction d'aire seuillée sur une image 255 niveaux de gris acquise sur un micro-ordinateur.

b- Acquisition et seuillage de l'image

L'acquisition d'une image, par l'intermédiaire d'une camera, en 255 niveaux de gris est transformée par une opération de seuillage en image binaire (2 couleurs) ou image monochrome.

Le principe de seuillage consiste à faire une transformation point par point du bitmap (matrice qui forme l'image) de l'image en attribuant une valeur « unité » pour les points qui ont une valeur de gris comprise entre le seuil maximum et le seuil minimum, et une valeur « nulle » pour le reste des pixels.

Les micrographies d'analyses sont traitées par un logiciel de traitement d'images adobe Photoshop, pour mettre en évidence la zone de diffusion, et éviter ainsi des erreurs commises généralement lors de l'opération de seuillage.

1.5.2 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une ré-émission d'ondes électromagnétiques de même fréquence.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux

important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (18)$$

Avec

d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices [68].

1.5.3 Analyse thermique (thermogravimétrie et différentielle) ou (ATG /ATD)

a- Principe :

Cette technique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère contrôlée. Les températures auxquelles la masse d'un produit est modifiée par le départ d'un composant volatil sont mises en évidence (départ de l'eau, réaction chimique, etc....) [69]. Elle a été découverte par Roberts Austen en 1899 [70]. Elle est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau étudié quand il subit des transformations physiques ou chimiques. Elle consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposé symétriquement.

Le dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons; en l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier : c'est la ligne de base [71]. Celle-ci est la ligne décrite sur l'enregistrement (le thermogramme) en l'absence de tout phénomène thermique dans l'échantillon.

Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle (ΔT) est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t . La température de l'échantillon T est enregistrée simultanément [72]. L'enregistrement de la température de l'échantillon en fonction du temps est appelé analyse thermique directe.

Cette technique est bien adaptée à l'étude des systèmes solide-gaz. Elle est utilisée en chimie du solide, pour caractériser des informations de phases et éventuellement les doses, est bien connue. Son principe consiste à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celle obtenue par ATD.

b- Description de l'équipement ATD-TG :

L'appareil d'analyse thermique et thermogravimétrique simultanées (ATD - TG) est de marque SETARAM type TG 96. Il est équipé d'un capteur de mesure de la température et des changements de l'enthalpie.

L'enregistrement des résultats (évolution de la température, variation de masse de l'échantillon) se fait sur le logiciel grâce à un boîtier de mesure assurant la liaison avec un micro-ordinateur. L'échantillon peut être descendu rapidement dans la zone chaude du four ou en être extrait grâce à un dispositif de relevage manuel (figure 11).

L'appareil est fourni avec un logiciel performant qui permet la programmation de la montée en température et le traitement des courbes d'analyse thermique (calcul des pertes de masse, calcul de la DTG, calcul des enthalpies des réactions par des courbes ATD).

c- Conditions d'utilisation :

Dans le but de réaliser le traitement du matériau élaboré, nous avons suivi les étapes ci-dessous (figure 12).

Le cycle suivi comprend les étapes suivantes :

- Chauffage (une gamme de température allant de 15°C jusqu'à 1000°C) avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température de traitement sous argon avec un débit de 1.5 L/h .
- Premier maintien à cette température de traitement sous le même atmosphère (argon). Ceci a pour but d'atteindre et de stabiliser la température de traitement avant réduction

- Réduction sous argon durant le temps de maintien à la température de traitement
- Refroidissement jusqu'à l'ambiante sous argon avec une vitesse de 30°C/min.

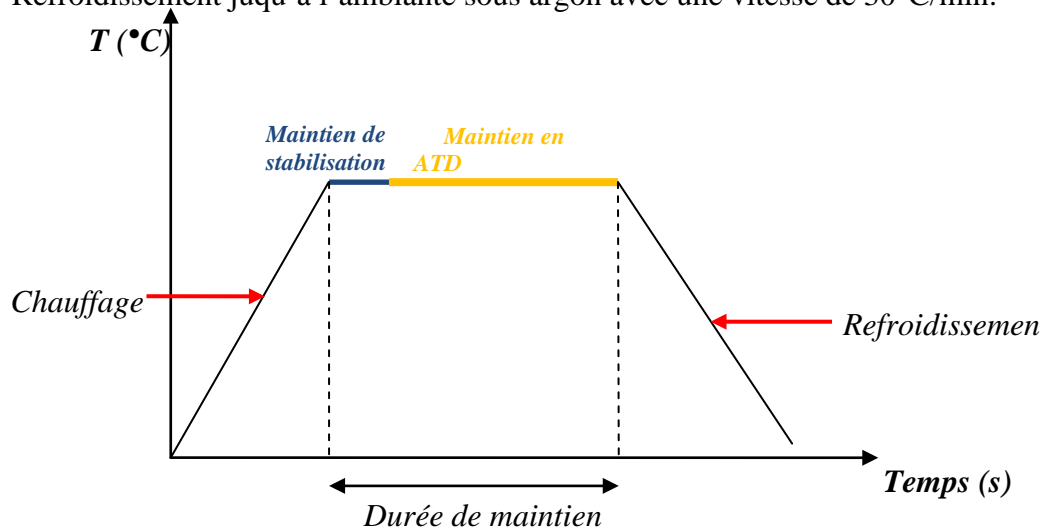


Figure -12- Cycle de traitement du matériau élaboré.

1.5.4 Spectroscopie infrarouge (IR)

Dans cette étude, la spectrométrie infrarouge est utilisée en complément de la diffraction des rayons X comme outil d'analyse minéralogique. Elle peut fournir des informations sur la structure du matériau solide microporeux.

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires, ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. L'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

La mesure a été effectuée en mettant l'échantillon ZSM-12 sur un cristal de diamant de l'appareil PerkinElmer UATR Two, la radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption. Les spectres IR ont été obtenus dans le domaine moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}).

L'appareil utilisé est la réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection), Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal. En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur.

En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en

contact direct avec le cristal et peut être absorbée, une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie est mesurée par un détecteur de réflexion [73].

1.5.5 Mesure de la surface spécifique (BET)

L'appareil ASAP 2010 (Accelerated Surface Area Porosimetry Analyzers) de Micromeritics permet la mesure de la surface spécifique, des volumes poreux et des distributions de tailles des pores, à partir de la courbe d'adsorption-désorption d'un gaz inerte à basse température (77 K).

Avant d'être analysé, la poudre zéolitique ZSM-12 subit un prétraitement de dégazage sous vide ($P \sim 0,1$ mm de mercure) à 100°C pendant au minimum 24 heures, sous balayage d'azote.

L'échantillon est introduit minutieusement au fond d'une ampoule porte échantillon en verre munie d'un bouchon. Le chauffage est assuré à l'aide d'une poche thermique, fixée par une pince à l'embout de l'ampoule. L'étape de dégazage vise à désorber les espèces chimiques, entre autres, les impuretés et les traces d'humidité présentes à la surface des pores. Lors de l'étape d'analyse, l'ampoule contenant l'échantillon dégazé est immergée dans un vase contenant de l'azote liquide (à 77 K).

L'échantillon ZSM-12 (WMT) est exposé à un courant de gaz inerte, en l'occurrence l'azote (N_2), sous différentes pressions. Ce gaz s'adsorbe à la surface et dans les pores des particules et par conséquent, la pression du gaz diminue. A partir de cette variation de pression on détermine les volumes adsorbés à chaque pression utilisée puis on trace les isothermes d'adsorption-désorption du gaz.

1.5.6 Spectroscopie d'UV-visible

La loi de Beer-Lambert, présentée par l'Équation (19), permet de lier directement l'absorbance d'une solution à la concentration d'une espèce. Cette loi est additive, l'absorbance totale à une longueur d'onde donnée est la somme des absorbances des différentes espèces présentes en solution. Aussi, pour mesurer la concentration d'une espèce donnée par cette méthode, il faut soit une solution pure, soit connaître les concentrations des autres espèces présentes. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée ; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est généralement celle pour laquelle le coefficient est le plus élevé,

ainsi la sensibilité de la méthode est maximale. Les avantages de cette méthode sont sa facilité et sa rapidité d'utilisation [74,75].

$$A = \log I_o^\lambda / I_s^\lambda = \xi_M^\lambda \cdot l \cdot C_M \quad (19)$$

A: Absorbance

I_o^λ : intensité lumineuse incidente à la longueur d'onde λ

I_s^λ : intensité lumineuse en sortie à la longueur d'onde λ

ξ^λ : coefficient d'extinction molaire de la molécule M à la longueur d'onde λ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)

l : longueur de la cellule (cm)

C_M : concentration de la molécule M (mol/L)

Le spectre d'adsorption UV-visible et la droite d'étalonnage de l'uranium sont présentées sur la figure 1 et 2 (Voir annexe 1).

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre **Cintra 40** avec logiciel **GBC spectral**.

.

CHAPITRE 2

Technique expérimentale

Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation de la zéolithe ZSM-12

2.1 Introduction

Les zéolithes font actuellement l'objet d'une recherche importante, l'objectif étant de réussir à élaborer un matériau zéolithique présentant les caractéristiques les plus adéquates pour une application particulière dans le traitement des effluents uranifères.

Une zéolithe synthétique s'obtient généralement par traitement hydrothermal, c'est-à-dire en introduisant le gel réactionnel dans un autoclave placé ensuite à l'intérieur d'une étuve chauffée (la température étant de 140°C). Le mélange contient en outre les sources d'éléments T (à savoir le silicium et l'aluminium,), l'agent structurant qui est une espèce chimique autour duquel s'édifie la charpente zéolithique et qui est donc à l'origine de la porosité de ce matériau et enfin un solvant (généralement de l'eau).

L'agitation du milieu réactionnel durant la phase de cristallisation va assurer une bonne homogénéisation du gel et sera également à l'origine d'une distribution étroite de la taille des cristaux (la zéolithe ZSM-12 cristallise en milieu agité)

2.2 Protocole de synthèse de la zéolithe ZSM-12

2.2.1 Protocole de synthèse :

Les synthèses hydrothermales ont été effectuées dans des autoclaves en acier inoxydable revêtus d'une chemise en téflon (figure 15).

La composition molaire exprimée comme suit : $10\text{Na}_2\text{O} : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{SiO}_2 : 2000\text{H}_2\text{O} : 20 \text{TPABr}$ [76]. Le gel permettant la synthèse de la zéolithe ZSM-12 est obtenu selon le protocole suivant, dans un bêcher contenant une solution d'hydroxyde de sodium et de l'eau et sous agitation, on ajoute la quantité nécessaire de la source d'aluminium Al_2O_3 , ce mélange subit une forte agitation pendant une heure pour assurer une bonne dissolution.

Après on rajoute le structurant le TPABr puis la source de silicium. Le gel ainsi obtenu est agité pendant des heures jusqu'à l'homogénéisation puis introduit dans le four chauffé à une température fixe pendant une durée de 6 jours. Après cristallisation, l'autoclave est refroidi à l'eau courante et le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée

jusqu'à pH 7, séché à 80°C dans une étuve durant 24 heures. Plusieurs synthèses ont été effectuées afin d'avoir un matériau très pure et bien cristallisé.



Figures -15- Autoclave utilisé pour la synthèse de zéolithe et sa chemise en téflon.

Après séchage, on précédé à l'étape de calcination, le produit obtenu est mis dans un creuset, placé dans un four à moufle à 650°C durant 6 heures.

Les réactifs utilisés pour l'élaboration de la zéolithe ZSM-12 sont regroupés dans le tableau 4 (Voir annexe 2).

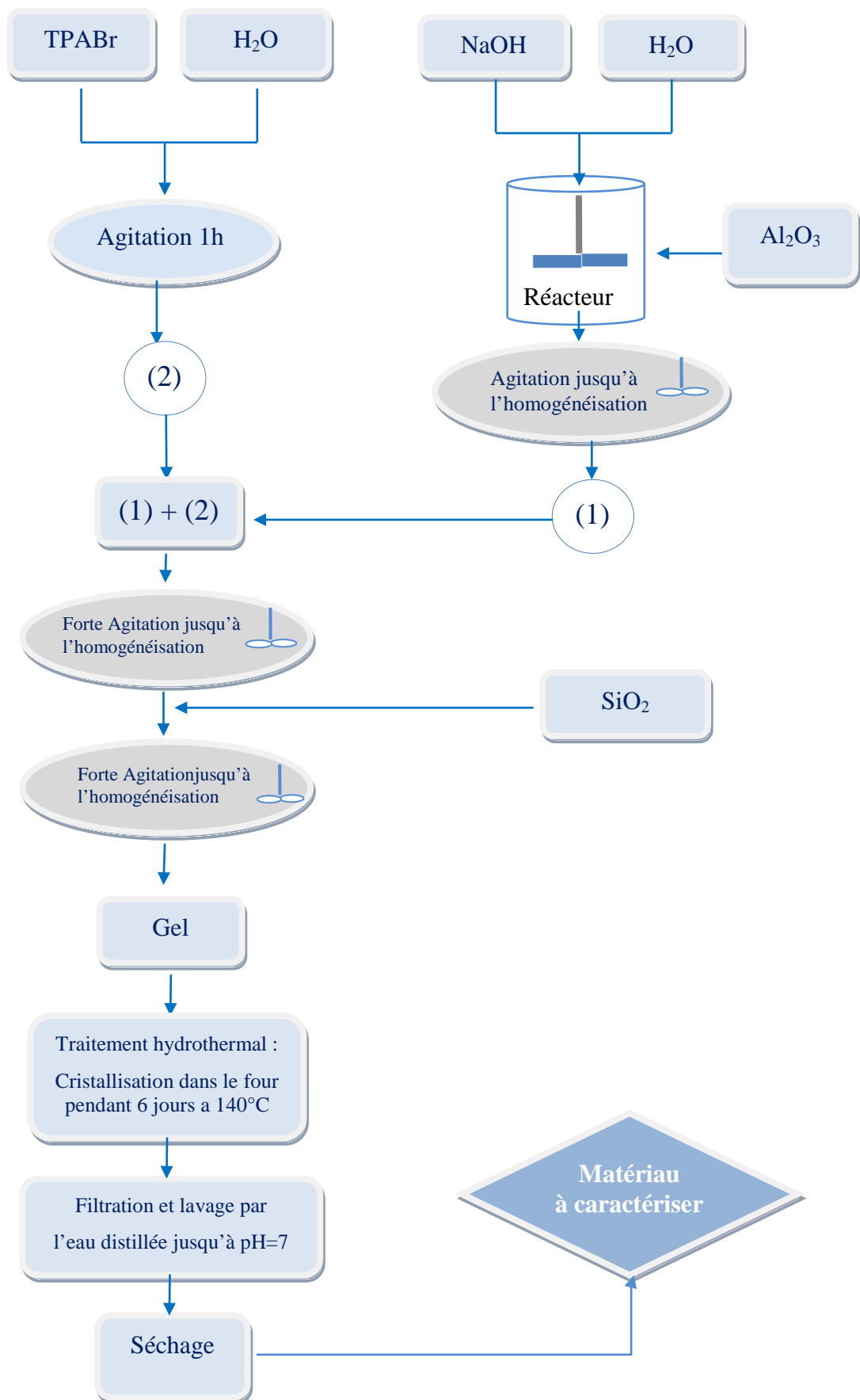


Figure-16 - Représentation schématique de l'élaboration de la zéolithe ZSM-12.

2.3 Caractérisations du matériau élaboré ZSM-12

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse. Les expériences réalisées nous ont permis d'avoir des matériaux purs dans les conditions opératoires.

2.3.1 Caractérisation du matériau élaboré par microscopie optique

2.3.1.1 Préparation des échantillons :

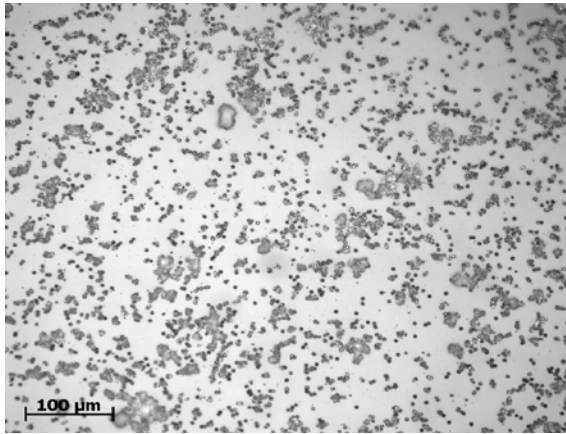
L'échantillon de la poudre à analyser est déposé sur une lame de verre selon les étapes suivantes :

- Une petite quantité de la poudre ZSM-12 est placée en solution dans un flacon avec de l'éthanol.
- Le flacon est ensuite placé dans un bain à ultrasons qui disperse les grains à l'intérieur de la solution pendant une durée de 30 secondes.
- quelques gouttes de cette solution sont déposées sur une lame de verre et l'échantillon est prêt à pour l'analyse.

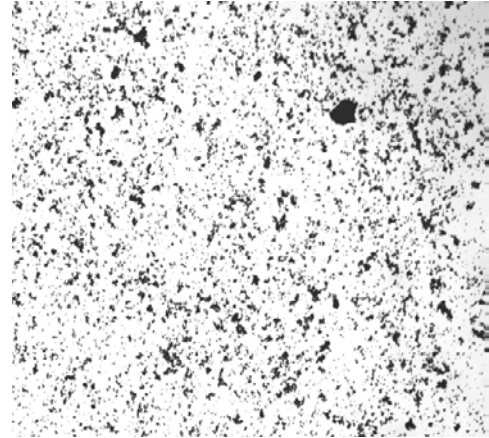
2.3.1.2 Caractérisation microstructurale de poudre de Zéolithe ZSM-12 :

Les images de l'échantillon sont analysées par l'application KS-phase du système d'analyse d'images KS-Materials. , on réalise une série de 05 champs d'un échantillon de la ZSM-12 sur plaque de verre, le choix des images prises n'est pas tant aléatoire du fait que les grains de l'échantillon ne sont pas parfaitement dispersés, et que des amas sont de ce fait présents à plusieurs endroits de l'échantillon observé (figure 17).

Les images de l'échantillon sont choisies afin de minimiser la présence de ces amas, qui sont comptés par le logiciel comme une grosse particule et non pas comme plusieurs grains accolés. On acceptera que ces amas, en petite quantité, soient comptés dans l'erreur globale de comptage et de distribution des tailles.



(a)



(b)

Figures -17- Observation optique de la morphologie d'une poudre de Zéolithe ZSM-12

a- comptage des grains par le logiciel

b- grains isolées avec quelque amas

La figure 17 montre une micrographie optique de la poudre de Zéolithe ZSM-12, élaborée selon le protocole. Elle se présente en particules isolées avec une morphologie sphérique de diamètre de l'ordre de 4,5 μm et quelques amas de particules.

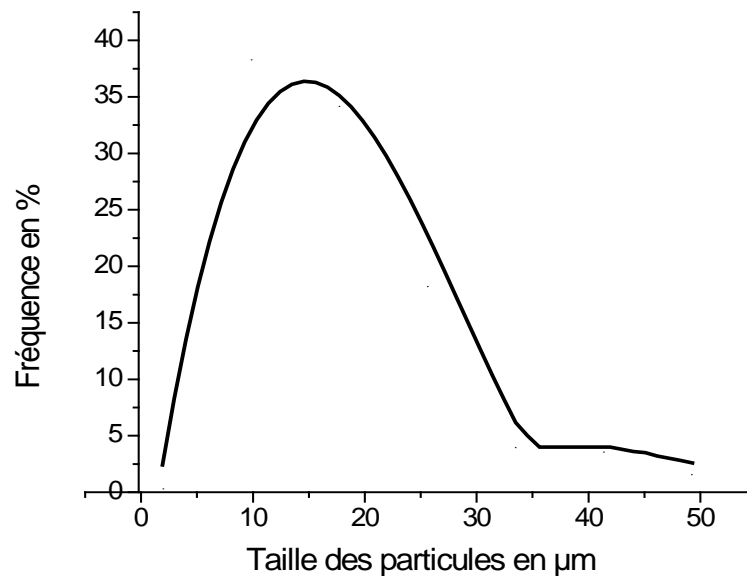


Figure -18- Distribution en taille des particules de la poudre de Zéolithe ZSM-12

La courbe de la figure 18 montre que la majorité des particules qui constituent la poudre de Zéolithe ZSM-12 ont une taille comprise entre 5 et 30 μm .

2.3.2 Caractérisation du matériau élaboré par diffraction des rayons X

Le matériau élaboré est caractérisé par diffraction des rayons X. le spectre est présenté sur la figure 19.

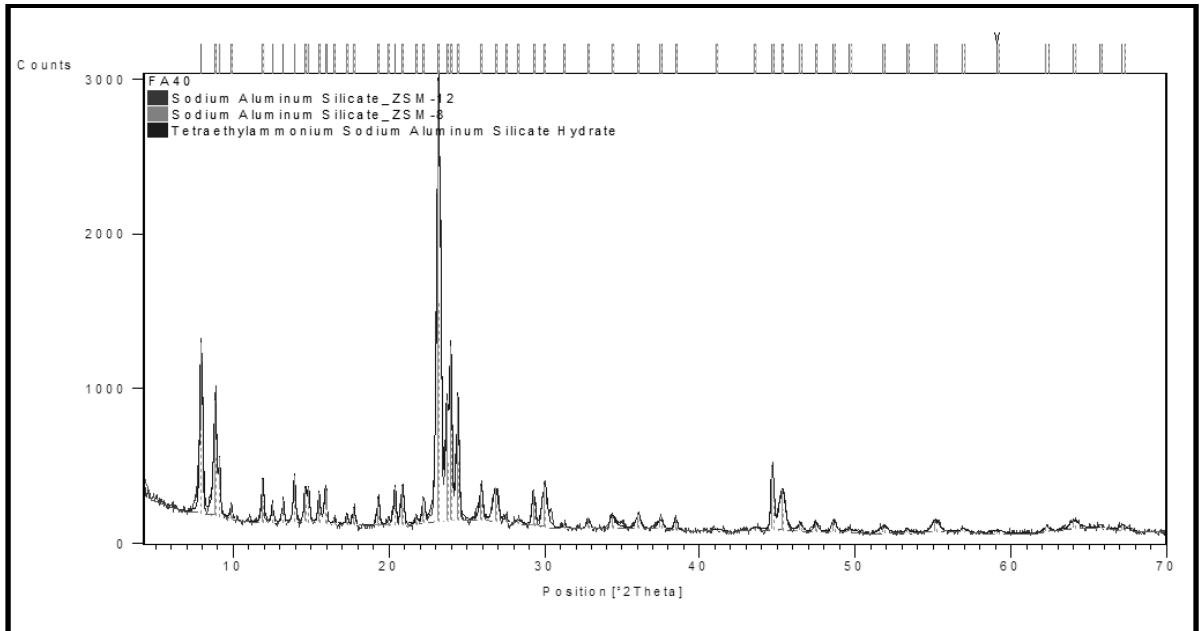


Figure-19- Diffractogramme de rayons X du matériau ZSM-12.

La pureté du matériau élaboré ZSM-12 est vérifiée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme est comparé à celui du type structural ZSM-12 simulé [77]. Les phases obtenues sont bien de type ZSM-12. Les pics situés à 2θ respectivement 8° , 9° ; $23,5^\circ$ et 27° sont caractéristiques à la structure de la zéolithe MTW et apparaissent nettement sur le diffractogramme du matériau, même résultats trouvés dans la littérature [78,79].

2.3.3 Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote

L'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote de la zéolithe élaboré ZSM-12 est représentée sur la figure 20. Elle présente une légère hystérèse à la désorption de $P/P_0=0.5$ à $P/P_0=1$, ce qui suggère à la coexistence des micropores et des mésopores [80,81]. La figure 21 présente le volume microporeux et la surface micropores qui ont été déterminés par la méthode du t-Plot. Les valeurs numériques déduites des isothermes d'adsorption, de la surface micropores, la surface externe et le volume micropores par la méthode du t-Plot sont reportées dans le tableau 5.

La distribution de la taille des pores est calculée selon la technique de BJH. La figure 22 présente la distribution du volume des pores de la zéolithe ZSM-12 élaborée. Cette figure montre que le volume des pores obtenu par adsorption est de l'ordre de 30 Å³ (micropores et mésopores).

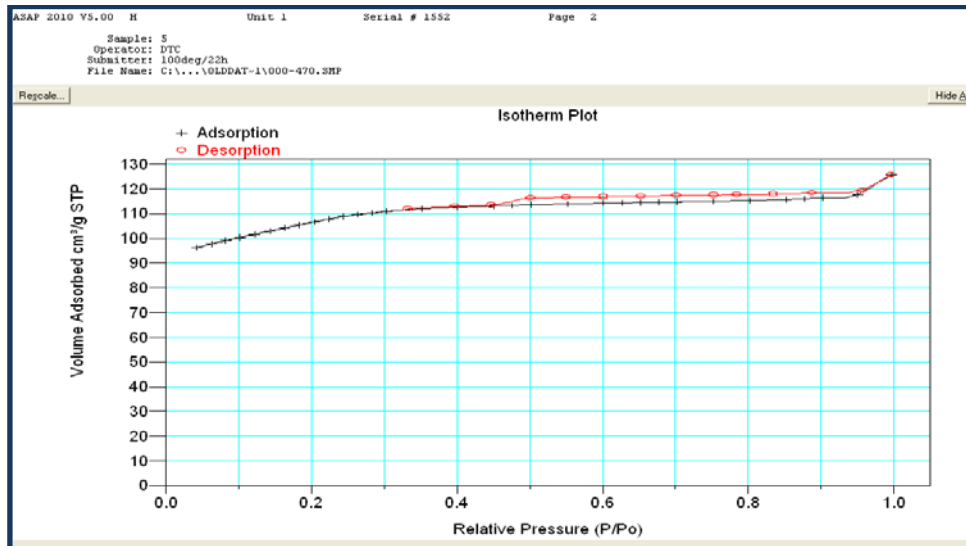


Figure-20- Isotherme d'adsorption (+) désorption (○) azote de la zéolithe ZSM-12

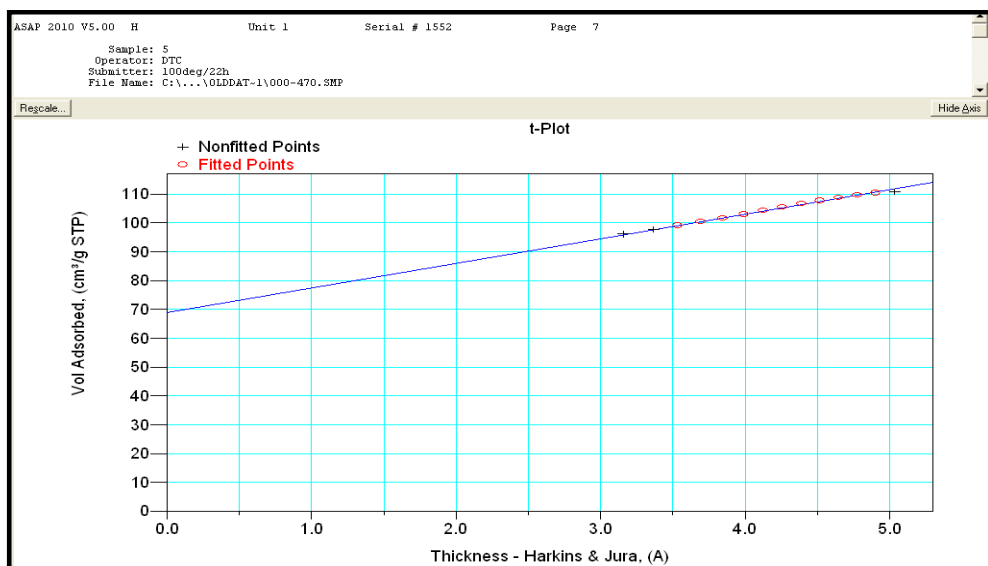


Figure -21- Mesure du volume et de l'aire des pores.

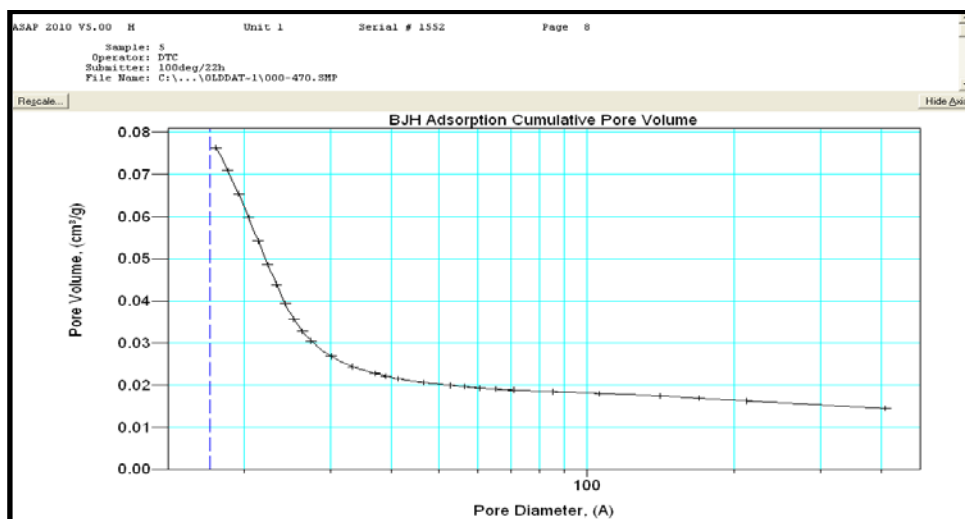


Figure -22- Distribution de la taille des pores de la zéolithe ZSM-12.

Tableau-5- Données de physisorption de nitrogène de la zéolithe ZSM-12

Echantillon	surface micropores m ² /g	surface externe (m ² /g)	Volume micropores (cm ³ /g)
ZSM-12	211.9202	131.7763	0.1067

La figure 23 représente, le transformée BET en portant en ordonnée $[1/V_A (P/P_o - 1)]$, en abscisse P/P_o . Ainsi on obtient une courbe linéaire, cette courbe est utilisée pour la détermination de la surface spécifique.

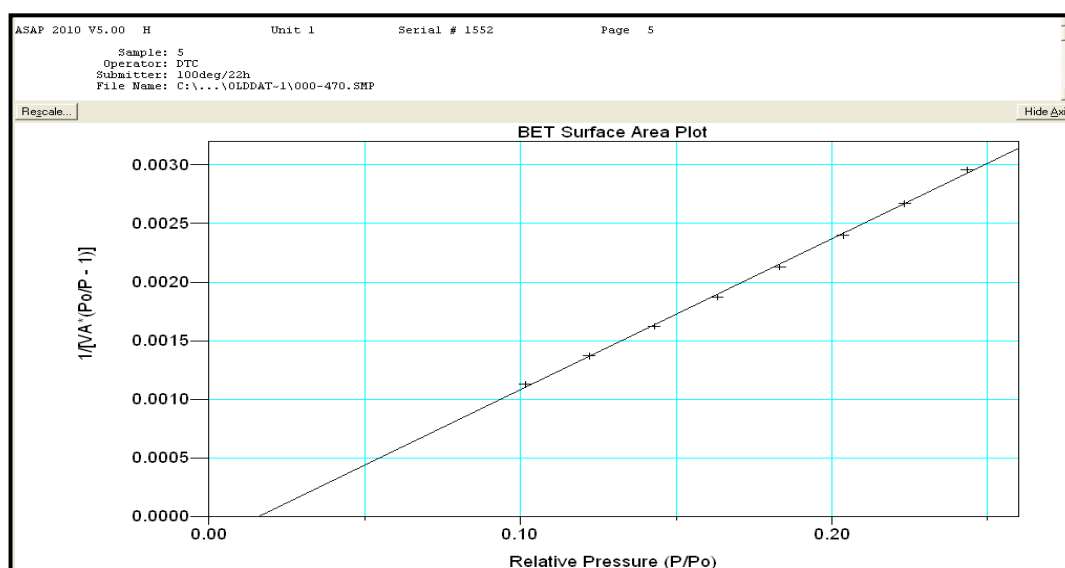


Figure -23- Transformées de l'équation de BET de ZSM-12.

Les valeurs numériques dérivées de la surface spécifique (S_{BET} m²/g), et le volume adsorbé (V_{ads} cm³/g STP) par traitement BET sont reportées dans le tableau 6 :

Tableau-6- Les valeurs de la surface spécifique et le volume adsorbé.

Echantillon	surface spécifique(S_{BET}) m ² /g	volume adsorbé (V_{ads}) cm ³ /g STP
ZSM-12	343.6965 ± 4.7879	78.9526

2.3.4 Caractérisation du matériau élaboré par spectroscopie infrarouge

La caractérisation du matériau élaboré par spectroscopie infrarouge a permis d'observer les bandes d'absorption représentées par la figure 24.

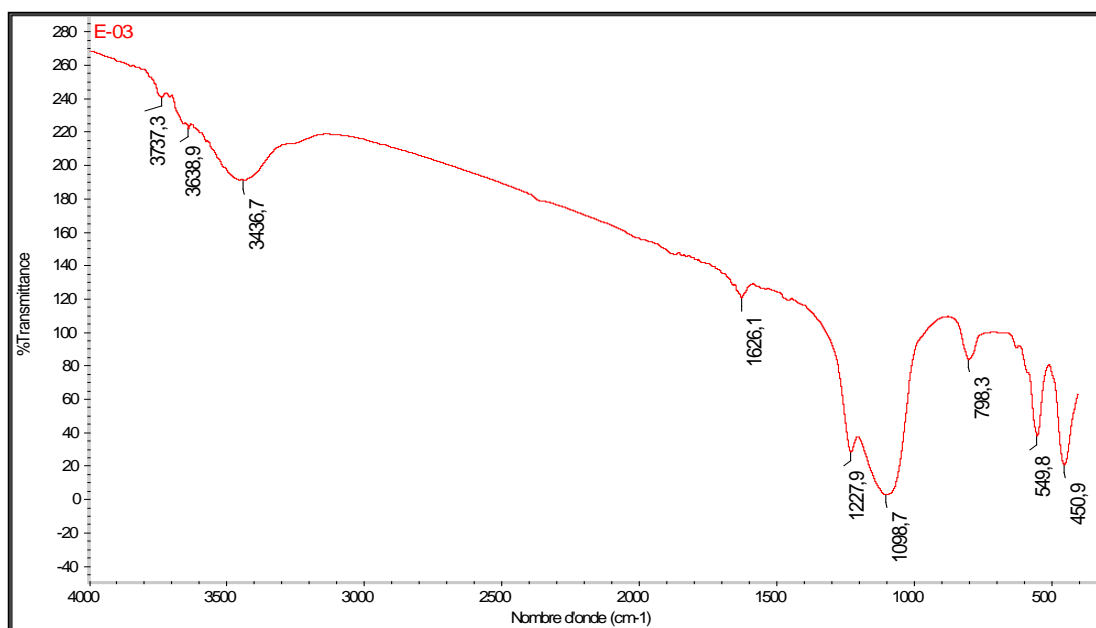


Figure-24- Spectre infrarouge du matériau élaboré ZSM-12.

Les bandes d'absorption infrarouge entre 4000-400 cm⁻¹ caractérisant le mode de vibration des différentes liaisons existantes dans la charpente sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 7 : Caractérisation par absorption infrarouge du matériau dans le domaine 1400-400 cm^{-1} .

1.	Type de liaisons et mode de vibration	Fréquences cm^{-1} [82]	Matériau élaboré
Vibrations des liaisons internes	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	1227.9
	Elongation symétrique Al-O	720-650	650
	Déformation T-O	500-420	450.9
2. Vibrations des liaisons externes	Vibrations des sommets des tétraèdres Si, Al-O	650-500	549.8
	Ouverture des pores	420-300	-
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	798.3
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	1098.7

La bande d'absorption à 1626 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons des molécules d'eau, nous remarquons plusieurs bandes d'absorption observées à 3436.7 , 3639.9 , et $3737,3 \text{ cm}^{-1}$ appartiennent aux modes de vibration des groupements hydroxyles $-\text{OH}$.

2.3.5 Caractérisation du matériau élaboré par analyse thermique ATG et ATD

Le résultat d'analyse de thermogravimétrie (ATG) du matériau élaboré ZSM-12 sous courant d'argon est montré dans la figure 25.

Cette courbe met en évidence une perte de masse totale d'environ 6.5 %. De 50°C jusqu'à 120°C , la perte de masse ($\approx 2.5\%$ de la masse totale) peut s'interpréter par le départ des molécules d'eau. Puis, entre environ $350-550^\circ\text{C}$ (perte de masse de $\approx 4\%$), peut être attribuée à la désorption des molécules de structurant TPABr, même travaux trouvés dans la littérature, la perte de masse dans la gamme de température de $430-550^\circ\text{C}$ est attribuée à la décomposition du cation TEA^+ [83,84]. La courbe ATD montre que les processus sont endothermiques. Au-delà de 600°C , la masse de l'échantillon demeure stable.

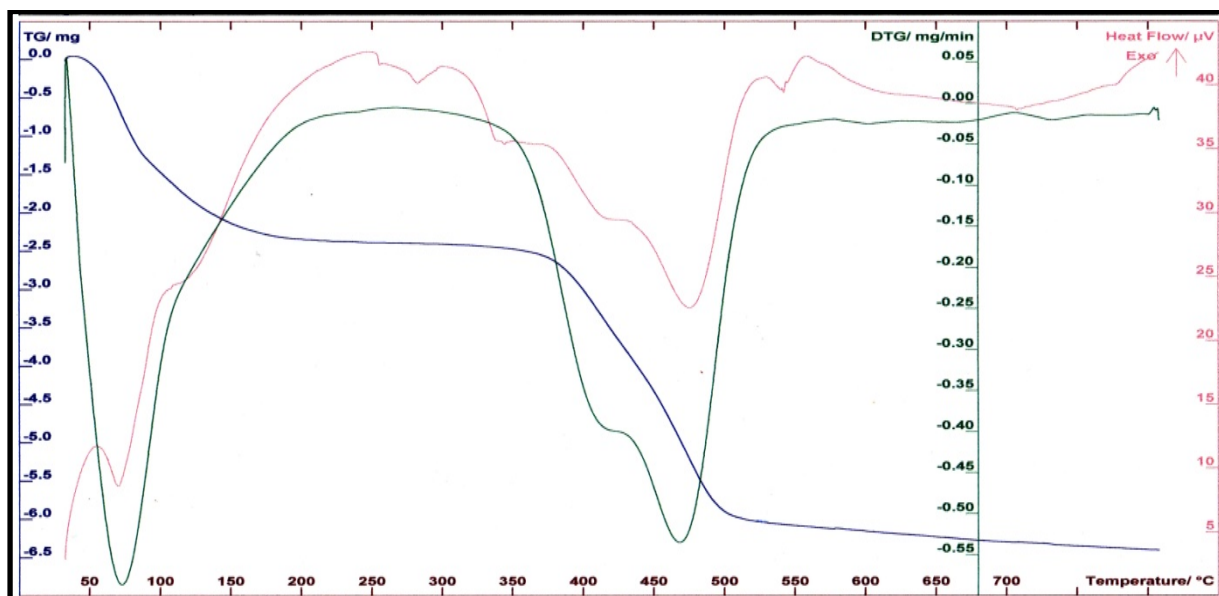


Figure-25- Diagrammes ATG/ATD du matériau élaboré ZSM-12.

Conclusion

La préparation de l'adsorbant microporeux ZSM-12 a permis de comprendre et de maîtriser le procédé d'élaboration hydrothermal. La zéolithe ZSM-12 est obtenue pour un temps de cristallisation de 6 jours et à une température de chauffage de 140°C.

Toutes les analyses et observations effectuées dans ce chapitre permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La microscopie optique a révélé que les matériaux élaborés ne sont pas amorphe ;
- L'identification de la phase obtenue a été réalisée par la technique de diffraction des rayons X ;
- La technique de spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence toutes les bandes d'absorption caractéristiques aux différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O liées aux tétraèdres formant les différentes structures obtenus. Des sites appartenant aux groupements hydroxyles-OH ont aussi été mis en évidence par cette technique ;
- L'analyse thermique ATD et TG a permis de déterminer la stabilité thermique à 900°C du matériau élaboré ;

- La surface spécifique déterminée par la méthode BET, est de l'ordre de $343.696 \text{ m}^2/\text{g}$.

CHAPITRE 3

Application de la ZSM-12 dans le traitement des effluents uranifères aqueux

Chapitre 3: Application de la ZSM-12 dans le traitement des effluents aqueux

3.1 Introduction

Les effluents aqueux radioactifs sont soumis à des normes de plus en plus strictes, ceci a conduit à la recherche et au développement de nouvelles méthodes de traitement. Un des enjeux majeurs est d'améliorer la capacité d'adsorption de l'uranium et réduire au maximum les volumes des effluents qui présentent un problème croissant à l'environnement et à la santé. Le procédé d'adsorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux. Finalement, le recyclage et la gestion optimale des effluents constituent une avenue de plus en plus suivie par les industries soucieuses de satisfaire aux nouvelles réglementations et législations.

A l'heure actuelle les matériaux microporeux sont un domaine de recherche en pleine expansion, grâce aux nombreuses applications auxquelles elles peuvent être associées, et en particulier à la miniaturisation des systèmes des pores. De plus, il a rapidement été montré que ces matériaux présentent un fort pouvoir adsorbant grâce à leurs propriétés physico-chimiques ; ils développent de grandes surfaces spécifiques qui leur permettent diverses applications [85,86], tels que le séchage des gaz, les procédés de purification, l'environnement et même dans l'industrie nucléaire [87,88].

Le principal objectif est d'étudier les performances de rétention des ions uranyles par des processus d'adsorption-échange ionique sur des zéolithes à large pores synthétisés de type ZSM-12, nous présenterons ici l'influence de certains paramètres sur l'adsorption de UO_2^{+2} (VI) sur les matériaux élaborés, à savoir le pH de la solution, le temps de contact adsorbant-adsorbat, la concentration initiale de l'uranium, le rapport solide /liquide et la température.

3.2 Adsorption des ions uranyles sur le matériau élaboré ZSM-12

Le protocole utilisé est le système en « batchs », ce dernier consiste à mettre en contact la solution métallique avec le solide dans le but de voir l'influence de certains paramètres opératoires sur l'adsorption des ions uranyles. La solution uranifère utilisée dans ces expériences a été préparée par dissolution d'une quantité de sel de nitrate

d'uranyle $\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck à 99% de pureté) dans de l'eau distillée. La concentration de la solution mère préparée est de 1 g/L.

Les différentes expériences sont réalisées dans des flacons fermés de 100 mL de capacité où nous introduisons le matériau élaboré. A chaque flacon, nous ajoutons un volume de la solution de nitrate d'uranyle synthétique. Le mélange est soumis à une agitation à l'aide d'une secoueuse à la température ambiante. Les deux phases sont séparées par centrifugation. Les filtrats obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV/Visible, méthode Arsenazo III [89,90].

- Le calcul du rendement d'adsorption de l'uranium est donné par la formule suivante :

$$\% \text{ d'adsorption} = \left[\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right] \times 100 \quad (20)$$

C_0 et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales en uranium dans les solutions (mg/L).

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

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (21)$$

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

3.2.1 Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium

Afin d'évaluer l'influence de ce dernier sur l'adsorption, nous avons varié la plage de pH de 2 à 11, le pH est ajusté avec l'acide nitrique HNO_3 et l'hydroxyde sodium NaOH (0,1N). L'effet du pH sur la capacité d'adsorption du matériau est étudié en utilisant deux solutions de l'ordre de 10 et 150 mg/L d'uranium car les effluents réels issus du cycle du combustible sont de cet ordre, l'agitation se fait durant 5 heures. A la fin de l'adsorption, la concentration de l'ion uranyle dans le filtrat est déterminée par la méthode Arsenazo III. Les résultats des expériences sont illustrés sur la figure 26.

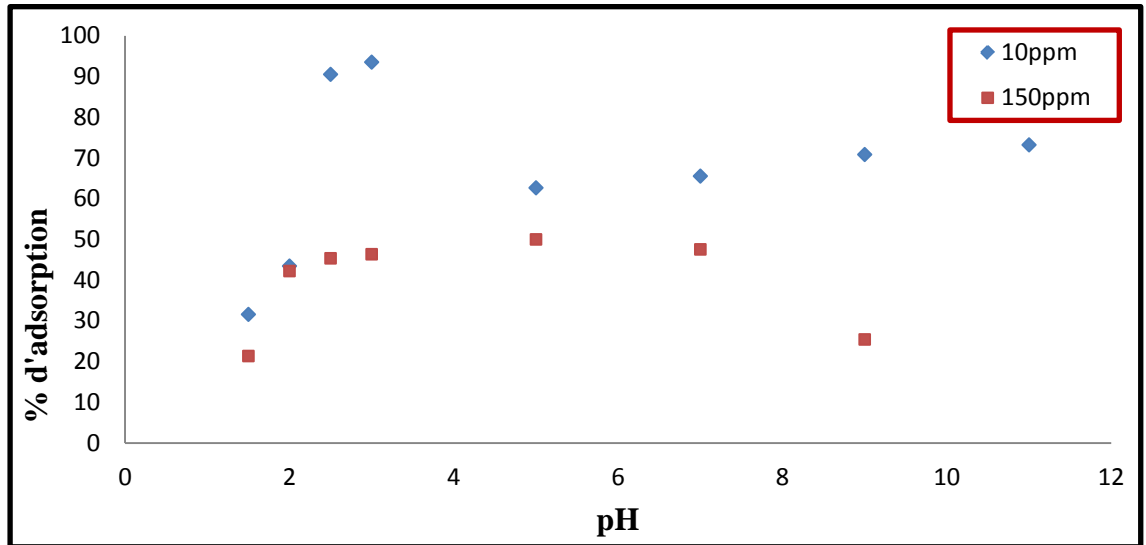


Figure-26- Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré .
 . Température $20\pm 2^{\circ}\text{C}$; $[\text{U}] = 10$ et 150mg/L ; temps de contact = 5 heures ;
 Rapport S/L = 10 g/L.

Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus d'adsorption et particulièrement sur la capacité d'adsorption, la plupart des adsorbants créent des charges positives ou négatives sur leur surface.

L'adsorption de l'uranium UO_2^{+2} (VI) à partir des solutions de 10 et 150 mg/L sur le matériau est en fonction du pH de la solution, le maximum d'adsorption de l'uranium atteint les 93% pour la solution de 10 mg/L à pH 3 et un taux d'adsorption de 50% à pH 5 pour la solution de 150mg/L,

A faible pH, les ions hydroniums H_3O^+ sont en compétition avec les ions uranyles, la surface du matériau adsorbe plus ces ions par rapport aux ions uranyles. Les ions H_3O^+ gênent l'accès des ions uranyles vers les sites actifs du matériau. A pH supérieure à 2, la quantité de l'uranium adsorbé sur le matériau augmente à cause de la diminution de la compétition entre les H_3O^+ et les ions uranyles. A pH élevé la formation des complexes hydroxydes diminue la capacité d'adsorption.

A pH élevé, la formation des différents complexes stables (voir figure 27) de l'uranium comme, $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{+2}$etc [91] pouvait être la raison de subversion de l'adsorbant d'où l'adsorption est défavorable.

On peut expliquer cette variation par l'effet de la charge à la surface du matériau ZSM-12 et le point de charge zero (PZC). A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, le matériau est chargé positivement et les ions uranyles sont chargés positivement aussi d'où la répulsion électrostatique entre eux et la sorption est défavorable. Ainsi la forte compétition entre H^+ et les ions uranyles pour les sites actifs ceci mène à la diminution de la sorption des ions uranyles. Mais à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, le matériau ZSM-12 est chargé négativement, d'où l'augmentation des forces électrostatiques [92] entre les ions uranyles et le matériau qui mène à l'augmentation de l'adsorption.

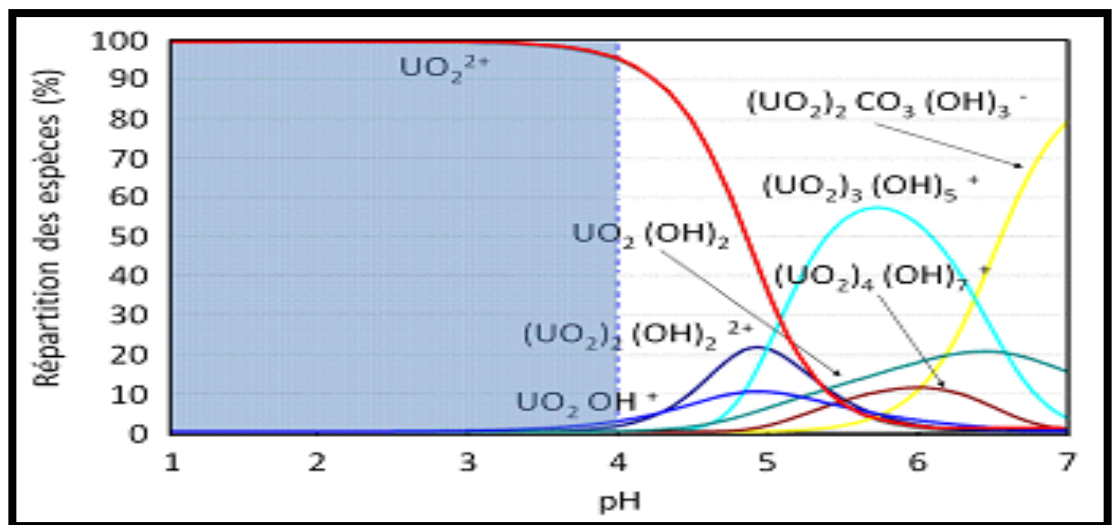


Figure-27- Diagramme de spéciation de l'uranium déterminé par Vandenberg et al [93]

3.2.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium

La cinétique d'adsorption de l'uranium (VI) à partir des deux solutions sur le matériau ZSM-12 a été étudiée à la température ambiante et à pH 3 pour la solution de 10mg/L et à pH 5 pour une solution de 150mg/L avec un rapport solide liquide de 10 g/L, l'expérience de l'adsorption est portée pour des temps de contact de 5 à 300 min. Les résultats sont illustrés sur la figure 28.

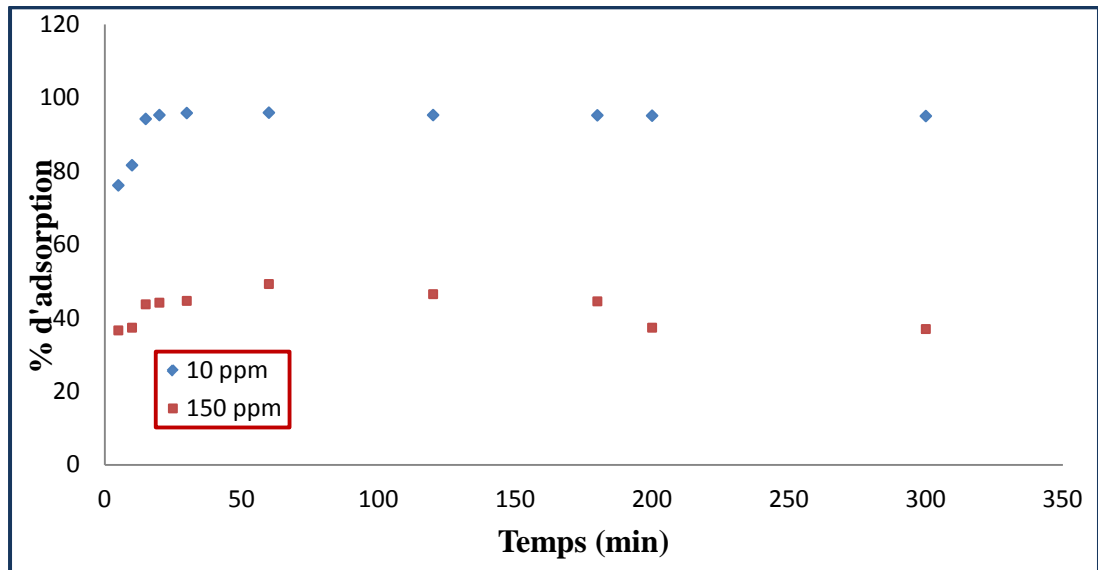


Figure-28- Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium par le matériau élaboré ZSM-12. Température $20\pm 2^{\circ}\text{C}$; $[\text{U}] = 10$ et 150 mg/L ; pH =3 pour la solution de 10mg/L; pH = 5 pour la solution 150mg/L ; Rapport S/L=10g/L

D'après la figure 30, le rendement de l'adsorption des ions uranyles sur le matériau augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier.

On constate que la sorption est rapide durant le premier temps après elle diminue jusqu'à atteindre l'équilibre. Le processus de sorption de l'uranium peut être répartie en deux étapes bien distinguées : une sorption initiale rapide durant les 60 min, suivie par une sorption très lente. En général autour de 95% et 50% des ions d'uranyles sont adsorbés au bout de 60 min pour les solutions de 10 et 150mg/L successivement. Après 60min la plupart des sites actifs de l'adsorbant deviennent saturé, nous remarquons pour la solution de 150ppm après deux heures, une diminution dans le taux d'adsorption, ceci est due par la saturation du matériau d'où le problème de relargage. Le temps de contact une heure est sélectionné pour la suite de l'étude.

3.2.3 Effet du rapport Solide /liquide sur l'adsorption des ions d'uranium

Les expériences en batch utilisant différents rapports solide/liquide ont été réalisées afin de voir l'influence de ce paramètre sur l'adsorption des ions uranyles. Les résultats sont présentés sur la figure 29.

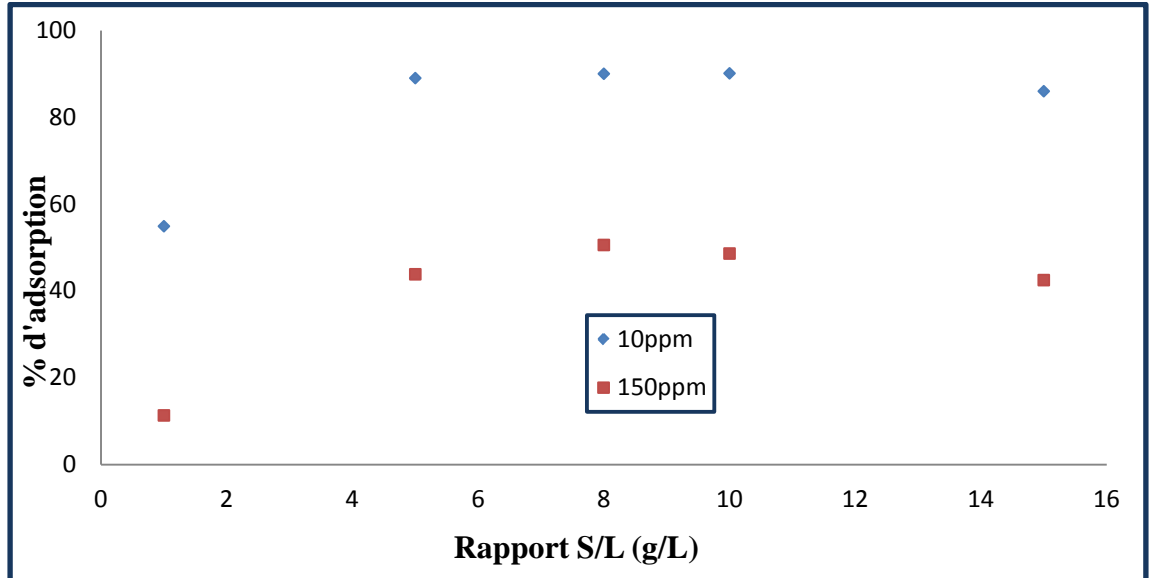


Figure-29- Effet du rapport solide / liquide sur l'adsorption du UO_2^{+2} par le matériau élaboré ZSM-12. Température ambiante ; $[\text{U}] = 10$ et 150g/L ; $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 5$; temps de contact : 1 heure

Le rapport solide /liquide est un paramètre très important pour déterminer la capacité de l'adsorbant envers les ions à adsorber. L'augmentation de la capacité d'adsorption dépend du rapport solide sur liquide, ce paramètre a été étudié en variant la quantité des matériaux de 1 ; 2 ; 5 ; 8 ; 10 ; et 15g/L , pour une concentration de 10 et 150mg/L . les résultats obtenus sont montrés sur la figure 29. Nous remarquons que l'adsorption augmente avec l'augmentation de la quantité du matériau, cette élévation est due à l'augmentation de la surface de l'adsorbant ce qui fait l'augmentation du nombre des sites actifs pour la quantité à adsorber. Pour la solution de 10mg/L , le maximum d'adsorption est atteint pour des rapports, 5, 8 et 10g/L , les valeurs des pourcentages d'adsorption sont successivement 89,%, 90% et 90.12%. Pour une solution de 150mg/L , le maximum est atteint pour un rapport 8 et 10g/L (50.58% et 48.61% d'adsorption), après nous remarquons une diminution dans la quantité adsorbée ceci est du à la saturation des sites actifs durant le processus d'adsorption. Pour les deux solutions 10 et 150mg/L , les rapports 5g/L et 8g/L successivement sont pris pour l'étude de l'effet de la concentration.

3.2.4 Effet de la concentration sur l'adsorption des ions uranyles

Pour étudier l'influence de la concentration, nous avons varié l'intervalle de 5 à 200 mg/L. Les autres paramètres sont maintenus constants tels que :

- la température ambiante, le rapport Solide /Liquide est de 5g/L, pH=3,
- la température ambiante, le rapport Solide /Liquide est de 8g/L, pH=5,

Les tracés des taux d'adsorption des ions uranyles en fonction de la concentration sur le matériau élaboré ZSM-12 sont montrés dans la figure suivante :

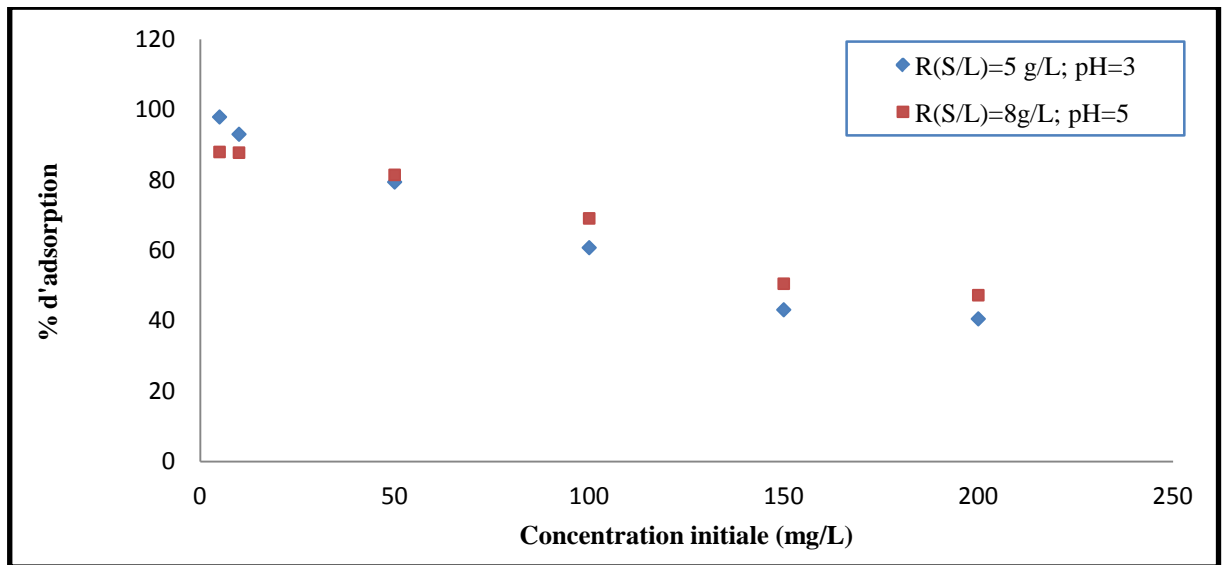


Figure-30- Effet de la concentration initiale des ions uranyles sur l'adsorption par le matériau ZSM-12. Température 19 °C ; pH=3 R=5g/L et pH=5 ; R=8g/L ; temps de contact = 1 heure

Pour étudier l'équilibre d'adsorption, des solutions en uranium (VI) de concentration de 10 ; 50 ; 100 ; 150 ; 200 mg/L sont mises en contact avec le matériau élaboré. Les résultats sont montrés dans la figure 30. Le pourcentage d'adsorption de l'uranium (VI) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, dans les solutions diluées, la mobilité des ions uranyles est grande, pour cette raison probablement l'interaction des ions avec l'adsorbant est grande. La diminution en pourcentage d'adsorption dans les concentrations élevées est due aussi à la saturation de la surface de l'adsorbant avec les ions de l'adsorbat, d'une autre manière l'augmentation de la concentration initiale des ions uranyles augmente les espèces de charges positives dans la solution qui fait augmenter les répulsions coulombiennes et à la fin une diminution dans le pourcentage d'adsorption, ce résultat est similaire à celle reporté par Guanghui Wang et al [94].

Les figures 31 et 32 montrent la variation de la capacité d'adsorption Q_e , pour les deux rapports S/L : 8 et 5 g/L, cette dernière augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre le maximum de **14 mg/g** pour le matériau ZSM-12 avec un rapport de 5g/L et atteindre une valeur maximale de **10 mg/g** pour le matériau ZSM-12 avec un rapport 8g/L. D'après des études, ils ont trouvé des capacités d'adsorption maximales de l'ordre de 1,2mg/g pour une zéolithe naturelle et de 0,34mg/g pour la clinoptilolite et de 14,9 mg/g pour clinoptilolite modifiée, la valeur est de 3,54 mg/g pour le matériau hématite [95].

D'après Nos travaux antérieurs, la capacité d'adsorption de l'uranium sur différentes zéolithes sont successivement pour la NaA (1mg/g), la Béta et la Gismondine (P1) (4mg/g), la mordenite (6mg/g) et la faujasite X et Y (8mg/g) [47]. La capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de 1.25mg/g pour la zéolithe ZSM-5 [96], de l'ordre de 12mg/g pour la zéolithe KLTL [97].

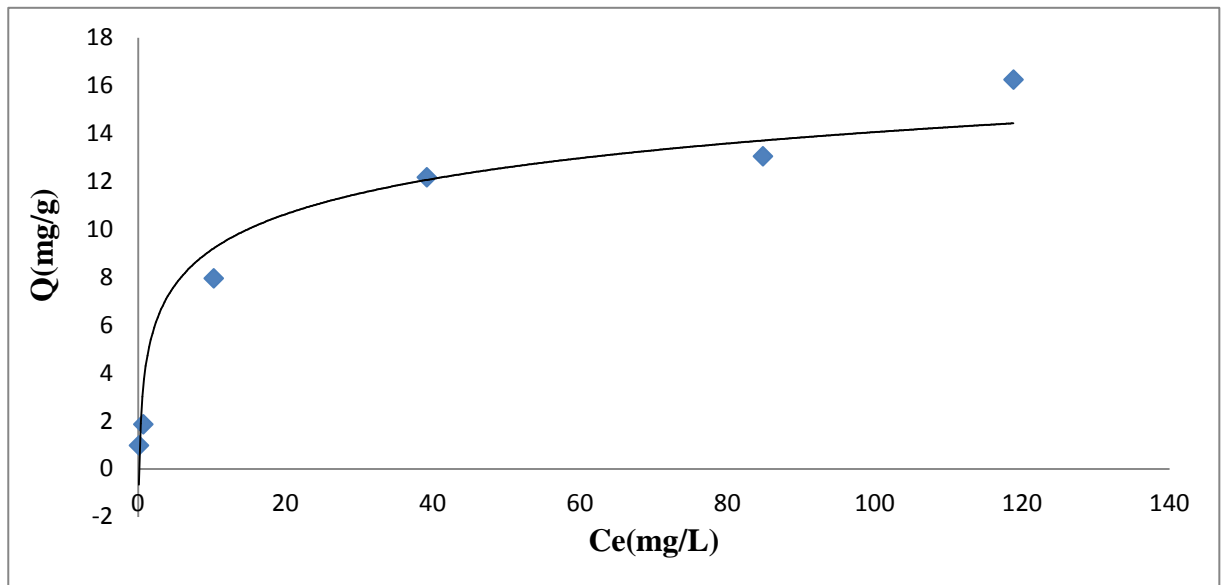


Figure-31- Variation de la capacité d'adsorption Q_e (mg/g) avec la concentration à l'équilibre de l'uranium, Rapport S/L=5mg/L ; pH=3

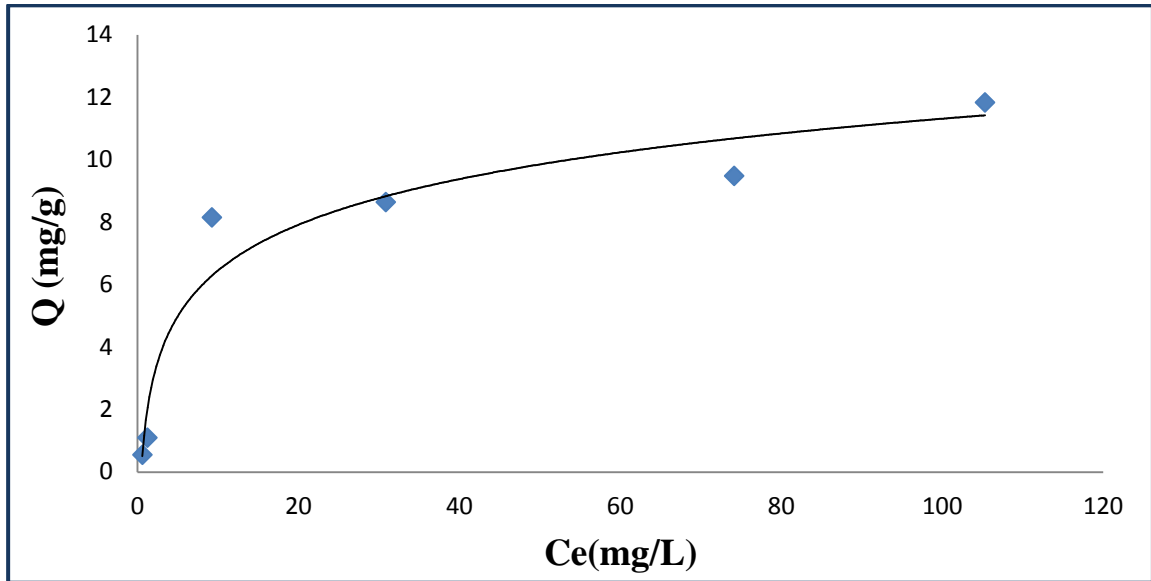


Figure-32- Variation de la capacité d'adsorption Q_e (mg/g) avec la concentration à l'équilibre de l'uranium, Rapport S/L=8g/L ; pH=5

3.2.5 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium

Afin de voir l'influence de la température sur l'adsorption de l'uranium par le matériau, des expériences ont été réalisées dans un bain thermostaté en variant la température entre 20 et 60°C et les autres paramètres sont maintenus constants. La figure 33 représente l'évolution du taux d'adsorption en fonction de la température.

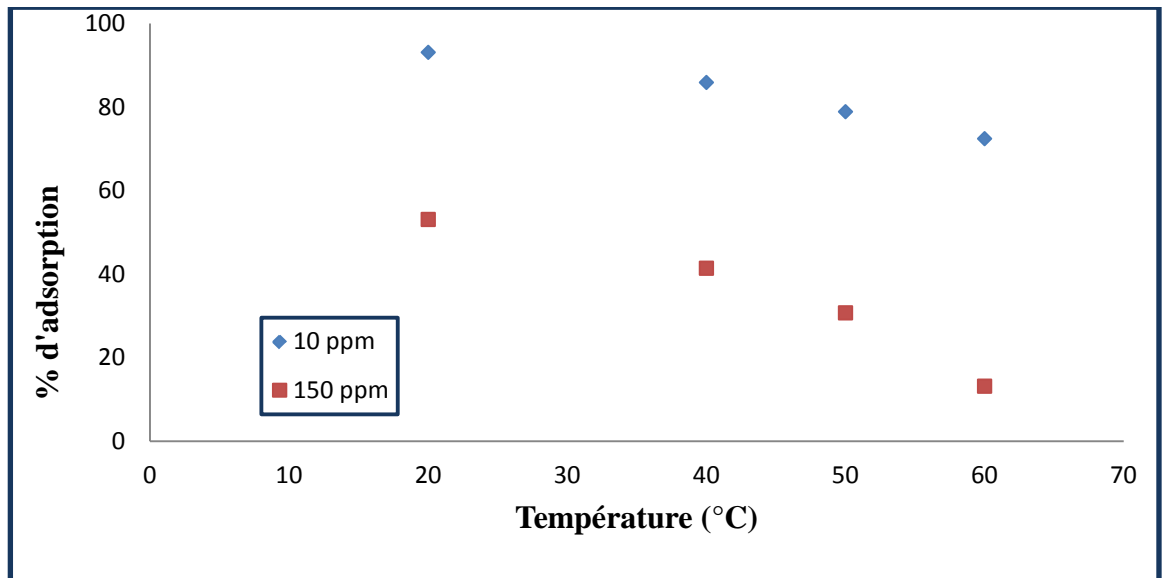


Figure-33- Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium par le matériau élaborés ZSM-12. [U] 10mg/L ; pH =3 et R=5g/L t=1 heure et [U] =150 mg/L ; pH=5 ; R(S/L= 8 g/L) ; t=1 heure.

Nous remarquons que l'augmentation de la température défavorise le phénomène d'adsorption des ions uranyles sur le matériau élaboré ZSM-12, ceci indique que le processus de l'adsorption est de nature exothermique.

Conclusion

L'étude de l'adsorption de l'uranium sur le matériau élaboré ZSM-12 a été menée en mode statique. Cet adsorbant montre des taux d'élimination de 93 et 50% pour les solutions de 10 et 150mg/L successivement avec une capacité d'adsorption à l'équilibre qui atteint les 14mg/g pour les solutions diluées et de 10mg/g pour les solutions concentrées.

Notre adsorbant a montré son efficacité pour les solutions diluées avec une cinétique relativement rapide.

3.3 Etude Cinétique

Pour examiner le mécanisme dirigeant le processus de l'adsorption des ions uranyles UO_2^{+2} sur le matériau élaboré et déterminer l'ordre de la réaction, trois modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre , pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticule).

Les constantes de vitesses des trois modèles sont déterminées à l'aide des figures 34, 35 et 36.

a. Pseudo-premier ordre

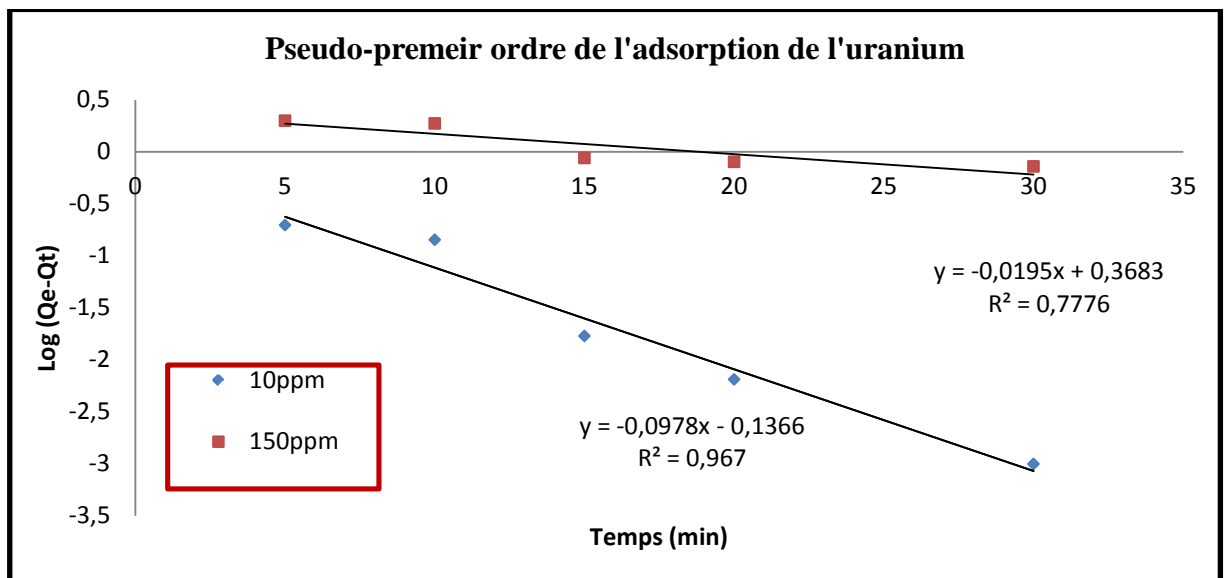


Figure-34- Détermination de la constante de vitesse de pseudo- premier-ordre de l'adsorption de l'uranium pour deux concentrations sur le matériau ZSM-12 à l'équilibre.

b. Pseudo-deuxième ordre

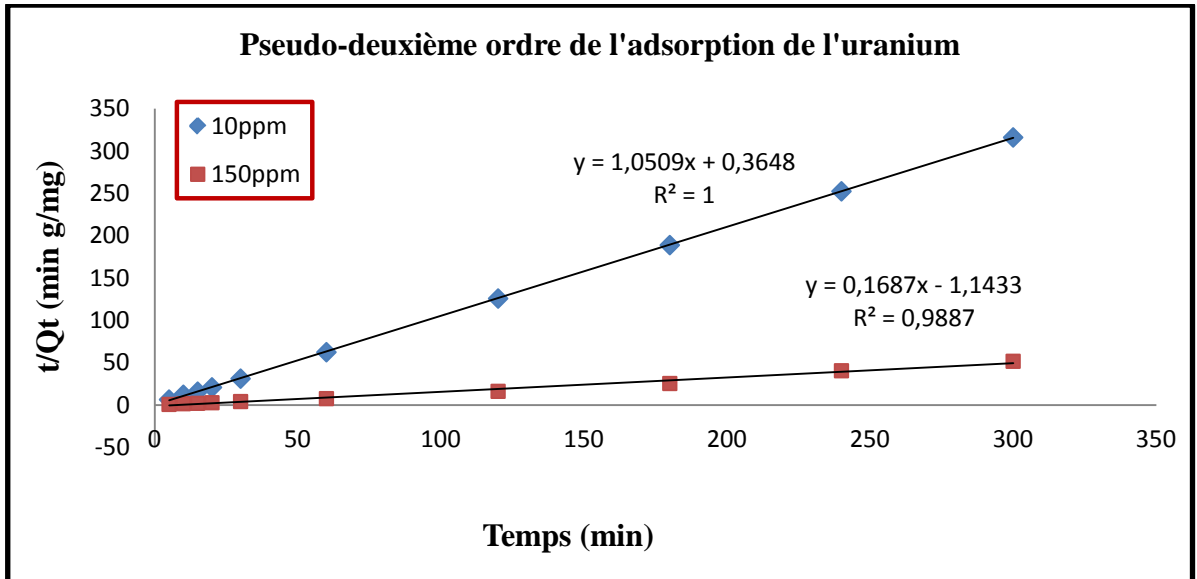


Figure-35- Détermination de la constante de vitesse d'adsorption de pseudo- deuxième- ordre, K_{2ads} et la quantité de l'uranium adsorbée sur le matériau ZSM-12 à l'équilibre.

c. Diffusion intraparticule

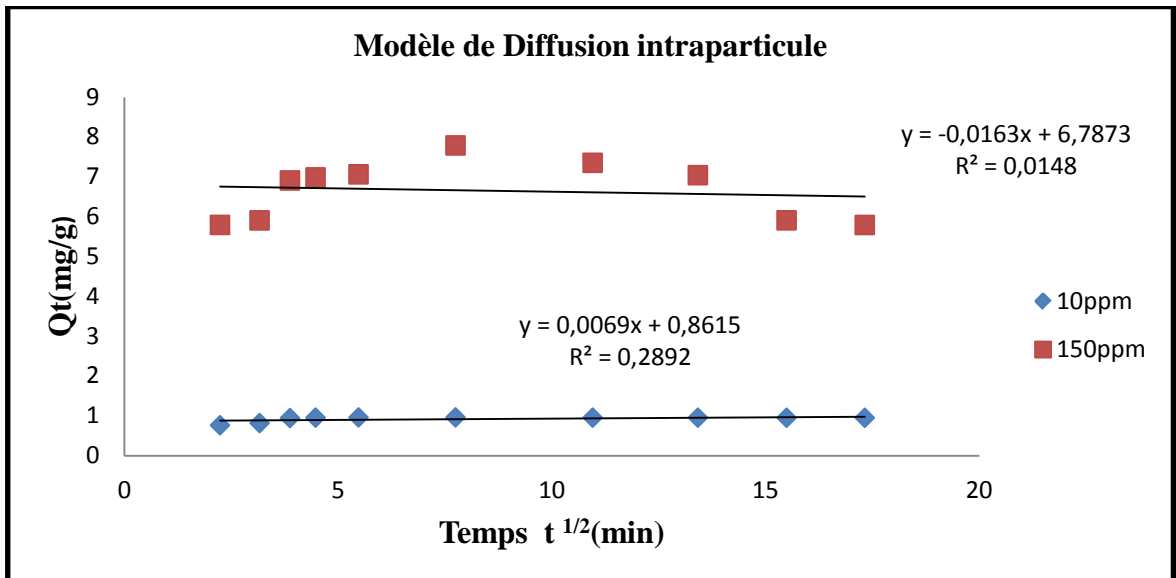


Figure-36- Diffusion intraparticule des ions uranyles par le matériau ZSM-12.

Les paramètres de pseudo- premier-ordre, de pseudo- deuxième-ordre et de diffusion intraparticule pour le matériau ZSM-12 sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau-8- Constantes de pseudo- premier-ordre, de pseudo- deuxième-ordre et de diffusion intraparticule pour le matériau ZSM-12.

Adsorbant ZSM-12	Pseudo-première ordre			Pseudo-deuxième ordre				Diffusion intraparticule		
	Q_e (mg/g)	K_{1ads} (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	K_{2ads} (g/mg min)	h (mg /g min)	R^2	K_p (g/mg min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2
10 ppm	0.731	0.2233	0.967	0.952	3.0288	2.745	0.999	0.006	0.861	0.29
150ppm	2.33	0.0437	0.777	5.953	0.0246	0.871	0.988	-0.016	6.787	0.01

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau 8, la récupération des ions uranyles par procédé d'adsorption est décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre, avec un coefficient de corrélation de $R^2 > 0,988$. Selon Ho et McKay [98] l'adsorption est de type **chimisorption**, l'adsorption des ions uranyles sur l' adsorbant ZSM-12 est un processus chimique implique les forces de valence des électrons partagés ou échangés [99] avec formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du matériau et les ions uranyles. Par comparaison des constantes de vitesse des deux concentrations, nous pouvons constater que les ions uranyles sont retenus plus rapidement dans les grandes concentrations par rapport aux faibles concentrations.

3.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude de l'équilibre d'adsorption fournit des informations concernant la capacité des zéolithes pour l'adsorption des radionucléides dans les conditions données. L'isotherme de sorption dépend de certains paramètres par laquelle les valeurs expérimentales expriment les propriétés de surface des matériaux et l'affinité de l'adsorbant, aussi donnent une idée sur la distribution des ions de métal entre l'interface solide-liquide à l'équilibre. Cette dernière a été étudiée par différents modèles tels que le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de D-R et le modèle de Temkin.

Les différents modèles utilisés sont représentés par les figures 40 à 43.

Les constantes caractéristiques à chaque modèle sont regroupées dans le tableau 9.

3.4.1 Modèle de Langmuir

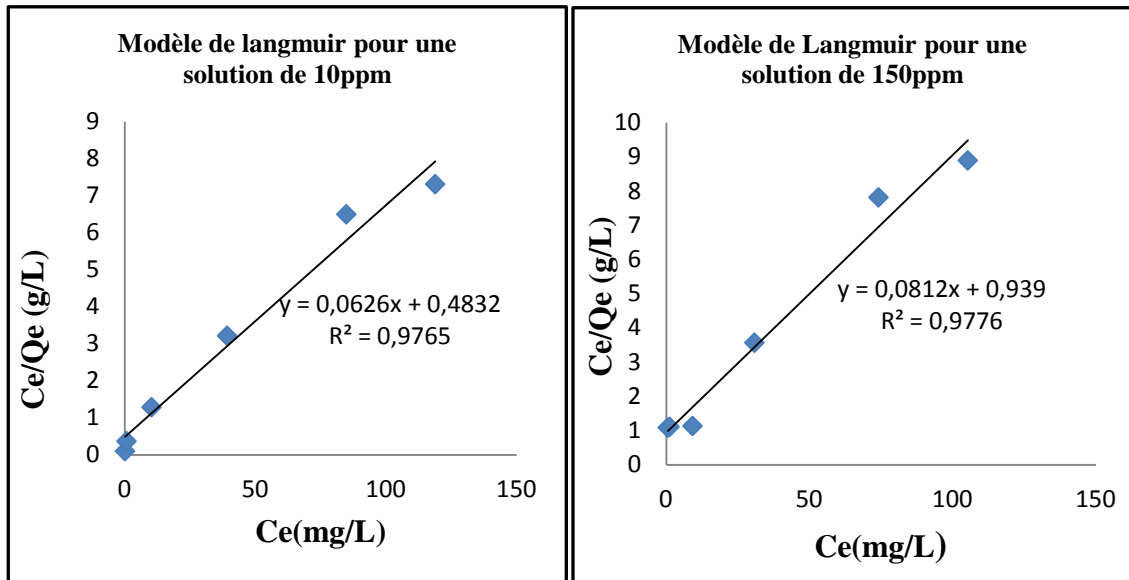


Figure-37- Isotherme d'adsorption de l'uranium sur le matériau ZSM-12 selon le modèle de Langmuir pour une solution de 10 et 150ppm.

3.4.2 Modèle de Freundlich

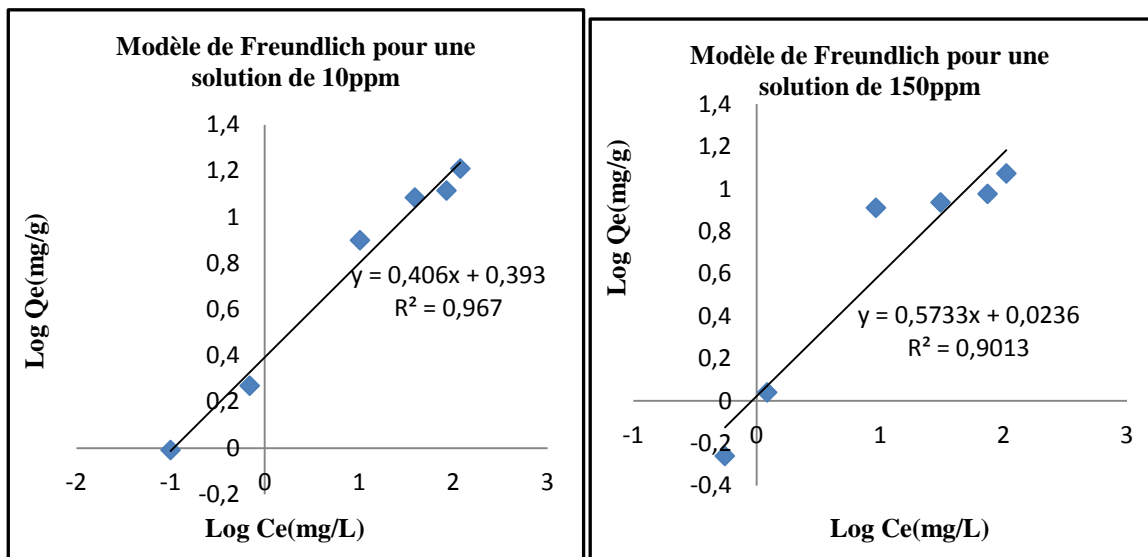


Figure-38- Isotherme d'adsorption des ions uranyles sur le matériau ZSM-12 selon le modèle de Freundlich.

3.4.3 Isotherme de D-R

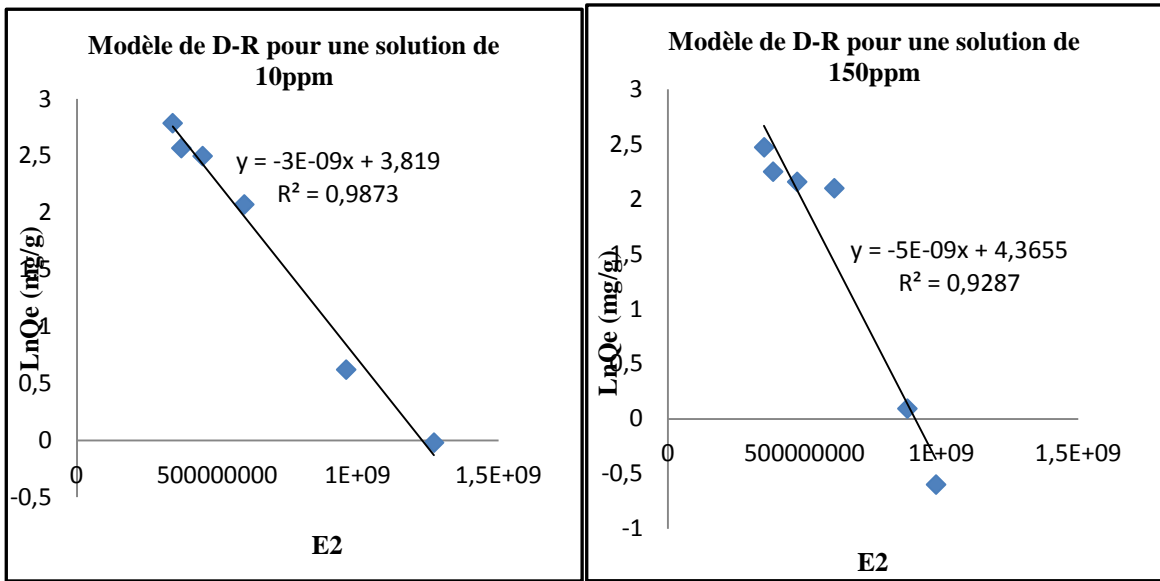


Figure-39- Isotherme d'adsorption des ions uranyles sur le matériau ZSM-12 selon le modèle de D-R.

3.4.4 Isotherme de Temkin

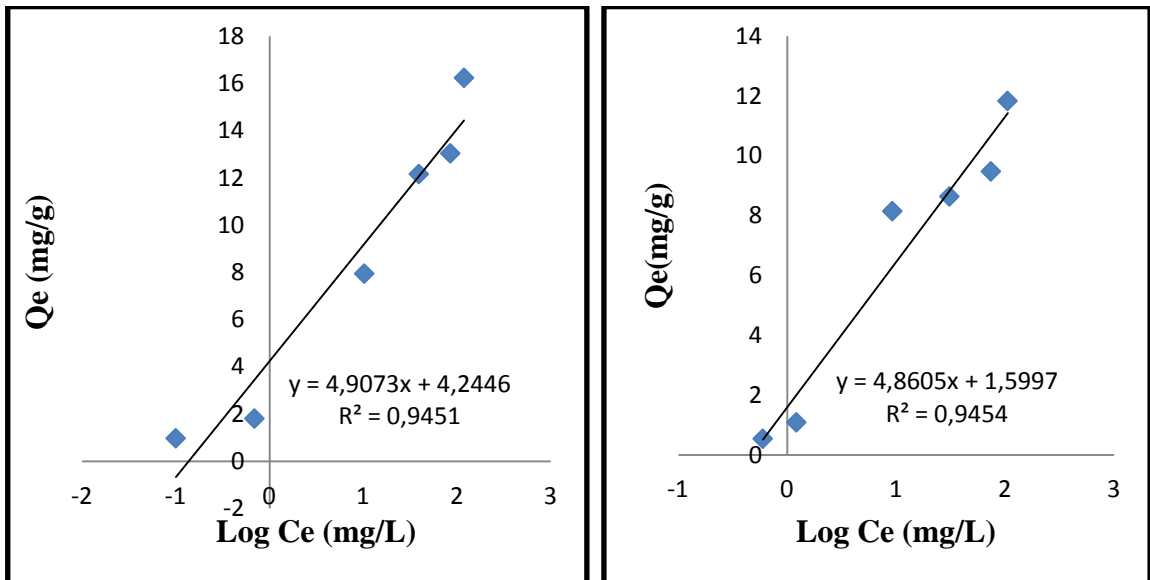


Figure-40- Isotherme d'adsorption des ions uranyles sur le matériau ZSM-12 selon le modèle de Temkin.

Tableau-9- Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption des ions uranyles sur le matériau élaboré ZSM-12.

Adsorbant ZSM-12	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			Modèle de (D-R)				Modèle de Temkin		
	F (L/g)	n	R^2	Q_{max} (mg/g)	K (L/g)	R^2	Q_m (mg/g)	K (mol/L)	E_a (KJ/Mol)	R^2	Q_{max} (mg/g)	K_T (mg/L)	R^2
S=10ppm R=5g/L pH=3	2.47	2.5	0.967	16.13	0.13	0.976	45.55	3×10^{-9}	12.90	0.986	4.244	2.374	0.94
S=150ppm R=8g/L pH=5	1.05	1.7	0.901	12.34	0.086	0.977	78.65	5×10^{-9}	10	0.928	4.860	1.389	0.94

D'après les valeurs des coefficients de corrélation des modèles de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) et Temkin données dans le tableau 9, il ressort que le modèle de Langmuir est le plus convenable pour présenter l'isotherme d'équilibre d'adsorption de l'uranium (VI) sur le matériau ZSM-12, nous remarquons que **le modèle de Langmuir** s'adapte mieux avec les données expérimentales, ceci est due à la distribution homogène des sites actifs du matériau MTW [100]. La constante Q_{max} représente la saturation d'une monocouche ou la capacité d'adsorption d'une monocouche, sa valeur est de l'ordre de **16.13 mg/g** pour un rapport de 5g/L et pH=3 et de **12,34 mg/g** pour un rapport de 8g/L et pH=5, ces valeurs sont en concordance ou en corrélation avec les valeurs trouvées Q_{exp} qui sont de l'ordre de 15 mg/g pour le rapport 5g/L et pH=3, et de l'ordre de 12 mg/g pour un rapport de 8g/L et pH=5 (voir figure 41). Pour les deux rapports, le type d'adsorption des ions uranyles sur le matériau MTW est une **chimisorption** car la valeur de E_a est supérieure à 8 KJ/mole. Si $1 < E_a < 8$ (KJ/mol), le mécanisme dominant est de type physisorption, et si $8 < E_a < 16$ (KJ/mol) le mécanisme dominant est la chimisorption [101].

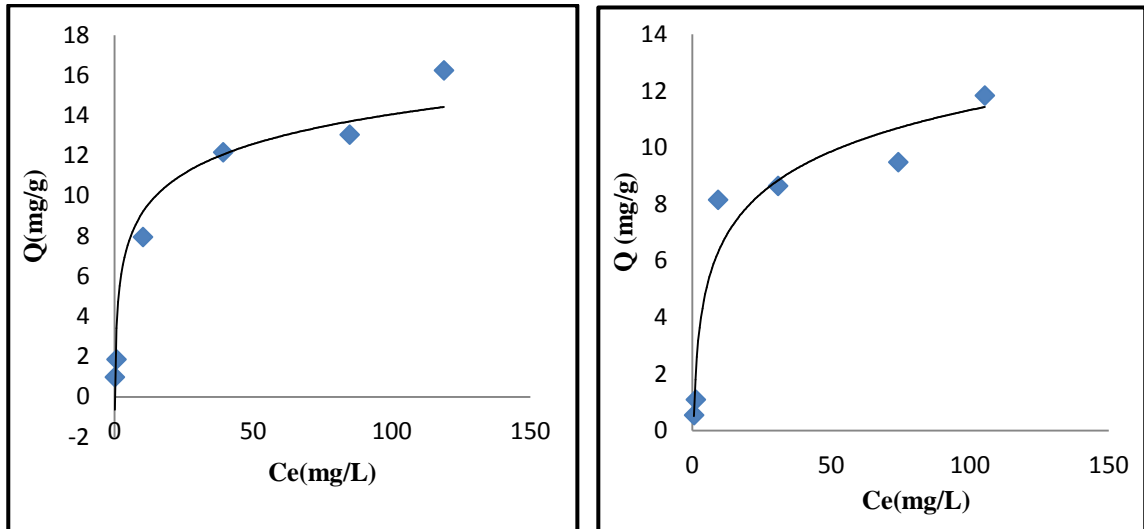


Figure-41- Variation de la capacité d'adsorption Q_e (mg/g) avec la concentration à l'équilibre de l'uranium, Rapport S/L=5g/L ; pH=3 à droite ; Rapport S/L=8g/L ; pH=5 à gauche.

3.5 Détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur le matériau ZSM-12

L'étude thermodynamique de l'adsorption des ions uranyles sur le matériau élaboré a été réalisée pour quatre températures. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie de réaction d'adsorption ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 sont calculés à partir de l'équation de Van Hoff's (figure 42) et sont représentés dans le tableau 10.

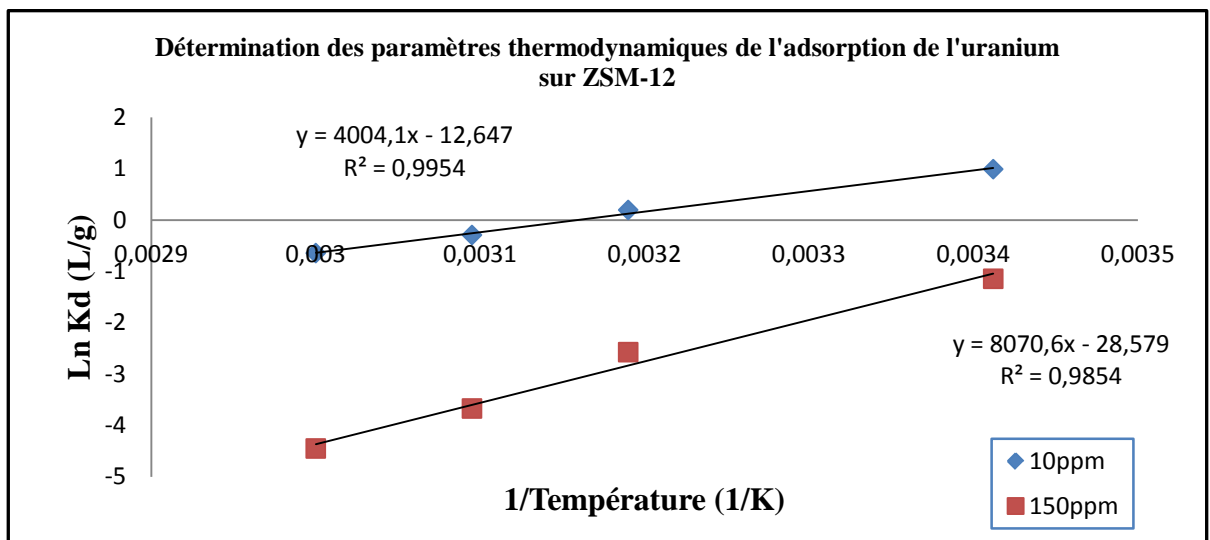


Figure-42- Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de l'uranium sur le matériau ZSM-12 pour les deux solutions 10 et 150ppm.

Tableau-10- Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 de l'adsorption de l'uranium sur le matériau ZSM-12 pour les deux solutions 10 et 150ppm.

Adsorbants ZSM-12	ΔH^0 (KJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (KJ. mol ⁻¹)			
			293,15 (K)	313,15(K)	323,15(K)	333,15(K)
10 ppm	-33.289	-0.105	293,15 (K)	313,15(K)	323,15(K)	333,15(K)
			-2.508	-0.4082	0.626	1.6917
150ppm	-67.09	-0.2375	293,15(K)	313,15(K)	323,15 (K)	333,15(K)
			2.4975	7.2475	9.658	11.9975

L'enthalpie standard de réaction d'adsorption des ions uranyles sur le matériau ZSM-12 est de ($\Delta H^0_{ads} = -33.289$ KJ/mol) pour la solution de 10ppm, de ($\Delta H^0_{ads} = -67.09$ KJ/mol) pour la solution de 150ppm, ces résultats indiquent que le processus d'adsorption pour les deux solutions est exothermique.

Les valeurs négatives de l'entropie d'adsorption ΔS^0 signifient le passage des ions uranyles de la phase aqueuse vers la phase solide (adsorption) est attribué à la diminution du degré de liberté des ions d'adsorbats, d'où la nature favorable de l'adsorption et l'affinité de l'adsorbant envers les ions uranyles [102].

Les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG^0_{ads}) pour la solution de 10 ppm indiquent la faisabilité et la spontanéité de la réaction d'adsorption, elle est plus favorable à de faibles températures, nous avons remarqué que l'enthalpie libre est positive pour les températures 50°C et 60°C, cela signifie qu'il faut un apport d'énergie du milieu extérieur au système pour rendre ce terme globalement négatif et que le processus ait lieu, un tel processus est qualifié d'endergonique.

Pour la solution de 150ppm, les valeurs positives de l'énergie libre (ΔG^0_{ads}) pour toutes les températures, cela signifie qu'il faut un apport d'énergie du milieu extérieur au système pour rendre ce terme globalement négatif et que le processus ait lieu, un tel processus est qualifié d'endergonique ou l'augmentation de ΔG^0_{ads} avec la température indique une augmentation du désordre lors de l'adsorption, l'aspect aléatoire augmente à

l'interface solide- solution durant ce processus de fixation, ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat [103].

Conclusion

Les capacités d'adsorption trouvées sont de l'ordre de 12 et 14 mg/g respectivement pour les deux solutions 150 et 10 ppm dans la gamme de concentration de 5-200 mg/L.

La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre pour les deux solutions, d'où l'adsorption est de type chimi-sorption.

Les données expérimentales se concordent mieux avec l'isotherme de type Langmuir. D'après les valeurs des énergies d'adsorption déterminées pour les deux solutions sur le matériau élaboré MTW, il se trouve que l'adsorption des ions uranyles à partir des effluents titrant dans les 10 et 150ppm sur le matériau ZSM-12 est de type chimisorption et ça a été confirmé avec l'étude cinétique qui est du pseudo-second ordre.

L'étude thermodynamique a permis l'obtention de tous les paramètres thermodynamiques tels que ΔH° , ΔS° , ΔG° pour les deux solutions sur le matériau élaboré ZSM-12.

CHAPITRE 4

**Application du matériau élaboré
dans le traitement des effluents réels**

CHAPITRE 4 : Application du matériau élaboré dans le traitement des effluents réels

Introduction

Cette partie concerne l'application du matériau élaboré à savoir, la zéolithe ZSM-12, dans le traitement des effluents uranifères issus des différentes étapes du procédé d'élaboration des intermédiaires nucléaires l'ammonium diuranate (ADU) et l'ammonium uranyle carbonate (AUC) à partir des concentrés uranifères.

L'étape de purification qui englobe la dissolution, l'extraction et la précipitation génèrent des effluents radioactifs. Pour cette partie, nous allons appliquer le matériau élaboré en utilisant les conditions optimales d'adsorption de l'élément uranyle déterminées dans ce travail sur des solutions synthétiques $UO_2(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$.

Le tableau ci-dessous représente les concentrations en éléments d'un effluent réel issu d'une des étapes de purification.

Tableau-11- Les concentrations des éléments dans un effluent uranifère réel.

Elément	Teneur (mg/L)
Uranium	151.69
Li	-
Na	9.679
K	0.752
Ca	2.708
Fe	4.502
Pb	0.064
Zn	0.2215
Cd	-

La procédure expérimentale concernant l'adsorption des ions uranyles à partir de l'effluent réel est la même que celle utilisée pour les solutions synthétiques. Les filtrats obtenus (solution après adsorption) sont analysés par UV/visible. Les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau 12:

Tableau-12- Pourcentage d'adsorption des ions uranyles sur le matériau élaboré.

Matériau	[U] initiale mg/L	[U] finale mg/L (essai 1)	[U] finale mg/L (essai 2)	[U] finale mg/L (essai 3)
	151.690	92.743	89. 291	94.699
% d'adsorption		38.860	41.135	37.570

D'après ces résultats, nous remarquons que le rendement d'adsorption de l'uranium sur le matériau ZSM-12 avec une solution réel qui titre dans les **151 .69mg/L** en uranium ne dépasse pas les 40%, cette valeur n'est pas loin par rapport au rendement d'adsorption de l'uranium à partir d'une solution synthétique sur le matériau ZSM-12 qui est de l'ordre de 50%.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les travaux décrits dans ce mémoire apportent une contribution à la recherche de nouveaux adsorbants caractérisés par une grande capacité d'adsorption pour pouvoir remédier aux problèmes des effluents uranifères générés lors du cycle du combustible nucléaire.

Nous nous sommes intéressés en premier lieu à la synthèse du matériau microporeux ZSM-12 caractérisée comme une zéolithe à large pore, en raison de leur propriété d'échange ionique et adsorbante qui fait un matériau de choix, utilisé dans de nombreux procédés industriels.

Cette étude nous a permis de maîtriser la synthèse hydrothermale et avoir un matériau assez pur.

L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer réellement la création d'un réseau microporeux avec une surface spécifique assez élevée de l'ordre de $343\text{m}^2/\text{g}$ avec une stabilité thermique jusqu'à 900°C .

Notre adsorbant a montré son efficacité à adsorber 93 et 50% de la charge initiale en ions uranyles (UO_2^{2+}) respectivement à partir des solutions titrant les 10 et 150mg/L en uranium. Avec une cinétique relativement rapide.

La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour les deux concentrations.

Les données expérimentales se concordent mieux avec l'isotherme de Langmuir. D'après les valeurs des énergies d'adsorption déterminées pour le matériau élaboré, il se trouve que l'adsorption des ions uranyles sur le matériau est de type chimie-sorption d'après le modèle de D-R et ça a été confirmé avec l'étude cinétique.

Il a été trouvé que les capacités d'adsorption sont de l'ordre de 12mg/g pour la solution de 150mg/L et de 14,8 mg/g pour la solution de 10mg/L dans la gamme de concentration de 5-200 mg/L.

L'étude thermodynamique a permis l'obtention de tous les paramètres thermodynamiques tels que ΔH° , ΔS° , ΔG° pour le matériau élaboré concernant les deux concentrations 10 et 150 mg/L.

L'efficacité de l'adsorbant élaboré a été vérifiée dans la récupération des ions uranyles issus des effluents de purification des concentrés uranifères. Les tests effectués sur un effluent réel qui titre dans les 150mg/L en uranium ont montrés la possibilité de traiter efficacement les effluents chargés en UO_2^{2+} .

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Z. Amrouche, M. Berouaken, Etude de l'influence des différents paramètres de l'échange d'ions (Co²⁺) sur la zéolithe Y, mémoire Master, USTHB, (2010).
- [2] S. Hongois, Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Thèse De Doctorat, (2011).
- [3] H.van Bekkum, E. M. Flanigen, J.C. Jansen, Introduction to zeolite science and practice, Elsevier, Studies in Surface Science and Catalysis, 58, (1991).
- [4] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse, EDP Sciences, (2006).
- [5] M. Guisnet, J. P. Gilson, Zeolite for Cleaner Technologies, Catalytic science series, 3, (2002).
- [6] S. M. Auerbach, K. A. Carrado. P.K. Dutta, Handbook of Zeolite science and technology, Copyright, (2003).
- [7]<http://tpe-biomimetisme-chimie.e-monsite.com/pages/le-biomimetisme-cestquoi/exemples-historiques-les-plus-celebres-de-biomimetisme/les-zeolithes.html>.
- [8] A. Krestou, A. Xenidis, D. Panias, Minerals Engineering 16 (2003) 1363–1370.
- [9] H.Mimura, F.Tachibana, K. Akiba, Distribution and fixation of cesium in ferrierites, in: Proceedings III International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Managment, Atomic Energy Society of Japan 796 (1991).
- [10] S. Kulprathipanja, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, (2010).
- [11] L. Delfour, Simulation d'un supercondensateur a l'échelle atomique, Thèse De Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, (2011).
- [12] H. Bogdan, Préparation de structurants organiques et leur Engagement en synthèse hydrothermale de Zéolithes, Thèse De Doctorat, Université de haut alsace, (2003).
- [13] R. Szostak, Molecular sieves, second edition, Blackie Academic & Professional, London, (1998).
- [14] R.Szostak, Handbook of molecular sieves, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992).
- [15] D.P.Serrano, Van R. Grieken, P.Sanchez, R.Sanz, L.Rodriguez. Microporous and mesoporous materials, 46, 35, (2001).

- [16] G. Winé, Synthèse de zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts, Thèse De Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2004).
- [17] J. F. Joly, P. Caullet, Anne. C. Faust, Ja. Baron, J. L. Guth, Zeolite of the mtw type and method for its preparation, Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle, OMPI, (1992).
- [18] Stefan. Ernst , Peter A. Jacobs, Johan A. Martens, Jens. Weitkamp, Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system $(\text{MTEA})_{20}\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, (1987) 458-462.
- [19] R.B. LaPierre, A.C. Rohrman jr, J.L. Schlenker, J.D. Wood, M.K. Rubin, W.J. Rohrbaugh, The framework topology of ZSM-12: A high-silica zeolite, (1985) 346-348.
- [20] I. Kinski, P. Daniels, C. Deroche, B. Marler, H. Gies, Structure and properties of the composite zeolite silica-ZSM-12/para-nitroaniline, (2002) 11-25.
- [21] P. A. Jacobs, J. A. Martens, Synthesis of high silica aluminosilicate zeolites, Elsevier, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 33, (1987).
- [22] R.Szotak, Molecular sieves, 2d Edition, Thomson Science (1998).
- [23] M. Nancy, C. Artem, Sciences et Technologies des Poudres, Lavoisier,(2015).
- [24] A. Cornet, J. P.Deville, Physique et ingénierie des surfaces, EDP Sciences, (2012).
- [25] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption Aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, J2730, (2003).
- [26] N. Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Université IBN ZOHRA Agadir, (2004).
- [27] T. K. Trung, Étude des propriétés d'adsorption d'hydrocarbures de Composés organométalliques poreux flexibles.Thèse De Doctorat, Université Montpellier II, (2011).
- [28] B. Sancey, Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abatement chimique et gain environnemental, Thèse De Doctorat, Université de Franche-Comté, (2011).
- [29] L. Cossarutto, Equilibre et cinétique d'adsorption de sondes moléculaires sur charbons actifs commerciaux, Thèse De Doctorat, Université de Metz, (2000).
- [30] N. Brodu, Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux, Thèse De Doctorat, Université de Toulouse, (2012).
- [31] J.G.B. Muzattiz, Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés, Thèse De Doctorat, Université de Toulouse, (2010).

- [32] L. M. Sun, F. Meunier, G. Baron, Adsorption - Procédés et applications, Techniques de l'Ingénieur, J2731, (2005).
- [33] L. Ming SUN, F. Meunier, Adsorption Aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur J2730, (2003).
- [34] Q.Riaz, R.Abdul hameed, A study of adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions, TUBITAK, 26 (2002) 357 -361.
- [35] M. Duquesne, résolution et réduction d'un modèle non-linéaire de stockage d'énergie par adsorption sur des zéolithes, Thèse De Doctorat, Université de Bordeaux, (2013).
- [36] P. Pascaud, Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate, Thèse De Doctorat, Université de Toulouse, (2012).
- [37] G.Crini ; P.M.Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Presse Universitaires de Franche-Comté, 4 (2007) 137.
- [38] S. Alex, Mise au point d'un nouvel échantillonneur intégratif à base de solide naturel poreux, Thèse De Doctorat, Université de Nice, (2013).
- [39] O. Ferrandon et Al. Contribution A L'étude de La Validité de Différents modèles, Utilisés lors de L'adsorption de Soluté sur Charbon Actif, Revue Des Sciences de l'eau, (1996).
- [40] M.F. Sawalha, J. R.Peralta-Videa , J. Romero-Gonzalez , M. Duarte Gardea , J. L. Gardea-Torresdey , Thermodynamic And isotherm Studies Of The Biosorption Of Cu(II), Pb(II), And Zn(II) By Leaves Of Saltush (*Atriplex canescens*), J.Chem. Thermodynamics, 39 (2007) 488-492.
- [41] M. Zarrouki, Etude de L'adsorption Dans Un Système Liquide-Solide : Solution d'ion dicyanoaurate-Charbon Actif, Thèse de Doctorat Génie Des Procédés Saint - Etienne, France (1990).
- [42] M. Poanyi, Verh. Dent. Physik. Ges, 16,1012,1914 ; Ibid, 18,55,1920 ; Z.Elektrochem, 26, 370,1920 ; Z.physik 2, 11,1920.
- [43] E. Oguz. Journal. Radioanal. Nucl. Chem. 134 (2) (2005) 393-403.
- [44] W .Riemann ; H. Walton. Ion Exchange in Analytical chemistry. International Series of Monographs in Analytical chemistry. V 138 Pergamon. Oxford (1970).
- [45] R.L.Frost; I.Daniel; M.H.Y.Zhu. Synthesis and characterisation of clay-supported titania photocatalysts.j. colloidal interface.
- [46] F-C .Wu, R-L. Tseng And R-S .Juang . kinetics of Color Removal by Adsorption From Water Using Activated Clay .Environmental Technologie. 22 721-729.

- [47] S. Khemaissia, Synthèse et Caractérisation de Matériaux de Type Zéolithes et leurs Application dans Le Traitement des Déchets Radioactifs, Thèse De Doctorat, USTHB, (2008).
- [48] S. Khne, A. R.Reman, M.A Khan. Adsorption of chromium (III) , chromium (VI), and silver (I) on Bentonite, , Waste Management 15(1995) 271-282.
- [49] M. Saleem, M .Afzal. R. Qadeer, J. Hanif. Selective adsorption of uranium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution, Separation Science and Technology 27(1992) 239-253.
- [50] Donat, R. The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite, 2009, The Journal of Chemical Thermodynamics, 41, 829-835.
- [51] J. M. Balet, Aide mémoire gestion des déchets, Dunod, 3^{ème} édition, (2011).
- [52] COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES, sciences et techniques nucléaires, Direction Générale Science, Recherche et Développement, EUR 9928 FR, (1985)
- [53] M. Livolant, Techniques de l'Ingénieur, Sécurité nucléaire et radioprotection, BN3800, (2004).
- [54] J. C. Moreau, M. Ammerich,, Radioprotection pratique pour l'industrie et la recherche- source non scellées, Edp sciences, (2010).
- [55] H. de Choudens, G. Troesch. Radioprotection dans les installations nucléaires, TECHNIQUE & DOC, (1996).
- [56] J. Lefevre, Déchets radioactifs, Techniques de l'Ingénieur, B3660, (1990).
- [57] R. Guillaumont, Déchets radioactifs- Gestion, Techniques de l'Ingénieur, BN3662, (2010).
- [58] Be. Bonin. Les déchets nucléaires : état des lieux et perspectives, EDP Sciences , (2011).
- [59] J. Petit, Techniques de l'Ingénieur, Généralités sur la sûreté nucléaire, B3800, (1990).
- [60] É. Bertel, Techniques de l'Ingénieur, Cycle du combustible nucléaire, BN3560, (1998).
- [61] Module IX, Formation régionale supérieur sur la sureté radiologique et le contrôle des sources de rayonnement, AIEA- Maroc, 2003-2004.
- [62] J. Pradel, P. Candès. Techniques de l'Ingénieur, Stockage des déchets.
- [63] R Abaidia, Détermination de la concentration de l'uranium dans les effluents liquides par fluorimetre, mémoire, CRND, Mars 2005.

- [64] S. Babel and T.A. Kurniawan. *Journal of Hazardous Materials*. 97 (2003) 219-243.
- [65] T.E. Payne; J.A. Davis; G.R. Lumpkin; R. Chisari; T.D. Waite. *Appl. Clay.Sci*, 26(4) (2004) 151-162.
- [66] T. Mukaiyama. H. Nishio. O. Okumura. *New Developments in Zeolite Science and Technology*. Kodanska, Tokyo, Elsevier, Amsterdam (1986) 1017.
- [67] C.J. Chrisholm-Brause; J.M. Berg; K.M. Little; R.A. Matzner; D.E. Morris. *Journal.Colloid Interface Sci* 277(2) (2004) 366-382.
- [68] J.J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et Radiocristallographie*, Dunod, 3^e édition, (2007).
- [69] F. Zermane, développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique, Thèse De Doctorat, USD Blida.
- [70] R. Capart Khezami, L. Burnham, Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose, *thermochim. Acta*, 417 (2004), 79-89.
- [71] M., Laffitte Rouqueol. *La réaction chimique, Tome 2 : Aspects thermodynamiques et cinétiques*, Masso Ed., Paris (1991).
- [72] T.Hatakeyama Quinn. *Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science*, Wiley Ed., New York (1999).
- [73] P. Krausz, R. Benhaddou, R. Granet, *Chimie Organique*, Dunod, (2008).
- [74] J. Reungoat. Thèse de Doctorat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Université de Toulouse, (2007).
- [75] G. Burgot, J. L. Burgot., *Méthode instrumentales d'analyse chimique et application*, 2^{eme} édition TEC et DOC, Lavoisier, (2006).
- [76] H. Robson, *Vérified synthesis of Zeolitic Materials, Second Revised Edition*, (2005).
- [77] [Http://Izasc-Mirror.La.Asu.Edu/Fmi/Xsl/IZA-SC/Ftc_Fw.Xsl?-Db=Atlas_Main&Lay=Fw &-Max=25&STC=MTW&-Find](http://Izasc-Mirror.La.Asu.Edu/Fmi/Xsl/IZA-SC/Ftc_Fw.Xsl?-Db=Atlas_Main&Lay=Fw &-Max=25&STC=MTW&-Find)
- [78] X.Wei, P. G.Smirniotis, Synthesis and Characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles, *Microporous and Mesoporous Materials* 89 (2006) 170-178.
- [79] L.Dimitrov, M.Mihaylov, K.Hadjiivanov, V.Mavrodinova, Catalytic properties and acidity of ZSM-12 zeolite with different textures, *Microporous and Mesoporous Materials* 143 (2011) 291-301.

- [80] X. Wei, P. G. Smirniotis, Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles, *Microporous and Mesoporous Materials* 89 (2006) 170-178.
- [81] C. Ducrot-Boisgontier, Synthèse directe et par nanomoulage de carbones à nanoporosité contrôlée, Thèse de Doctorat. Université de Haute Alsace, France, (2009).
- [82] D.W.Breck, *Zéolite Molecular sieves- Structure chemistry and use*'' . Ed. Wiley Interscience, New York, (chap.7) p.588 (1974).
- [83] S. Gopal,, K.Yoo and P.G.Smirniotis, Synthesis of Al-rich ZSM-12 Using TEAOH as template, *Microporous and Mesoporous Materials*, 49 (2001) 149-156.
- [84] K. Yoo, Ruhna. Kashfi, S. Gopal, Panagiotis G. Smirniotis, Mahinda.Gangoda, Rathindra N.Bose, TEABr directed synthesis of ZSM-12 and its NMR characterization, *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (2003) 57-68.
- [85] Barton, T.J. BULL, L.M. Klemperer, W.G. LOY, D.A. Mcenaney, B. Misono, M. Monson, P.A. PEZ,G. Scherer, G.W. Vartuli, J.C. YAGHI,O, 1999, *Chem.Mater.* 11, 2633-2656pp.
- [86] Gkarge, H. Jozefouriez, C. Zeolites and related Microporeus Materials, *Studies in surface Science and Catalysis*, 1994, Elsevier Science.84, 685-692pp.
- [87] Sharma, Pan Kaj. Tomar, Radha. Synthesis and application of an analogue of mesolite for the removal of uranium(VI), thorium (IV) and europium (III) from aqueous waste, 2008, *Microporous and Mesoporous Materials* 116, 641-652pp.
- [88] Saleem, M. Afzal, M. Qadeer, R. Hanif, J.Selective adsorption of uranium on activated charcoal from electrolytic aqueous solutions, 1992, *Technol.* 27, 239-253pp.
- [89] Fritz, J. Johson, Richard. M. Colorimetric Uranium determination with Arsenazo, 1959, *AnalyticaChimica. Acta.*20, 164-171pp.
- [90] Kresto, A. Xenidis, A. Panias, D.2003, *Minerals Engineering* 16, 1363-1370pp.
- [91] Zhiwei, Niu. Qiaohui, Fan. Wenhua, Wang. Junzhen, Xu. LEI, Chen. Wangsuo, Wu. Effet of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium (VI) to attapulgite, 2009, *Applied Radiation and Isotopes* 67, 1582-1590pp.

- [92] Anirudhan, T.S. Bringle,C.D. Rijith,S. Removal of uranium (VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay, 2010, Journal of Environmental Radioactivity 101, 267-276p.
- [93] K. Sebbari, Modélisation de l'adsorption de l'ion uranyle aux interfaces eau/TiO₂ et eau/NiO par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer. Doctorat d'état: Chimie. Paris. 2011. 171p.
- [94] Guanghui,Wang. Xuegang,Wang. Xinjun,Chai. Jinsheng,Liu. Nansheng, Deng. Adsorption of Uranium (VI) from aqueous solution n calcined ans acid-activated kaolin, Applied Clay Science 47 (2010) 448-451
- [95] Sprynskyy, Myroslav. Kovalchuk, Iryna. Buszewski, Boguslaw. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution, 2010, Journal of Hazardous Materials 181, 700-707pp.
- [96] R. Hamroune , F. Messili, Synthèse et caractérisation d'un matériau microporeux de type MFI et son application dans la récupération des ions uranyles, Thèse d'Ingénieur, USTHB 2010.
- [97] H. Benyounes, M. Abdessalam. Berrached, Synthèse et application de la zéolithe K-LTL dans l'adsorption de l'uranium à partir des effluents aqueux, Mémoire de Master II, USTHB 2013.
- [98] HO. Y.S; MCKAY. G, Pseudo-second order model for sorption process, Biochem 34 (1999) 451-465.
- [99] Ecboon.P, Sanupan. P, Umpuch, Removal of Cd²⁺ Ions from Aqueous solutions by Adsorption using Montmorillonite, Journal of Hazardous materials, 82 (2010) 55-63.
- [100] S. PanKaj, S. Monika, T. Radha, Na-Heu zeolite synthesis for the removal of Th (IV) and Eu (III) from aqueous waste by batch process, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44 (2013) 480-488.
- [101]Aytas, S. Yurtlu, M. Donat, R. Adsorption characteristic of U5 (VI) into thermally activated bentonite, Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 667-674.
- [102] Donat. R, The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite. J.Chem.Thermodynamics 41 (2009) 829-835.

[103] Aarfane. A, Salhi. A, EL Krati. M, Tahiri. S, Monkade. M, Lhadi. E.K, Bensitel.M, (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium. J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939.

ANNEXE

Annexe 1

La figure 15 montre que le spectre d'absorption de l'uranium présente un pic à la longueur d'onde $\lambda_{MAX} = 652 \text{ nm}$, c'est donc cette longueur d'onde qui a été utilisée pour faire les mesures par la suite. La droite d'étalonnage présentée sur la figure 16 montre une bonne linéarité pour des concentrations en uranium comprises entre 0 et 30 mg/L.

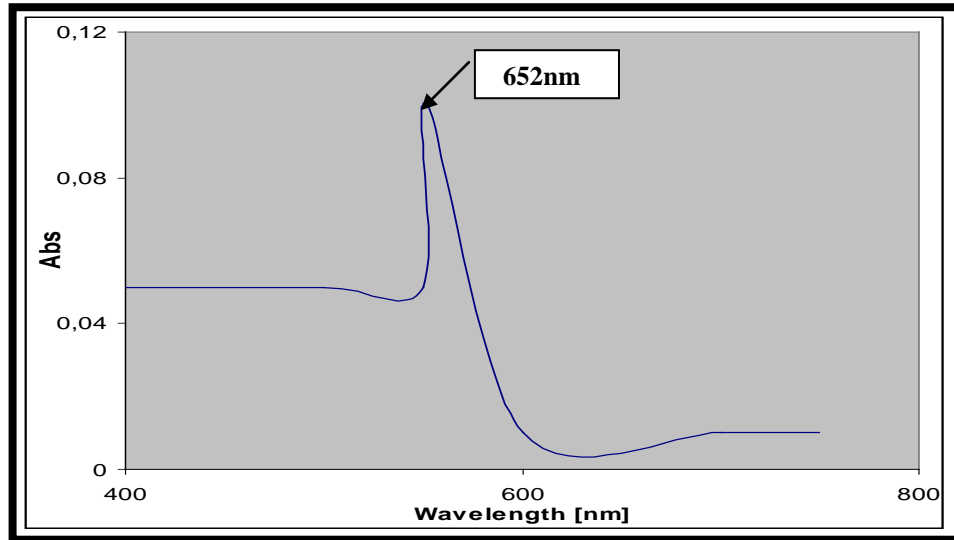


Figure-43- Spectre d'adsorption UV-visible de l'uranium.

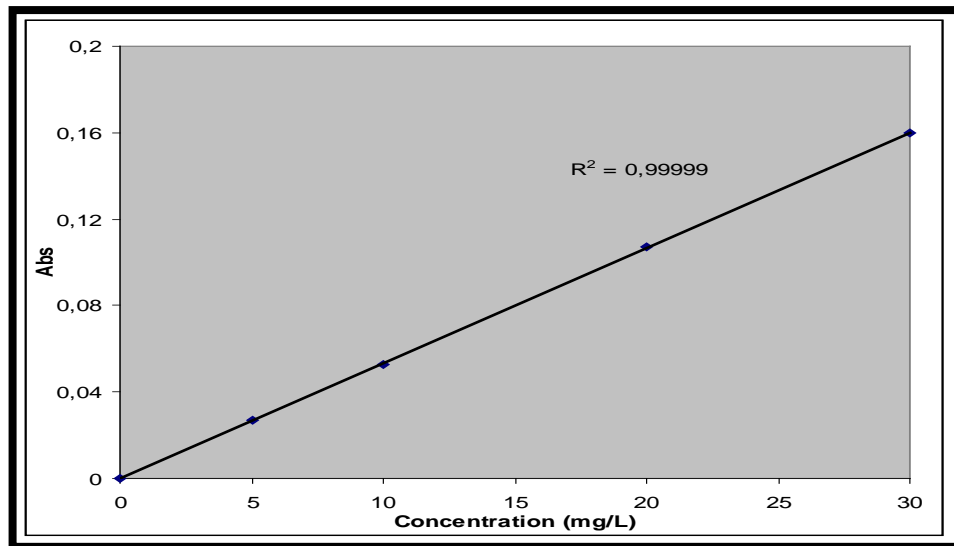


Figure-44- Droite d'étalonnage pour le dosage de l'uranium par spectrophotométrie à $\lambda_{MAX} = 652 \text{ nm}$.

Annexe 2

Liste des réactifs utilisés au cours de ce travail

Source	Réactif	Pureté	Fournisseur
Sodium	Hydroxyde de sodium NaOH	98%	Fisher scientific
Silicium	dioxyde de silicium SiO ₂	100%	Aérosil 200
Aluminium	oxyde d'aluminium Al ₂ O ₃	98%	Merck
Structurant	Tetrapropylammonium bromide TPABr	99%	Merck
Réactifs méthode ArsenazoIII	ArsenazoIII Para-nitro-phenol Acide Chloro-Acétique EDTA Sel nitrate d'uranyle (UO ₂ (NO ₃) ₂ 6H ₂ O)	- - 99% 99% 99%	Fluka Prolabo BDH Labosi Merck

Tableau -4- les sources minérales et organiques utilisés.

Annexe 3

Rapport d'analyse BET

ASAP 2010 V5.00 H Unit 1 Serial # 1552 Page 1

Sample: 5
Operator: DTC
Submitter: 100deg/22h
File Name: C:\...\OLDDAT-1\000-470.SMP

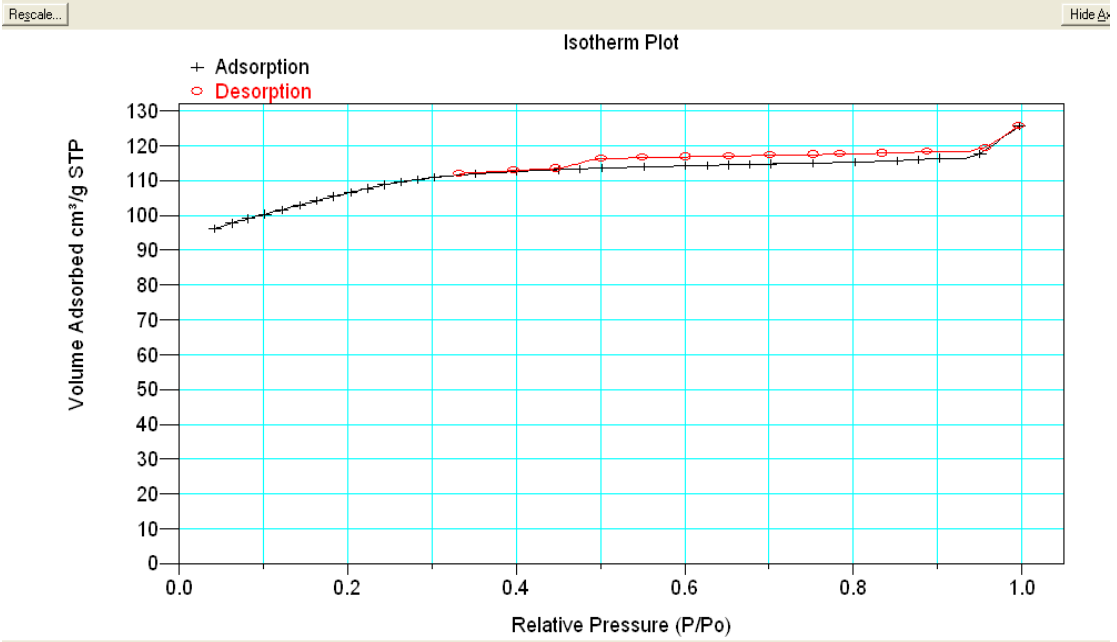
Started: 23/03/2015 9:24:58 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 24/03/2015 8:04:52 Analysis Bath: 77.30 K

Analysis Log

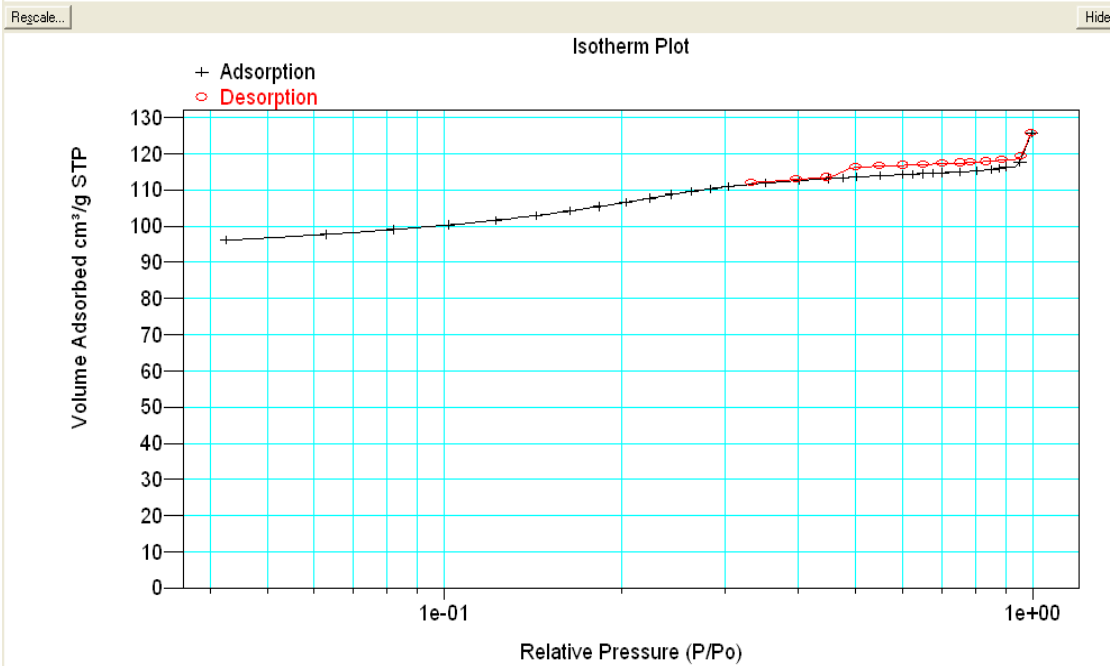
Relative Pressure	Pressure (mmHg)	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (HR:MN)	Saturation Press. (mmHg)
			01:01	735.23541
0.042567822	31.27872	96.1190	01:26	
0.063017792	46.30088	97.7386	01:30	
0.081853843	60.13450	99.0466	01:34	
0.101640294	74.66363	100.3298	01:38	
0.122177657	89.74154	101.6259	01:42	
0.142979314	105.01068	102.9062	01:46	
0.163199515	119.84704	104.1820	01:51	
0.183333386	134.61967	105.4074	01:55	
0.203600628	149.48741	106.6421	01:59	
0.223310616	163.94711	107.7246	02:02	
0.243354528	178.64561	108.7716	02:06	
0.263419615	193.36147	109.6209	02:09	
0.283551273	208.12407	110.3371	02:12	
0.303371769	222.66150	110.9043	02:14	
0.351136728	257.70041	111.9002	02:17	
0.400791526	294.12115	112.6152	02:20	
0.450647582	330.69226	113.1401	02:22	
0.475195736	348.68942	113.3653	02:24	
0.501222281	367.77841	113.5822	02:25	
0.551459680	404.62143	113.9175	02:27	
0.601337470	441.19708	114.2080	02:29	
0.626403292	459.57672	114.3634	02:30	
0.651762818	478.17096	114.5086	02:31	
0.676784109	496.50430	114.6351	02:33	
0.701760572	514.81531	114.7664	02:34	
0.751920261	551.58636	114.9827	02:36	
0.801679342	588.07410	115.2669	02:37	
0.852129064	625.05176	115.6713	02:39	
0.877285669	643.48920	116.0160	02:40	
0.902758438	662.15765	116.4244	02:41	
0.950372547	697.04846	117.6260	02:43	
0.996719301	730.97150	125.6275	02:47	
0.956366557	701.34418	119.4315	02:49	
0.887632098	650.90717	118.2395	02:51	

0.834441313	611.85809	117.8645	02:54	
0.783791843	574.69165	117.5708	02:56	
0.752553558	551.76074	117.4145	02:58	
0.701910183	514.61749	117.2294	02:59	
0.652456275	478.33664	117.0313	03:01	
			03:03	
0.601654583	441.07120	116.8018	03:04	733.09705
0.549785398	403.04605	116.5690	03:06	
0.500585544	366.97778	116.2692	03:08	
0.446951111	327.65854	113.4892	03:12	
0.396508444	290.67917	112.9036	03:14	
0.333056977	244.16309	112.0229	03:17	

Sample: 5
Operator: DTC
Submitter: 100deg/22h
File Name: C:\...\OLDDAT-1\000-470.SMP



Sample: 5
Operator: DTC
Submitter: 100deg/22h
File Name: C:\...\OLDDAT-1\000-470.SMP



Sample: 5
 Operator: DTC
 Submitter: 100deg/22h
 File Name: C:\...\OLD DAT-1\000-470.SMP

Started: 23/03/2015 9:24:58 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 24/03/2015 8:04:52 Analysis Bath: 77.30 K

t-Plot Report

Micropore Volume: 0.106711 cm³/g
 Micropore Area: 211.9202 m²/g
 External Surface Area: 131.7763 m²/g
 Slope: 8.519284 ± 0.146688
 Y-Intercept: 68.988535 ± 0.625738
 Correlation Coefficient: 9.98669e-01
 Thickness Range: 3.5000 to 5.0000 A

$$t = [13.9900 / (0.0340 - \log(P/P_0))] 0.5000$$

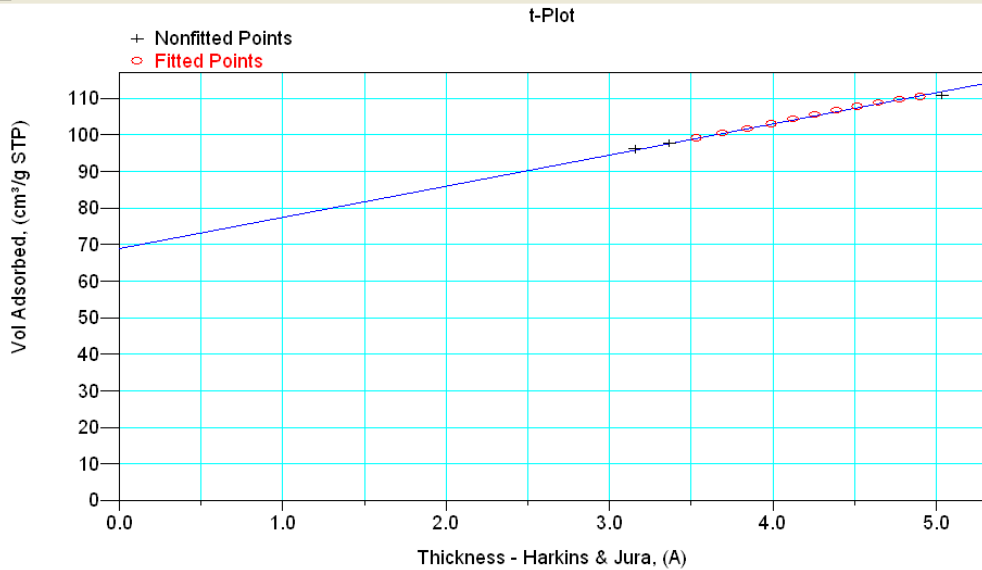
Surface Area Correction Factor: 1.00
 Density Conversion Factor: 0.001547
 Total Surface Area (by BET): 343.6965

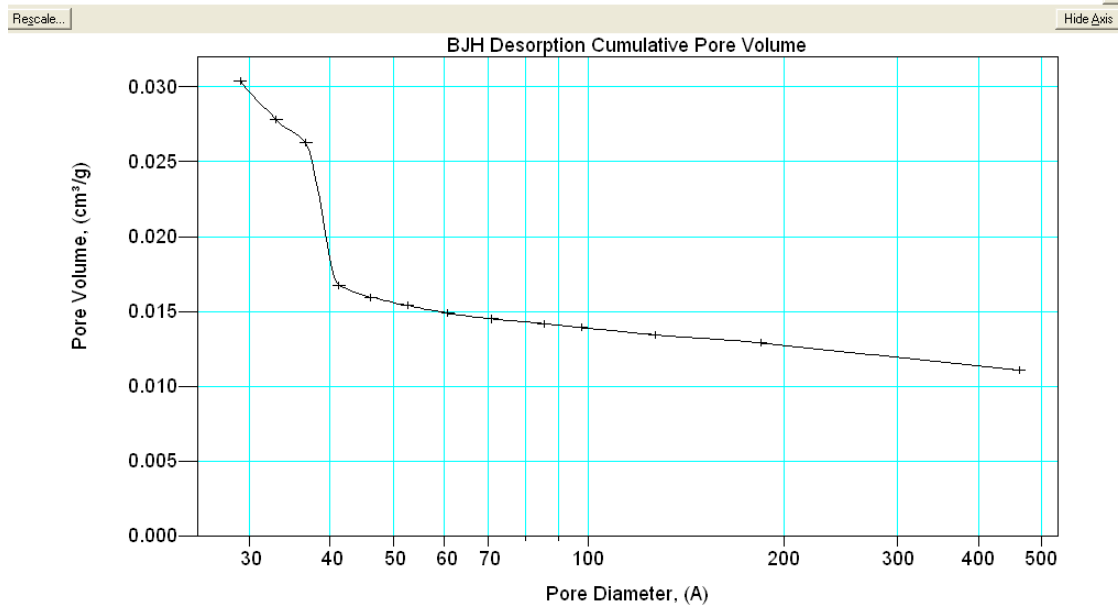
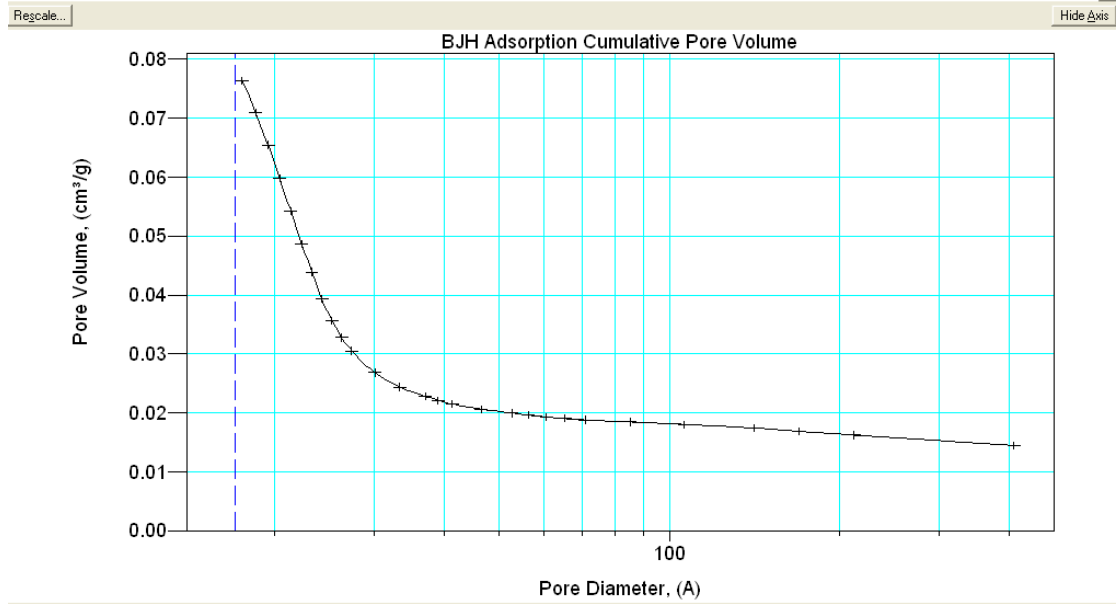
Relative Pressure	Statistical Thickness, (A)	Vol Adsorbed (cm ³ /g)
0.042567822	3.1556	96.1190
0.063017792	3.3663	97.7386
0.081853843	3.5328	99.0466
0.101640294	3.6909	100.3298
0.122177657	3.8435	101.6259
0.142979314	3.9901	102.9062
0.163199515	4.1273	104.1820
0.183333386	4.2604	105.4074
0.203600628	4.3921	106.6421
0.223310616	4.5189	107.7246
0.243354528	4.6473	108.7716
0.263419615	4.7759	109.6209
0.283551273	4.9055	110.3371
0.303371769	5.0342	110.9043

Sample: 5
 Operator: DTC
 Submitter: 100deg/22h
 File Name: C:\...\OLD DAT-1\000-470.SMP

Rescale...

Hide Axis





Annexe 4

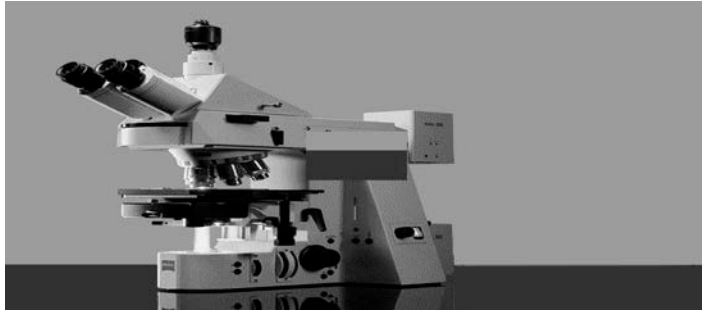


Figure -10- Microscope optique.



Figure -11- Appareil ATD-TG (SETARAM type TG 96)



Figure -13- Appareil PerkinElmer UATR Two.



Figure -14- L'appareil ASAP 2010 (Accelerated Surface Area Porosimetry Analyzers).