



HAL
open science

Mécanisme d'adsorption des espèces en solution de l'uranium sur matériaux poreux à haute capacité

Jérémie Huynh

► **To cite this version:**

Jérémie Huynh. Mécanisme d'adsorption des espèces en solution de l'uranium sur matériaux poreux à haute capacité. Matériaux. Université de Poitiers, 2017. Français. NNT : 2017POIT2293 . tel-01980857

HAL Id: tel-01980857

<https://theses.hal.science/tel-01980857>

Submitted on 14 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'environnement – Gay Lussac (La Rochelle)

Secteur de Recherche : Chimie des matériaux

Présentée par :

Jérémie Huynh

MECANISME D'ADSORPTION DES ESPECES EN SOLUTION DE L'URANIUM SUR
MATERIAUX POREUX A HAUTE CAPACITE

Directeur(s) de Thèse :

Emmanuel Tertre, Isabelle Batonneau Gener, Sébastien Royer

Soutenue le 5 décembre 2017

devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs

Jocelyne Brendle

Cédric Carteret

Professeur des Universités, Université de Mulhouse

Professeur des Universités, Université de Lorraine

Examineurs :

Yannick Pouilloux

Michael Descostes

Sébastien Royer

Isabelle Batonneau Gener

Emmanuel Tertre

Professeur des Universités, Université de Poitiers

Ingénieur de Recherche, AREVA Mines, Paris

Professeur des Universités, Université de Lille

Maitre de conférences, Université de Poitiers

Professeur des Universités, Université de Poitiers

Dans ce préambule, je tenais à remercier toutes les personnes qui ont été impliquées directement ou indirectement à cette thèse, et qui l'ont rendu à la fois scientifiquement et humainement passionnante.

En premier lieu, je remercie mes directeurs/directrice de thèse, Emmanuel Tertre, Isabelle Batonneau-Gener et Sébastien Royer pour m'avoir choisi pour cette thèse, mais également pour leur patience et leur confiance, et enfin d'avoir voulu partager à la fois leur connaissances scientifiques ainsi que leur rigueur pour mener ces travaux à bien.

Je tiens également à remercier Michael Descostes, de la société AREVA, pour m'avoir accordé son temps lors des réunions, suivi de l'avancé des travaux ainsi que pour l'autorisation d'accès au site de Bellezane pour les prélèvements d'échantillons.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble du mon jury de thèse qui a accepté et pris la peine de lire et de juger mes travaux, et notamment les rapporteurs Jocelyne Brendlé et Cédric Carteret, et également Yannick Pouilloux pour avoir accepté d'être examinateur.

Merci aussi à Hervé Gallard, Benoit Teychené et Audrey Allavena pour avoir partagé leur savoir en ingénierie et également pour la partie analyse par chromatographie ionique.

Merci à Stéphane Célérier, Fariba Safizadeh et Ruben Palacio pour avoir partagé vos connaissances et vos matériaux qui ont pu être expérimentés au cours de cette thèse.

Un merci également aux personnes du service commun de l'IC2MP et des autres services d'analyse impliqués dans ce projet, à savoir Sandrine Arrii Clacens, Julie Rousseau, Nadia Guignard, et spécialement à Lilian Eloy, Stéphane Pronier et Jean Dominique Comparot que j'ai fortement sollicité durant ces dernières années.

Merci aussi à Grégory Lefèvre et Anne-Sophie Mamede qui ont bien voulu analyser les échantillons fournis dans leur laboratoire et faire part de leur savoir.

Un grand merci également à toute l'équipe d'HydrASA et de SAMCat pour m'avoir bien accueilli durant à la fois les années de Master et de thèse.

Merci également à tous les thésards et post-docs qui ont apporté de la bonne humeur durant cette année. Une mention particulière pour les thésards et stagiaires du troisième étage centre du B27 (Amine, Amir, Nourdine, les deux Hussein, Mira, Hugo, Aurélien) ainsi que ceux de passage dans le bureau 340 qui ont apporté beaucoup de vie lors de leur séjour, dont Thomas C., Christian M., Roméo K., ... Un merci aussi à mon partenaire de café, Charli, avec qui ces moments de pause étaient sympathiques.

Enfin, je terminerai en remerciant ma famille à savoir mes cousins et mes cousines, mes proches, et surtout ma tante et ma mère, pour tout le soutien qu'ils m'ont fourni durant toutes ces années.

Table des matières

Introduction Générale	17
Chapitre I : Etat de l'art sur l'adsorption de l'uranium aqueux sur des solides poreux	24
I.1) L'uranium	24
I.2) Spéciation aqueuse de l'uranium	26
I.3) Principes de l'adsorption aqueuse	31
I.4) Adsorption de U(VI) sur les oxyhydroxydes et oxydes de fer	35
<i>I.4.1) Oxyhydroxydes de fer: ferrihydrite et goethite</i>	35
<i>I.4.2) Oxydes de fer : Hématite et magnétite</i>	38
I.5) Adsorption de U(VI) sur les oxydes d'aluminium	43
I.6) Adsorption de U(VI) sur des oxydes mixtes	45
<i>I.6.1) Zéolithes</i>	45
<i>I.6.2) Argiles et minéraux argileux</i>	47
<i>I.6.3) Matériaux silicatés ou aluminés et leurs dérivés fonctionnalisés</i>	50
<i>I.6.4) Oxyde de magnésium</i>	55
I.7) Adsorption de U(VI) sur des matériaux carbonés	59
<i>I.7.1) Résines échangeuses d'ions</i>	59
<i>I.7.2) Charbons actifs</i>	60
<i>I.7.3) Carbones et dérivés</i>	62
I.8) Conclusions	66
Chapitre II : Matériels et méthodes	70
II.1) Réactifs	70
II.2) Préparations des solutions	70
<i>II.2.1) Solutions de nitrate d'uranyle pour les expériences en système fermé</i>	70
<i>II.2.2) Eau d'exhaure pour les expériences d'adsorption en conditions dynamiques</i> ...	70
<i>II.2.3) Solutions reconstituées pour les tests d'adsorption en conditions dynamiques</i>	71
II.3.) Préparation des matériaux	72
<i>II.3.1) Synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-15</i>	72
<i>II.3.2) Synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type KIT-6</i>	72
<i>II.3.3) Synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-16</i>	73
<i>II.3.4) Fonctionnalisation des adsorbants par greffage de fonctions amines (SBA-15-NC₁, SBA-15-NC₂, SBA-15-N₂C₁, KIT-6-N₂C₁, SBA-16-N₂C₁ et Si-rod-N₂C₁)</i>	73
<i>II.3.5) Synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-15 fonctionnalisée par des fonctions amines par co-condensation (SBA-15-N₂C₁-CS)</i>	74

II.3.6)	Synthèse de carbone mésoporeux CMK-3 et d'oxyde de magnésium mésoporeux (MgO) par réplique	74
II.3.7)	Synthèse de carbone à porosité ordonnée de type FDU-16	75
II.4)	Méthodes analytiques	75
II.5)	Protocole expérimental des expériences d'adsorption en phase aqueuse	79
II.5.1)	Réalisations des expériences d'adsorption en système fermé « batch » : mesures de pH optimal, cinétiques et isothermes d'adsorption	79
II.5.2)	Réalisations des expériences de désorption en système fermé « batch »	81
II.5.3)	Réalisation des expériences d'adsorption en conditions dynamiques	81
II.5.4)	Réalisation des expériences de désorption en conditions dynamiques	83

Chapitre III : Adsorption de l'uranium aqueux sur matériaux

mésoporeux fonctionnalisés ou non dans l'eau pure.....87

III.1)	Caractérisation structurale et texturale des matériaux	87
III.1.1)	Silices mésoporeuses à réseau hexagonal: SBA-15, SBA-15-NC ₁ , SBA-15-NC ₂ , SBA-15-N ₂ C ₁ et SBA-15-N ₂ C ₁ -CS.....	87
III.1.2)	Silices mésoporeuses à réseau cubique: KIT-6, KIT-6-N ₂ C ₁	93
III.1.3)	Silices mésoporeuses à réseau cubique: SBA-16, SBA-16-NC ₁	96
III.1.4)	Carbone mésoporeux par réplique: CMK-3	99
III.1.5)	Carbone mésoporeux par synthèse directe : FDU-16.....	100
III.2)	Propriétés d'adsorption des différents matériaux : pH d'adsorption optimal et capacités d'adsorption (cinétiques d'adsorption)	101
III.2.1)	Carbones mésoporeux à réseau cubique : CMK-3 et FDU-16.....	102
III.2.2)	Silices mésoporeuses à réseau hexagonal : SBA-15, SBA-15-NC ₁ , SBA-15-NC ₂ , SBA-15-N ₂ C ₁ et SBA-15-N ₂ C ₁ -CS.....	104
III.2.3)	Silices mésoporeuses à réseau cubique : KIT-6-N ₂ C ₁ et SBA-16-NC ₁	107
III.3)	Propriétés d'adsorption des différents matériaux : isothermes d'adsorption	110
III.4)	Mécanismes d'adsorptions à l'échelle macroscopique	114
III.5)	Mécanismes d'adsorption : Spectroscopie et observations microscopiques	118
III.5.1)	Etude spectroscopique	118
III.5.2)	Observation au MET : localisation des espèces aqueuses de l'uranium adsorbé	121
III.6)	Etude la désorption de U(VI) et de la régénération du matériau SBA-15-N ₂ C ₁	122

Chapitre IV : adsorption de l'uranium aqueux en conditions

dynamiques sur SBA-15-N₂C₁.....129

IV.1)	Caractérisations des adsorbants	129
IV.2)	Adsorption de U(VI) en conditions dynamiques à partir de l'eau de Bellezane (eau de mine) sur SBA-15-N ₂ C ₁ , Si-rod-N ₂ C ₁ et AR6200.....	132

IV.2.1)	<i>Courbes de percées</i>	132
IV.2.2)	<i>Spéciation de U(VI) dans l'eau de Bellezane</i>	136
IV.2.3)	<i>Etats des fonctions –NH₂ greffées et de l'uranium adsorbé à partir de l'eau de Bellezane</i>	137
IV.2.4)	<i>Evolution des concentrations aqueuses des ions majeurs (cations et anions) de l'eau de Bellezane mesurées en sortie de colonne après adsorption de U(VI) sur les matériaux amino greffés</i>	139
IV.3)	Adsorption de U(VI) en conditions dynamiques à partir de solutions reconstituées	141
IV.3.1)	<i>Courbes de percées</i>	142
IV.3.2)	<i>Evolution de la concentration des cations et anions majeurs lors de l'adsorption de U(VI) en conditions dynamiques à partir de la solution A sur SBA-15-N₂C₁</i> 144	144
IV.3.3)	<i>Détermination de la spéciation de U(VI) dans les solutions reconstituées</i> ...	144
IV.4)	Etude de la régénération SBA-15-N₂C₁ après adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane	148
<u>Chapitre V : Adsorption de l'uranium aqueux sur oxydes de magnésium dans l'eau pure</u>		
155		
V.1)	Caractérisation des matériaux	155
V.2)	Propriétés d'adsorption des matériaux de type oxyde de magnésium vis à vis de U(VI): pH d'adsorption optimal, cinétique d'adsorption, évolution du pH, capacités d'adsorption et stabilité du matériau	159
V.3)	Identification de la phase liée à l'uranium adsorbée sur MgO C par diffraction de rayons X et microscopie électronique	164
V.4)	Stabilisation de MgO C lors de l'adsorption aqueuse de U(VI)	167
V.4.1)	<i>Par surconcentration du milieu initial par des ions Mg²⁺</i>	168
V.4.2)	<i>Stabilisation du matériau par méthode sol-gel fluorolytique</i>	169
V.5)	Synthèse des résultats obtenus	171
<u>Conclusion générale</u>		
176		
<u>Annexes</u>		
182		
<u>Références</u>		
184		

Liste des figures

Figure I.1. Modèle de l'ion UO_2^{2+}	25
Figure I.2. Spéciations de l'uranium aqueux dans l'eau pure à différentes concentrations initiales d'uranium et forces ioniques	27
Figure I.3. Spéciation de l'uranium aqueux dans un système équilibré avec du CO_2 atmosphérique	28
Figure I.4. Spéciation de U(VI) dans un système ouvert sulfaté (eau de mine)	30
Figure I.5. Spéciation de U(VI) dans un système ouvert phosphaté en présence d'ions phosphates.....	30
Figure I.6. Mécanismes d'interactions des actinides avec les surfaces minérales	31
Figure I.7. Complexes de sphère interne et de sphère externe à la surface d'une silice	32
Figure I.8. Schéma de la précipitation de surface d'une phase uranyl-phosphate sur la surface d'un oxyhydroxyde de fer (III) de type goethite	33
Figure I.9. Représentation de la structure d'une ferrihydrite idéale	35
Figure I.10. Structure cristalline de la goethite	36
Figure I.11. Modèle structural du complexe bidenté de surface formé par UO_2^{2+} à la surface de la ferrihydrite, en bordure des sites octaédriques $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2$	37
Figure I.12. Modèle de la structure de l'ion uranyle adsorbé sur la face {101} par la formation d'un complexe bidenté en sommet et en bordure	37
Figure I.13. Structure de la magnétite, Fe_3O_4	40
Figure I.14. Les formes de cristaux de magnétite les plus couramment rencontrées	40
Figure I.15. Cinétiques d'adsorption (taux d'abattement) de l'uranium aqueux sur une magnétite.....	41
Figure I.16. Modèle représentant une forme de complexation possible entre les espèces aqueuses de l'uranium et la surface d'une gibbsite	43
Figure I.17. Structure des zéolithes communément utilisées pour l'adsorption aqueuse de U(VI).....	45
Figure I.18. Représentation des modes de complexation possibles de l'ion uranyle sur les surfaces basales (001) de la kaolinite.....	49
Figure I.19. Différents types de groupements silanols à la surface d'une particule de silice ..	52
Figure I.20. Structure de la périclase	56
Figure I.21. Structure de la brucite	57
Figure I.22. Résines chitosan réticulées fonctionnalisées par différents groupements organiques	60
Figure I.23. Principe de synthèse d'un carbone mésostructuré de type CMK-3 par réplcation de SBA-15.....	62
Figure II.1. Montage expérimental utilisé pour suivre l'adsorption de U(VI) en spectroscopie infrarouge ATR in situ	77
Figure II.2. Montage expérimental utilisé pour les tests d'adsorption de U(VI) en système fermé « batch »	80
Figure II.3. Montage expérimental utilisé pour les expériences d'adsorption de U(VI) en conditions dynamiques.....	82
Figure II.4. Exemple d'une courbe de percée et mesure du temps de rétention t_r	83
Figure III.1. Diffractogrammes de rayons X à bas angles de la SBA-15 et de ses homologues fonctionnalisés par greffage et par co-condensation.	88

Figure III.2. Isothermes de physisorption d'azote obtenues pour les matériaux SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés.....	88
Figure III.3. Spectres infrarouges obtenus pour les matériaux SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés	91
Figure III.4. Principe de fonctionnalisation de surface par greffage post synthèse sur le matériau SBA-15 avec des groupements aminopropyltriméthoxysilane (APTES).....	91
Figure III.5. Espèces zwitterioniques présentes sur la surface des matériaux fonctionnalisés	92
Figure III.6. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour la silice mésoporeuse ordonnée KIT-6 avant et après greffage avec N_2C_1	93
Figure III.7. Isothermes de physisorption d'azote obtenues pour les échantillons KIT-6 et KIT-6- N_2C_1	94
Figure III.8. Spectres infrarouges des échantillons KIT-6 et KIT-6- N_2C_1	95
Figure III.9. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour la silice mésoporeuse ordonnée SBA-16 avant et après greffage avec NC_1	96
Figure III.10. Isothermes de physisorption d'azote obtenues pour les échantillons SBA-16 et SBA-16- NC_1	98
Figure III.11. Spectres infrarouges des échantillons SBA-16 et SBA-16- NC_1	98
Figure III.12. Diffractogramme des rayons X obtenu pour l'échantillon CMK-3	99
Figure III.13. Isotherme de physisorption d'azote obtenu pour l'échantillon CMK-3	100
Figure III.14. Diffractogramme des rayons X obtenu pour l'échantillon FDU-16.....	100
Figure III.15. Isotherme de physisorption d'azote obtenu pour l'échantillon FDU-16.....	101
Figure III.16. Effet du pH sur l'adsorption de U(VI) sur les matériaux carbonés FDU-16 et CMK-3	102
Figure III.17. Effets du temps de contact sur l'adsorption de U(VI) sur les carbones mésoporeux FDU-16 et CMK-3	103
Figure III.18. Effet du pH sur l'adsorption de U(VI) dans le cas des matériaux SBA-15 et SBA-15- N_2C_1	105
Figure III.19. Cinétique d'adsorption de U(VI) sur l'échantillon SBA-15 greffé et non greffé	106
Figure III.20. Cinétique d'adsorption de U(VI) sur les échantillons KIT-6- N_2C_1 et SBA-16- NC_1	108
Figure III.21. Représentation schématique de l'organisation de la structure de KIT-6 et SBA-16.....	108
Figure III.22. Isothermes d'adsorption de U(VI) pour les échantillons SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés	111
Figure III.23. Capacités d'adsorption de U(VI) pour les échantillons SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés en fonction de la densité de fonctions $-NH_2$ de surface	112
Figure III.24. K_d en fonction de la concentration initiale (C_i) en U(VI) pour les échantillons SBA-15 et SBA-15 fonctionnalisés et K_n en fonction de la concentration initiale (C_i) en U(VI) pour les échantillons SBA-15 fonctionnalisés	113
Figure III.25. Distributions des espèces aqueuses de l'uranyle en fonction du pH (de 3 à 9) à deux concentrations de U(VI) et à température fixe ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$)	115
Figure III.26. Mobilités électrophorétiques des échantillons SBA-15 et SBA-15 amino greffés en fonction du pH.....	116
Figure III.27. Spectres ATR FT-IR de SBA-15- N_2C_1 en contact avec des solutions chargées en U(VI).....	118

Figure III.28. Spectres Raman du matériau SBA-15-N ₂ C ₁ avant adsorption et après adsorption	120
Figure III.29. Images MET de U(VI) adsorbé sur le matériau SBA-15-N ₂ C ₁	122
Figure III.30. Capacité d'adsorption de SBA-15-N ₂ C ₁ à pH = 6 en fonction du nombre de cycle adsorption/désorption réalisé	123
Figure III.31. Spectres XPS des régions U 4f et N 1s de l'échantillon SBA-15-N ₂ C ₁ avant adsorption, après adsorption (premier cycle), et après un cycle adsorption-désorption de U(VI)	124
Figure IV.1. Isothermes de physisorption d'azote obtenues pour les échantillons SBA-15-N ₂ C ₁ et Si-rod-N ₂ C ₁	130
Figure IV.2. Analyses thermogravimétriques réalisées sur les échantillons SBA-15-N ₂ C ₁ et Si-rod-N ₂ C ₁ entre 25 et 900 °C	131
Figure IV.3. Colonnes utilisées pour l'adsorption de U(VI) en conditions dynamiques, avant adsorption pour SBA-15-N ₂ C ₁ , AR6200 et Si-rod-N ₂ C ₁ non broyé (non grinded)	132
Figure IV.4. Courbes de percées obtenues de l'adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane à pH = 6 sur les différents adsorbants en condition dynamique en fonction du volume élué et en fonction du rapport de la masse en uranium engagée sur la masse d'adsorbant.	134
Figure IV.5. Courbes de percées obtenues de l'adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane à pH = 6, sur SBA-15-N ₂ C ₁ et Si-rod-N ₂ C ₁ broyé (grinded) en condition dynamique normalisées en fonction de la masse d'uranium engagée, la masse d'adsorbant et la teneur de fonctions -NH ₂ greffées.	136
Figure IV.6. Spéciation de U(VI) dans l'eau de Bellezane.....	137
Figure IV.7. Spectres XPS obtenus dans les régions U 4f et N 1s de l'échantillon SBA-15-N ₂ C ₁ avant adsorption et après adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane en conditions dynamiques à pH = 6	138
Figure IV.8. Evolution de la concentration des cations et des anions pendant l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N ₂ C ₁ en condition dynamique à partir de l'eau de Bellezane à pH = 6	139
Figure IV.9. Evolution de la concentration des cations et des anions pendant l'adsorption de U(VI) sur Si-rod-N ₂ C ₁ non broyé (non grinded) en condition dynamique à partir de l'eau de Bellezane réalisée à pH = 6	141
Figure IV.10. Comparaison des courbes de percées de l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N ₂ C ₁ à partir des solutions reconstituées A (calcique et sulfatée) et B (carbonatée et sodique) avec celle obtenue pour l'eau de Bellezane (qui à l'équilibre avec le CO ₂ atmosphérique).....	142
Figure IV.11. Evolution de la concentration des cations et des anions principaux pendant l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N ₂ C ₁ en condition dynamique à partir de la solution A (eau calcique sulfatée)	144
Figure IV.12. Spéciations de U(VI) calculées pour des systèmes dont les compositions correspondent à la Solution A (eau calcique sulfatée en équilibre avec le CO ₂ atmosphérique) ; la Solution B (eau carbonatée et sodique en équilibre avec le CO ₂ atmosphérique) et une solution avec U(VI) = 350 ppb à l'équilibre avec le CO ₂ atmosphérique	146
Figure IV.13. Schéma de l'adsorption de U(VI) et des carbonates dissous sur la surface d'une silice mésoporeuse amino greffée en conditions dynamiques, en fonction du volume élué	147
Figure IV.14. Courbe de désorption en conditions dynamiques réalisée sur SBA-15-N ₂ C ₁ après adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane	149

Figure IV.15. Spectres XPS obtenus dans les régions U 4f et N 1s de l'échantillon SBA-15-N ₂ C ₁ après mise en contact avec l'eau de Bellezane en conditions dynamiques après adsorption de U(VI) et après désorption de U(VI)	150
Figure V.1. Diffractogrammes des rayons X à grands angles de l'échantillon MgO C et MgO Ca	156
Figure V.2. Diffractogrammes de rayons X des échantillons SBA-15, CMK-3 et MgO R enregistrés aux bas angles et diffractogramme de rayons X de l'échantillons MgO R enregistré aux larges angles.....	157
Figure V.3. Résultats issus de la physisorption d'azote obtenus pour les échantillons MgO R, MgO Ca et MgO C : Isothermes d'adsorption des échantillons MgO R, MgO Ca et MgO C, et distribution de la taille des pores des échantillons MgO R et MgO Ca	158
Figure V.4. Evolutions des capacités d'adsorption de U(VI) en fonction du pH obtenues en mode « batch », pour les matériaux MgO C, MgO R et MgO Ca	160
Figure V.5. Evolutions des taux de dissolution massiques des matériaux MgO C, MgO R et MgO Ca mesurés lors de l'adsorption de U(VI) en fonction du pH en mode « batch ».....	161
Figure V.6. Evolution de la capacité d'adsorption vis-à-vis de U(VI) et du pH en fonction du temps pour l'échantillon MgO C	162
Figure V.7. Cinétique de dissolution de MgO C dans une solution de nitrate d'uranyle et dans l'eau ultra pure	163
Figure V.8. Diffractogramme des rayons X enregistré aux grands angles de l'échantillon MgO C après adsorption de U(VI)	165
Figure V.9. Images obtenues par STEM (Scanning Transmission Electronic Microscopy) après adsorption de U(VI) sur MgO C	166
Figure V.10. Images MET issues de l'observation de MgO C après adsorption de U(VI) : A) fort grossissement, B) image filtrée et transformée de Fourier	167
Figure V.11. Cinétique d'adsorption de U(VI) sur MgO C en présence initiale de magnésium dissous, et cinétique de dissolution de MgO C	168
Figure V.12. Adsorption de U(VI) sur MgF _x (OH) _{2-x} (avec x égal à 0, 0,5, 1, 1,5 et 2)	171

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés de différents oxydes d'aluminium utilisés pour l'adsorption de U(VI)	44
Tableau I.2. Propriétés d'adsorption de U(VI) sur différentes zéolithes à température ambiante	46
Tableau I.3. Propriétés d'adsorption de U(VI) sur des zéolithes modifiées	47
Tableau I.4. Propriétés de différentes argiles utilisées pour l'adsorption de U(VI)	50
Tableau I.5. Propriétés de différentes silices mésoporeuses ordonnées utilisées pour l'adsorption de U(VI)	54
Tableau I.6. Propriétés de différentes silices mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées utilisées pour l'adsorption de U(VI)	55
Tableau I.7. Propriétés de différents oxydes/hydroxydes de magnésium utilisés pour l'adsorption de U(VI)	57
Tableau I.8. Propriétés de charbons actifs pour l'adsorption de l'ion uranyle	61
Tableau I.9. Différents carbones mésoporeux fonctionnalisés ou non utilisés dans l'adsorption de U(VI)	63
Tableau I.10. Propriétés de différents biopolymères utilisés pour l'adsorption de U(VI)	65
Tableau II.1. Compositions chimiques de l'eau de Bellezane	71
Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques des solutions reconstituées (pH = 6)	72
Tableau III.1. Propriétés structurales et texturales des matériaux SBA-15 et SBA-15 amino fonctionnalisés	90
Tableau III.2. Propriétés structurales et texturales des échantillons KIT-6 et KIT-6-N ₂ C ₁	94
Tableau III.3. Propriétés structurales et texturales des échantillons SBA-16 et SBA-16-NC ₁	97
Tableau III.4. Propriétés structurales et texturales de CMK-3	100
Tableau III.5. Propriétés structurales et texturales de FDU-16	101
Tableau III.6. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre calculés pour FDU-16 et CMK-3 obtenus à pH = 6	103
Tableau III.7. Comparaison des capacités d'adsorption obtenues pour FDU-16 et CMK-3-Comparaison avec des données de la littérature pour CMK-3	104
Tableau III.8. Paramètres cinétiques obtenus pour les échantillons SBA-15 greffés et non greffés	106
Tableau III.9. Comparaison de la capacité d'adsorption obtenue pour SBA-15-N ₂ C ₁ avec celles de la littérature	107
Tableau III.10. Paramètres cinétiques obtenus pour les échantillons KIT-6-N ₂ C ₁ et SBA-16-NC ₁	109
Tableau III.11. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre obtenus pour les échantillons KIT-6-N ₂ C ₁ et SBA-16-NC ₁ et comparaison des capacités d'adsorption obtenues avec celles reportées dans la littérature	109
Tableau III.12. Tableau de comparaison des capacités d'adsorptions obtenues pour les différents matériaux étudiés. Conditions : ratio m/V de 0,1 g·L ⁻¹ , concentration initiale de U = 100 mg·L ⁻¹ (sauf pour FDU-16 et CMK-3, [U] _{ini} = 50 mg·L ⁻¹), T = 20 °C, pH = 6	110
Tableau III.13. Paramètres d'affinement selon le modèle de Langmuir pour les échantillons SBA-15 et SBA-15 amino fonctionnalisés	112
Tableau III.14. IS (Indices de Saturation) les plus élevées, calculées à pH = 6 pour les phases liées à U(VI)	115
Tableau III.15. Estimation du nombre de complexes liés à U(VI) adsorbé à l'équilibre sur les fonctions greffées	117

Tableau IV.1. Propriétés texturales des matériaux SBA-15-N ₂ C ₁ et Si-rod-N ₂ C ₁	131
Tableau IV.2. Conditions expérimentales et données issues de l'adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane en condition dynamique	132
Tableau IV.3. Paramètres expérimentaux issues de la modélisation des courbes de percées de l'adsorption de U(VI) sur différents matériaux à partir de l'eau de Bellezane en condition dynamique	135
Tableau IV.4. Données issues de l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N ₂ C ₁ à partir des solutions reconstituées A (eau calcaïque et sulfatée) et B (eau carbonatée et sodique) en condition dynamique	143
Tableau V.1. Propriétés structurales et texturales des matériaux MgO R, MgO C, MgO Ca et SBA-15.....	158
Tableau V.2. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre calculés pour MgO C obtenus à pH = 4, [U(VI)] _{ini} = 50 mg.L ⁻¹	163
Tableau V.3. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre calculés pour l'adsorption de U(VI) sur MgO C en présence de Mg initial dissous. pH = 4, [U(VI)] _{ini} = 50 mg.L ⁻¹ , [Mg ²⁺] _{ini} = 30 mg.L ⁻¹	169
Tableau V.4. Surfaces spécifiques des échantillons de type F _x (OH) _{2-x} (avec 0 ≤ x ≤ 2) utilisés comme adsorbants de U(VI)	170

Liste des abréviations

a : paramètre de maille « a »
AR : résine anionique
ATR : réflectance totale atténuée
BET : Brunauer-Emmett-Teller
BJH : Barrett-Joyner-Halenda
CA : charbon actif
C₀/C_i : Concentration initiale
C_e : concentration à l'équilibre
CEA: Commissariat à l'Energie Atomique
CMK: Carbon Material of Korea
CMPEI : Carboxymethylated polyethyleneimine
COGEMA: COmpagnie GENérale des MATières nucléaire
DCE: Directive Cadre Européenne
D_p : diamètre moyen des pores
DRX : diffraction des rayons X
EXAFS : spectrométrie d'absorption des rayons X (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)
E (%) : taux d'abattement en pourcentage
FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HTC: Hydrothermal Carbon
ICP-OES : Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
K_d : Coefficient de distribution
KIT:
MCM : Mobile Composition of Matter
MET : Microscopie électronique à transmission
MgO/Mg(OH)₂: oxide de magnesium/hydroxide de magnésium
N₂C₁ : 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane
NC₁ : 3-Aminopropyltrimethoxysilane
NC₂ : -aminopropyltriethoxysilane
-NH₂ : Fonction amine
PCN : Point de Charge Nul
P : pression
pH : potentiel hydrogène
Ratio m/V : ration solide/solution
SBA: Santa Barbara Amorphous
S_{BET} : surface spécifique calculée via la méthode BET
STEM ; microscope électronique à balayage par transmission
TAC : Titre Alcalimétrique Complet
TEOS : tétraéthylorthosilicate
TOA: trioctylamine
U(VI) : Uranium (VI)
V_p : volume poreux
XPS : spectroscopie de photoélectrons X
w : épaisseur des parois

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

En France, l'exploitation industrielle de l'uranium a débuté dès la fin de seconde guerre mondiale et s'est achevée en 2001 avec la fermeture de la mine d'uranium de Jouac, située dans le nord de la Haute-Vienne, en France¹. Durant cette période, de nombreuses sociétés privées et publiques, avec notamment le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) créée en 1945 puis la COGEMA (COmpagnie GEnérale des MATières nucléaires, devenue AREVA NC en 2006) fondée en 1973 participent à la prospection et l'exploitation de l'uranium en France. De ce fait, une totalité de 250 sites sont recensés en France sur 27 départements qui sont principalement localisés autour du Massif Central, en Vendée, en Bretagne et en Alsace. Aujourd'hui, la quasi-totalité de ces sites sont sous la responsabilité d'AREVA. Ces sites pouvaient être destinés à l'exploration, l'extraction, au traitement de minerais ou encore le stockage de résidus de traitement. Avec une teneur moyenne au niveau des gisements d'environ 1 g d'uranium par kg de minerai, 52 millions de tonnes de minerais ont été extraits pour 76 000 tonnes d'uranium produits.

L'exploitation de ces minerais a également nécessité l'extraction d'environ 166 millions de tonnes de stériles, des roches ayant une teneur d'uranium trop faible pour l'exploitation industrielle ou nulle, et également la production de résidus de traitement du minerai. Ces stériles sont généralement plus riches en uranium que la moyenne des roches compte tenu de leur proximité à la zone contenant le minerai. Parmi les stériles, on distingue les « stériles francs » qui sont des roches ordinaires entourant le minerai et qui ont une teneur en uranium pouvant aller de quelques ppm à quelques grammes par tonne, et les « stériles de sélectivité » qui ont une teneur en uranium supérieure aux stériles francs (jusqu'à quelques centaines de ppm), mais inférieure au « seuil de coupure », qui est la teneur minimale en uranium pour être exploitable. Les 166 millions de tonnes de stériles représentent des volumes massifs. De ce fait, contrairement aux résidus de traitement qui ont été tous stockés dans des sites appropriés, les stériles ont été principalement laissés sur les sites d'extraction d'où ils proviennent. Ces stériles ont été placés en tas (verses ou talus) ou utilisés dans des travaux de réaménagement. Du fait de la présence d'uranium et de ses descendants radioactifs, les stériles peuvent avoir une activité allant de quelques dizaines à plusieurs milliers de Bq/kg (un être humain de 70 kg ayant une activité de 8000 Bq, soit une centaine de Bq/g). Depuis la fermeture des mines d'uranium en France, des travaux de réaménagement pour réduire l'impact radiologique et paysager de ces terrains ont été effectués. Le réaménagement des sites comprenait des travaux tels que la condamnation des accès et des puits, l'immersion des galeries ou encore le démantèlement des installations. Les anciennes mines font l'objet aujourd'hui d'une surveillance environnementale.

Malgré ces travaux, certaines anciennes mines d'uranium peuvent encore constituer une source d'exposition à la radioactivité². Une des principales sources de radioactivité est constituée par les stériles miniers. Elle peut être due à des phénomènes de dissolution ou encore d'oxydation de minéraux, qui constituent les stériles. Ces phénomènes qui affectent naturellement les roches est accru pour les stériles compte tenu à la fois de leur exposition en surface aux eaux météoritiques et des traitements qu'ils ont subis (broyage notamment) augmentant la surface de contact de l'eau sur ces roches. Pour autant des études en cours visant à caractériser la réactivité des stériles miniers indiquent une faible migration de l'uranium^{3,4}. Les eaux qui traversent les anciennes galeries contribuent également à cette

source. Ces phénomènes contribuent à modifier la chimie de ces eaux d'exhaure (eaux de surface et souterraines issues d'une mine). De ce fait, ces eaux peuvent présenter un pH plus acide, avoir des teneurs plus importantes en fer, aluminium, calcium, sulfate, magnésium et des concentrations en uranium et en radium plus importantes que les eaux de surface et être une source de contamination pour l'environnement. De ce fait, des stations de traitement des eaux ont été mises en place pour diminuer ces teneurs pour qu'elles soient conformes aux normes avant leur rejet dans l'environnement.

Ces rejets sont encadrés par des législations nationales, la plus récente étant la loi n°2006-739 du 28 juin 2006 du programme relatif à la gestion durable des matières et déchets radioactifs et notamment par le décret n°2008-357 du 16 avril 2008 qui fixe les prescriptions relatives au Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs^{5,6}. Ces derniers définissent des limites de rejet de ces eaux par rapport à l'uranium et le radium. Dans le cas de l'uranium, l'IRSN utilise la valeur de $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ qui a été définie dans le décret 66-450 en 2002, comme limite de rejet autorisée⁷. Cependant, les limites de rejets en uranium et en radium sont souvent propres à chaque site, et sont définis par des arrêtés préfectoraux. Ces derniers peuvent également définir les seuils concernant le pH ou d'autres éléments tels que le fer, l'aluminium, Les traitements mis en place peuvent être répartis en deux types : les traitements passifs qui ne nécessitent pas/peu de réactifs chimiques et d'énergie, et les traitements actifs qui en demandent un apport constant. Parmi les traitements passifs, le drainage calcaire est un exemple utilisé pour traiter les eaux acides et les rendre neutre par dissolution de CaCO_3 . Un exemple de traitement actif utilisé pour traiter l'uranium des eaux d'exhaure est l'utilisation de coagulants tels que le sulfate d'aluminium permettant de former des hydroxydes métalliques qui adsorbent l'uranium aqueux et contribuent à la diminution de la concentration en uranium.

Pour le site de traitement des eaux d'exhaure de Bellezane (Limousin), les arrêtés préfectoraux du site ont fixés la concentration maximale de rejet en uranium à 1 mg.L^{-1} (arrêté préfectoral du 31 août 2006). Aujourd'hui, les traitements appliqués sur les eaux d'exhaure permettent de diminuer la concentration en uranium à environ $300 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Cependant, une évolution de la réglementation environnementale, et notamment la déclinaison de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE, 2000) peut amener à revoir la définition de nouvelles normes et valeurs de référence, qui s'appliqueront non plus au niveau des rejets mais au niveau des écosystèmes récepteurs. Même si ces nouvelles normes et valeurs de référence ne sont pas à ce jour arrêtées, les concentrations en uranium dans le milieu récepteur seraient bien plus faibles que les concentrations aujourd'hui mesurées au rejet. Cette baisse probable de la limite de rejet impose une révision des méthodes de traitement des eaux pour anticiper les teneurs des rejets par rapport à une future évolution de la réglementation.

Cette étude entre dans le cadre de développer des matériaux de grande surface spécifique capables d'adsorber l'uranium aqueux dans la perspective de réglementation plus contraignante en termes de limites de rejets tout en évaluant la possibilité de valoriser l'uranium capté. La finalité de l'étude sera de (i) déterminer les capacités d'adsorption vis-à-vis de l'uranium aqueux de différents matériaux prometteurs afin de déterminer leur viabilité dans un premier temps dans un modèle type « laboratoire », avec des solutions « modèles », puis de les appliquer dans un modèle plus « réaliste » en travaillant sur une eau « réelle » et notamment de l'eau issue du site de Bellezane, (ii) comprendre les mécanismes d'adsorption observés. L'étude se focalisera sur deux grandes classes de matériaux

adsorbants à savoir les silices mésostructurées (fonctionnalisées et non fonctionnalisées) et les matériaux inorganiques non siliciques (oxyde de magnésium).

Le manuscrit présentera un état de l'art sur l'uranium, la spéciation aqueuse de l'uranium, le phénomène d'adsorption en milieux aqueux et également une présentation des matériaux poreux les plus étudiés dans l'adsorption de l'uranium aqueux.

Une partie intitulée matériels et méthodes fera l'inventaire des réactifs, des manipulations et des procédés utilisés pour réaliser cette étude.

La première partie de l'étude se focalisera sur l'adsorption de l'uranium aqueux sur des silices mésoporeuses ordonnées de type SBA-15, SBA-16 et KIT-6, pures et fonctionnalisées avec plusieurs types de groupements aminopropyles et des carbones mésoporeux, qui suscitent un fort enthousiasme de la part de la littérature dans ce domaine d'application, de type CMK-3 et FDU-16, en condition « batch ». L'impact de différents paramètres ont été expérimentés tels que le pH initial, le temps de contact, la concentration initiale en uranium, la méthode de fonctionnalisation et la teneur de groupements fonctionnels présents sur chaque échantillon afin de pouvoir en déterminer le pH optimal d'adsorption, la cinétique et les isothermes d'adsorption. En parallèle de ces tests, d'autres mesures ont été effectuées pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption sur ces matériaux. Parmi ces tests : des études de spéciation de l'uranium aqueux ont été menées afin de déterminer sous quelle forme est présent l'uranium lorsque celui-ci est adsorbé sur ces matériaux, ainsi que des mesures de mobilités électrophorétiques des particules en fonction du pH pour connaître la charge globale en solution des particules utilisées et de la spectroscopie ATR *in situ* qui offre un suivi de l'adsorption. La localisation de l'uranium adsorbé a également été possible grâce à l'observation du matériau après adsorption de l'uranium. Des tests pour mesurer la régénération du matériau et son réutilisation ont été réalisés afin de mesurer sa faisabilité et également son efficacité après plusieurs cycles d'adsorption-désorption. Enfin une étude XPS a été réalisée sur le solide après adsorption de l'uranium, pour confirmer la forme de celui-ci, et après désorption pour vérifier l'état des fonctions $-NH_2$ greffées pour les silices greffées.

La seconde partie de l'étude consiste à expérimenter la SBA-15 fonctionnalisée testée dans la première partie en la testant cette fois-ci dans des conditions dynamiques et en présence d'eaux de compositions différentes afin de mesurer la viabilité du matériau dans des conditions plus réalistes. La SBA-15 fonctionnalisée est également comparée au cours de cette étude à d'autres matériaux notamment une résine échangeuse d'ions industrielle et une silice industrielle fonctionnalisée. Le choix de la résine échangeuse d'ions permet une comparaison possible de la SBA-15 fonctionnalisée avec un matériau utilisé industriellement dans le processus d'extraction de U(VI), alors que la silice industrielle fonctionnalisée permet d'explorer une application du matériau à une échelle industrielle. Les solutions utilisées dans cette partie diffèrent grandement de celles utilisées dans la précédente dues aux concentrations bien plus faibles en uranium aqueux (de l'ordre de quelques centaines de $\mu g.L^{-1}$), par l'utilisation d'une eau d'exhaure issue du site de Bellezane et également de solutions reconstituées. Ces solutions contiennent de nombreux anions et cations supplémentaires dont certains sont potentiellement compétiteurs (notamment Ca^{2+} et HCO_3^-). L'étude de l'effet des ions compétiteurs lors de l'adsorption de l'uranium aqueux est traitée au cours de cette partie. Des tests de régénération du matériau après adsorption de l'uranium à partir de l'eau de Bellezane sont également effectués.

Une troisième partie consistera à étudier un matériau qui n'a été que récemment utilisé dans le cadre de l'adsorption aqueuse de l'uranium : l'oxyde de magnésium. Comme

dans la première partie, plusieurs tests seront effectués pour mesurer la fiabilité du matériau à travers de l'étude de l'impact de différents paramètres tels que le pH, le temps de contact et la concentration initiale. Plusieurs tests ont également été réalisés afin de tenter d'identifier la phase liée à l'uranium adsorbée sur le matériau.

Enfin, une conclusion générale sera exposée accompagnée de propositions d'axes de recherche qui pourraient compléter cette étude.

**Chapitre I : Etat de l'art sur l'adsorption de l'uranium aqueux sur
des solides poreux**

Chapitre I : Etat de l'art sur l'adsorption de l'uranium aqueux sur des solides poreux

I.1) L'uranium

L'uranium est un métal de numéro atomique $Z = 92$, de densité $19,05 \text{ g cm}^{-3}$ naturellement présent dans les roches, les sols et l'eau. L'uranium fait partie des actinides, possède 26 isotopes, de nombre de masse variant de 217 à 242, qui sont émetteurs alpha. La configuration électronique de l'uranium s'écrit $[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$. L'uranium naturel est composé principalement de trois isotopes : ^{238}U (99.27%), ^{235}U (0.72%) et ^{234}U (0.01%)⁸. La concentration moyenne en uranium naturel dans le sol est estimée à environ 3 ppm (2 pCi g^{-1} ; 2.8 mg kg^{-1} ; 0.07 Bq g^{-1}) alors qu'elle s'élève à environ $3,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dans les océans constituant ainsi le plus grand réservoir en uranium dissous du globe. La présence d'uranium dissous dans les eaux naturelles provient de la dissolution des minéraux uranifères⁹ et par érosion des roches. Ce processus résulte d'un phénomène naturel d'oxydation^{10,11}, permettant de mobiliser l'uranium IV insoluble des roches, l'oxyder en uranium VI, qui est plus soluble, et le libérer dans les eaux. L'uranium est un élément utilisé couramment à des fins civiles, industrielles et militaires, telles que la production d'énergie ou d'armes nucléaires. L'exploitation de l'uranium liées aux activités minières, à l'enrichissement ou à la production d'énergie conduit à la production de déchets à risque qui peuvent être dans certains cas être retraités ou stockés.

Les formes insolubles et les espèces aqueuses de l'uranium présentent une grande toxicité à la fois chimique et radiologique qui selon le mode d'exposition, peut entraîner des dommages de différentes natures au corps humain. L'exposition peut être de nature externe via l'exposition à des rayonnements ionisants à partir d'une source externe à l'organisme, ou de nature interne par une source qui provient de l'intérieur de l'organisme. L'introduction d'uranium dans l'organisme peut se faire de différentes manières dont l'ingestion d'eau. Typiquement, une consommation quotidienne d'une eau de à une concentration de $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ en uranium pendant un an résulte en une dose efficace reçue par l'organisme d'environ $1 \text{ } \mu\text{Sv}$ sur l'année, les normes d'exposition pour le public fixé à $1000 \text{ } \mu\text{Sv.an}^{-1}$ selon le Code de la santé (une mammographie de 4 clichés équivaut à une dose de $400 \text{ } \mu\text{Sv}$). La toxicité radiologique de l'uranium est liée à la fois à la composition isotopique du composé et à son activité. A forte concentration, les rayonnements ionisants émis par l'uranium peuvent provoquer des lésions de l'ADN à l'origine de cancers¹²⁻¹⁴. De ce fait, une réglementation a été établie dans plusieurs pays concernant la concentration en uranium dans l'eau potable et notamment dans les régions dont le sol est naturellement riche en uranium ou ayant des activités minières et industrielles vis-à-vis de l'uranium¹⁵. De plus, une réglementation a été définie par l'Organisation Mondiale de la Santé en établissant une concentration maximale autorisée dans l'eau potable à $30 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'uranium.

Dans les eaux de surface, l'uranium peut se retrouver sous 3 états d'oxydation : IV, V et VI. Dans les eaux anoxiques, les espèces U^{4+} sont présentes (milieu réducteur, $-0,6 < Eh < 0,3$), et leur faible solubilité conduit à leur précipitation sous la forme de UO_2 ¹⁶. La faible solubilité de l'U(IV) entraîne sa précipitation sous forme d' $UO_2(s)$ alors que les ions UO_2^{2+} (ion uranyle) forment des complexes solubles. En conditions oxydantes, l'ion uranyle forme de nombreux complexes solubles en solution aqueuse avec les molécules d'eau, les cations métalliques, des ligands anioniques inorganiques ou organiques. La solubilité de ces complexes les rend ainsi très mobiles en solution aqueuse. L'ion uranyle, présenté dans la figure I.1, possède une géométrie linéaire avec une la liaison chimique U-O de type covalente caractérisée par une longueur d'environ 1,77 Å et une longueur totale de l'ion de 3,6 Å¹⁷⁻¹⁹. La liaison U-O est courte entre l'atome d'uranium et chaque atome d'oxygène, empêchant ainsi la formation d'une liaison U-O supplémentaire de même type. La distribution des électrons entre l'atome d'uranium et les deux atomes d'oxygène confère à l'uranium une charge effective de +3,3 répartie sur le plan équatorial de la molécule²⁰. C'est dans ce plan que s'établissent les liaisons de complexation de l'ion UO_2^{2+} avec des ligands organiques ou inorganiques.

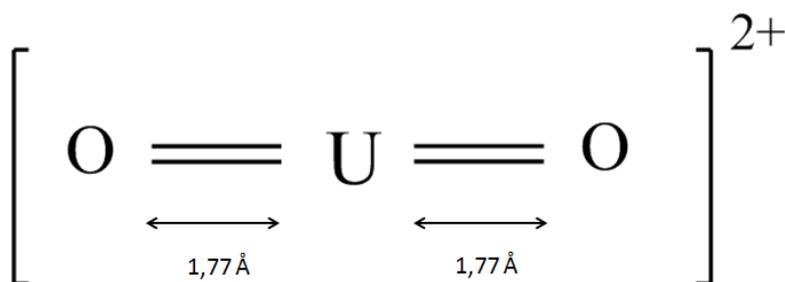


Figure I.1. Modèle de l'ion UO_2^{2+} .

L'ion uranyle, comme tous les cations de la famille des actinides se comportent comme des acides de Lewis « durs » (hard acid) dans la classification de Pearson et forment un grand nombre de complexes très stables en solution aqueuse avec les espèces donneuses d'électrons^{21, 22}. Généralement, la force relative des complexes formés avec l'uranium en fonction des ligands décroît selon l'ordre suivant : $CO_3^{2-} > OH^- > F^-$, $HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$, NO_3^- . En l'absence d'agents complexant (ions ou molécules neutres), l'ion uranyle s'hydrolyse rapidement en solution aqueuse aux pH supérieurs à 3 (i.e., $UO_2(OH)^+$, $UO_2(OH)_{2aq...}$). La nature des complexes formés, mono ou polynucléaires, dépend principalement du pH, de la force ionique et de la concentration totale en U. La présence d'ions métalliques ou d'espèces portant des ligands donneurs complique fortement la spéciation de l'uranium en solution aqueuse car leur complexation avec l'ion uranyle entre en compétition avec le phénomène d'hydrolyse. La complexation de l'ion uranyle par 4 ou 6 ligands entraîne toujours la diminution de la longueur des liaisons U-O^{23,24}.

I.2) Spéciation aqueuse de l'uranium

La spéciation de l'uranium en solution aqueuse est un phénomène complexe donnant lieu à la formation de nombreux complexes chargés ou neutres en fonction du pH, de la force ionique, de la concentration en U total, des espèces chimiques en solution²⁵⁻²⁹. La connaissance de la spéciation de l'uranium en milieu aqueux est nécessaire pour l'étude de l'élimination de l'uranium par adsorption en phase aqueuse^{30,31}. En effet, la spéciation de l'uranium influence non seulement sa solubilité, mais également les propriétés d'adsorption des ions complexes liés à l'uranium VI.

Spéciation de l'uranium dans l'eau pure (sans équilibre avec du CO₂)

Des complexes uranyles hydroxylés se forment par hydrolyse, complexes dont la taille et la stœchiométrie (mono ou polynucléaire) dépendent de la concentration initiale en uranium, de la force ionique et du pH^{32,33} (Figure I.2). Les diagrammes de spéciation de l'U(VI) peuvent être découpés en plusieurs parties selon le pH:

- pH < 3 : à ces valeurs de pH, l'ion UO_2^{2+} est prédominant.
- 3 < pH < 6 : lorsque le pH augmente, l'hydrolyse de l'ion UO_2^{2+} induit la formation de complexes hydroxylés qui peuvent être mononucléaires à faible concentration en U, ou polynucléaires lorsque la concentration en U est élevée. Les complexes formés sont soit neutres soit chargés positivement. Ainsi à des concentrations en U faibles, l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(aq)}$ se forme majoritairement alors qu'à des concentrations plus élevées en U, les complexes polynucléaires formés en majorité sont $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$.
- 6 < pH < 8 : C'est dans cette fenêtre de pH qu'il va se passer deux événements. De pH 6 à pH 7, les complexes prédominants cationiques ou neutres vont atteindre leur concentration maximale. Au-delà de pH 7, ces complexes cationiques vont peu à peu disparaître au profit de la formation de complexes anioniques tels que $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^-$.
- pH > 8 : Au-delà de pH 8, les complexes anioniques sont en majorité quelle que soit la force ionique. La concentration initiale en U joue également un rôle sur la nature des complexes formés avec des complexes anioniques mononucléaires tels que $(\text{UO}_2)(\text{OH})_3^-$ à faible concentration, ou des complexes anioniques polynucléaires tels que $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$ à plus forte concentration et force ionique.

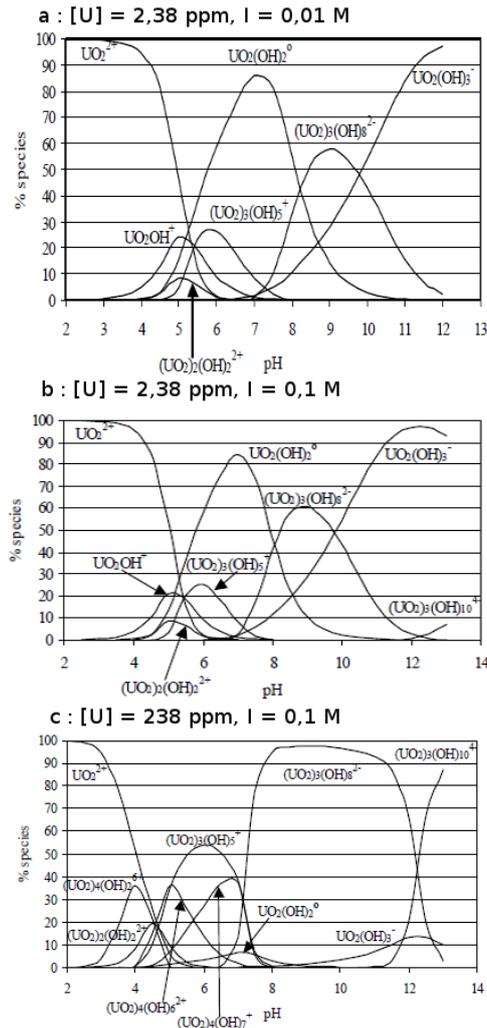


Figure I.2. Spéciations de l'uranium aqueux dans l'eau pure à différentes concentration initiale d'uranium et forces ioniques : a) $[U]_{ini} = 2,38 \text{ ppm}$, $I = 0,01 \text{ M}$, b) $[U]_{ini} = 2,38 \text{ ppm}$, $I = 0,1 \text{ M}$, c) $[U]_{ini} = 238 \text{ ppm}$, $I = 0,1 \text{ M}$.^{32,33}

Spéciation de l'uranium dans un système équilibré avec du CO_2 atmosphérique

La spéciation de l'uranium dans ce type de système est caractérisée par la présence de carbonate dissous provenant de la dissolution du CO_2 atmosphérique, qui conduit à la formation d'espèces aqueuses de l'uranium qui sont carbonatées et hydroxylées chargées négativement (Figure I.3).

- $\text{pH} < 3$: la spéciation ressemble à celle observée à l'eau pure avec une prédominance de l'ion uranyle. Le CO_2 dissous n'intervient donc pas sur la formation des complexes aqueux de l'uranium à ce pH.
- $3 < \text{pH} < 6$: tout comme dans l'eau pure, l'espèce uranyle disparaît progressivement et se forme des complexes hydroxylés mononucléaires et polynucléaire en fonction de la concentration en U. Les espèces aqueuses de l'uranium carbonatées

hydroxylées apparaissent généralement vers pH = 5 mais restent en faible proportion.

- $6 < \text{pH} < 8$: la proportion du complexe $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ devient de plus en plus importante et devient majoritaire à pH = 6,5-7, quelle que soit la concentration en U ou la force ionique du milieu. D'autres complexes anioniques liés aux carbonates se forment également tels que $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ou $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$.
- $\text{pH} > 8$: A partir de pH 8, les complexes anioniques liés aux carbonates prédominent avec le complexe $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ en majorité à partir de pH 8,5.

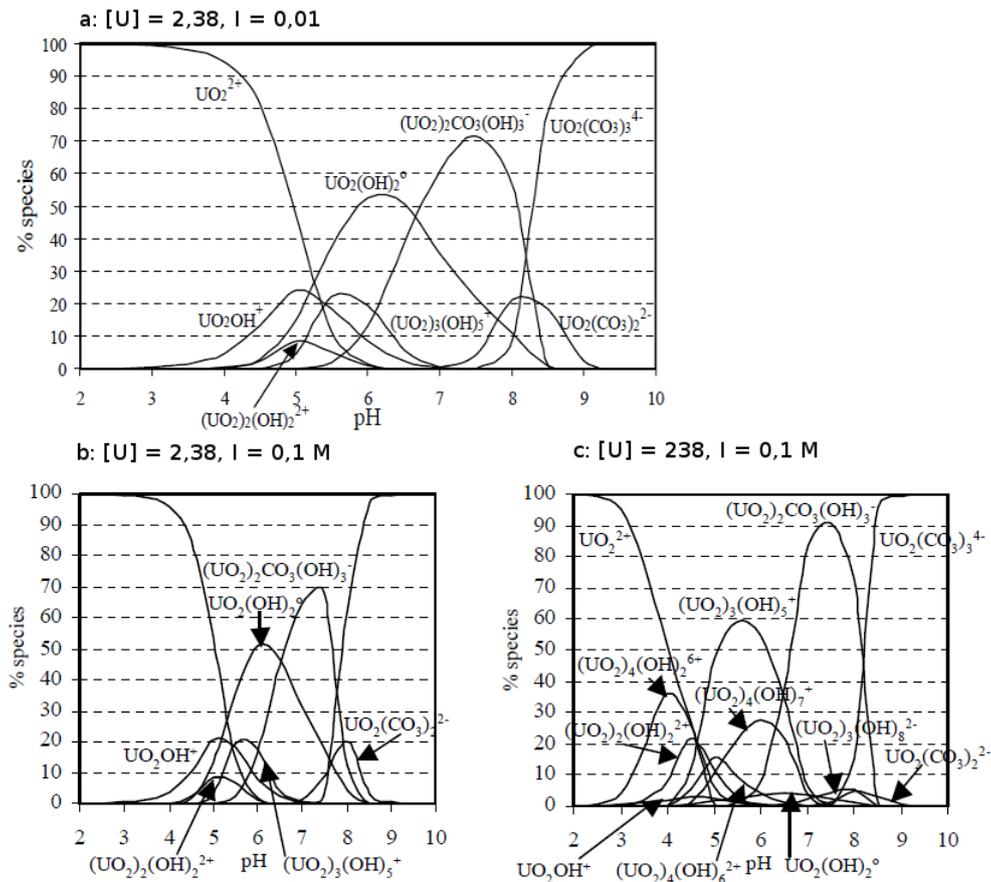


Figure I.3. Spéciation de l'uranium aqueux dans un système équilibré avec du CO_2 atmosphérique.

Spéciation de l'uranium dans un système ouvert complexe

Ce système s'apparente plus à un milieu naturel. Dans ce système, la spéciation de l'uranium en solution devient plus complexe en présence d'autres espèces organiques et/ou inorganiques et notamment les espèces ioniques (anions ou cations métalliques) car leur complexation avec l'ion uranyle entre en compétition avec l'hydrolyse de ce dernier. De plus, la concentration en carbonate est souvent supérieure que dans le système décrit précédemment du fait qu'elle est liée au contexte géologique. Par exemple, en présence d'ions fluor, calcium et sulfates, la spéciation aqueuse de l'uranium diffère fortement selon

la concentration de chaque élément jouant un rôle sur les complexes formés, leur concentration et leur charge³⁴. Les figures I.4 et I.5 montrent des exemples de diagrammes de spéciation pour des compositions d'eaux naturelles complexes (présence de sulfate dans la figure I.4 et de phosphates dans la figure I.5).

pH < 3 : En présence de sulfates, des complexes aqueux chargés positivement ou neutres liés aux sulfates se forment. Des études ont également démontré l'impact limité des sulfates sur la spéciation de l'uranium aqueux (Figure I.4). En effet, même à des concentrations importantes en sulfates et à des valeurs de pH inférieures à 6, où les complexes uranyles-sulfates sont le plus présents, ces derniers sont en minorité par rapport à l'espèce uranyle libre UO_2^{2+} ^{34,35}. Des travaux ont également confirmé ces résultats en montrant que la présence de sulfates ne diminue que légèrement l'adsorption de l'uranium aqueux sur des oxydes de titane, de thorium et de fer hydratés³⁶.

3 < pH < 6 : C'est notamment dans cette fenêtre de pH que la spéciation devient complexe et dépend fortement des espèces présentes dans le milieu. En effet, en présence d'ions phosphates, ces derniers se complexent avec les ions uranyles et affectent à la fois la spéciation de l'uranium aqueux sur une gamme de pH allant de 3 à 8 en formant des complexes neutres (UO_2HPO_4) ou chargés positivement (UO_2PO_4^+), ce qui joue également sur les propriétés d'adsorption des matériaux à des valeurs de pH inférieures à 6 (Figure I.5)^{35,37}. La présence supplémentaire de cations métalliques tels que Ca^{2+} et Na^+ peut entraîner la précipitation des complexes U-phosphates qui sont généralement solubles^{38,39}. La présence de carbonates conduit, comme en système fermé à la formation de complexes carbonatés dans cette gamme de pH qui peuvent être chargés négativement tels que $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ ou neutres tels que UO_2CO_3 . Cependant, à partir de ces complexes uranyles-carbonates, la présence supplémentaire d'ions calcium et/ou magnésium, forment à partir de pH 6 des complexes solubles dont la taille dépend de la concentration initiale en calcium et magnésium tels que $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ou $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ (Figure I.4). Ces complexes uranyle-calcium-carbonates et uranyle-magnésium-carbonates sont connus pour affecter la mobilité des espèces aqueuses de l'uranium à la surface des matériaux, comme il a été démontré dans le cas d'oxyhydroxyde ferrique hydraté et du quartz⁴⁰.

- pH > 8 : lorsque le pH continue d'augmenter, ce sont généralement les espèces liées aux carbonates qui prédominent, ou liées à la fois au calcium et aux carbonates selon la présence ou non de calcium dans le milieu.

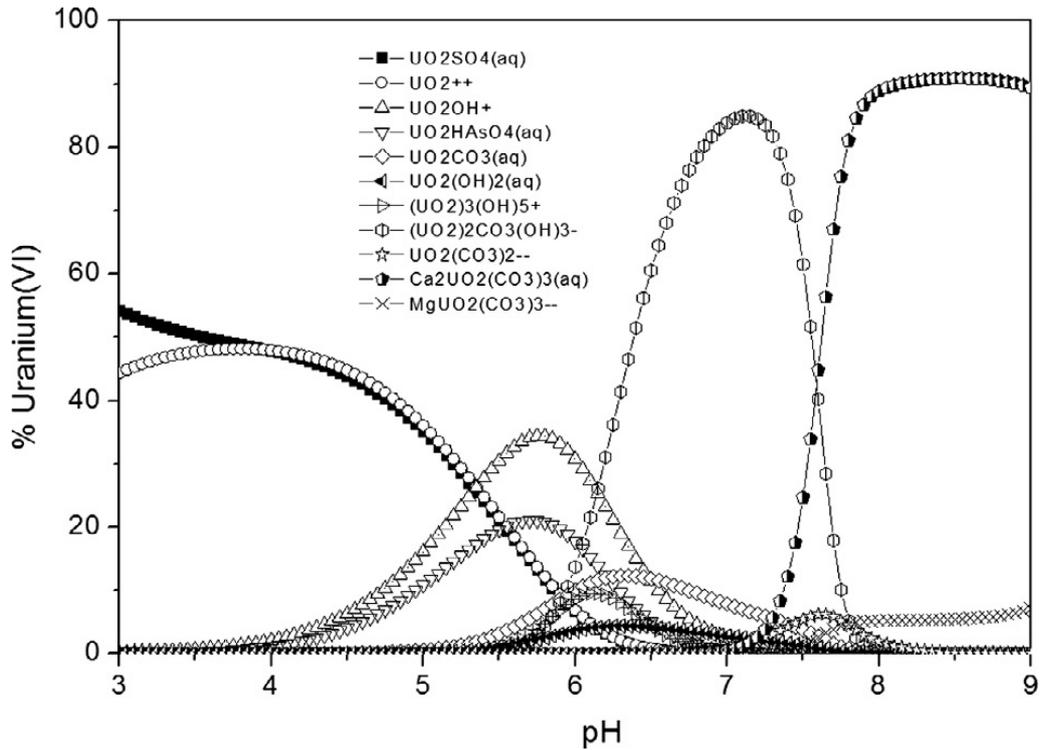


Figure I.4. Spéciation de U(VI) dans un système ouvert sulfaté (eau de mine): $[S(VI)] = 204 \text{ mg.L}^{-1}$, $P_{CO_2} = 10^{-2.3} \text{ bar}$, carbone inorganique total = $78,6 \text{ mg.L}^{-1}$, $Ca = 174 \text{ mg.L}^{-1}$, $Na = 127 \text{ mg.L}^{-1}$, $Mg = 114 \text{ mg.L}^{-1}$, $Cl = 54 \text{ mg.L}^{-1}$, $K = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $Fe = 3,8 \text{ mg.L}^{-1}$, $Mn = 2,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $U = 1,6 \text{ mg.L}^{-1}$, $As = 1,2 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH_{ini} = 7,8$ ⁴¹.

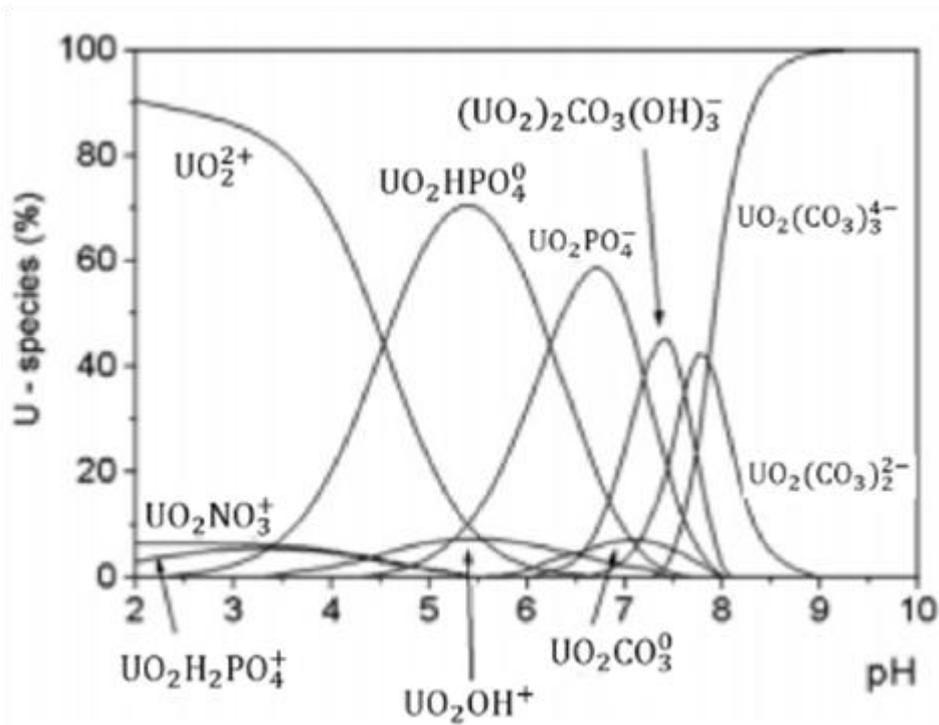


Figure I.5. Spéciation de U(VI) dans un système ouvert phosphaté : $[U(VI)] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $P_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ bar}$, $[NaNO_3] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ en présence d'ions phosphates $[PO_4^{3-}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

I.3) Principes de l'adsorption aqueuse

L'élimination des ions métalliques dans les milieux aqueux peut être effectuée via plusieurs techniques telles que la précipitation alcaline, l'échange ionique, la filtration sur membrane ou encore l'adsorption. Parmi ces méthodes, l'adsorption est un moyen à la fois efficace et économique pour le traitement des eaux composées de métaux lourds. De plus, des études ont également montré que dans de nombreux cas, l'adsorption aqueuse peut être réversible, permettant la régénération et la réutilisation du matériau adsorbant⁴². Le phénomène adsorption est décrit par le processus au cours duquel des molécules, qualifiées d'*adsorbables*, présentes dans un fluide, se fixent sur la surface d'un matériau solide, appelé *adsorbant*. Le phénomène d'adsorption va donc se traduire par une accumulation de l'adsorbable à la surface de l'adsorbant, limitant ainsi sa mobilité et son accessibilité dans la solution. Le phénomène d'adsorption peut se produire suivant deux types d'interactions, adsorbant-adsorbable, mettant en jeu différents mécanismes :

- Les interactions physiques : les forces intermoléculaires sont du type forces de van der Waals, ou encore forces dues aux interactions électrostatiques (dites Coulombiennes) ;
- Les interactions chimiques : formation de liaisons chimiques entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées.

Les capacités d'adsorption vont donc être influencées par la nature de l'interaction mise en jeu lors du phénomène d'adsorption, conditionnée par les caractéristiques chimiques du système adsorbant / adsorbable (Figure I.6).

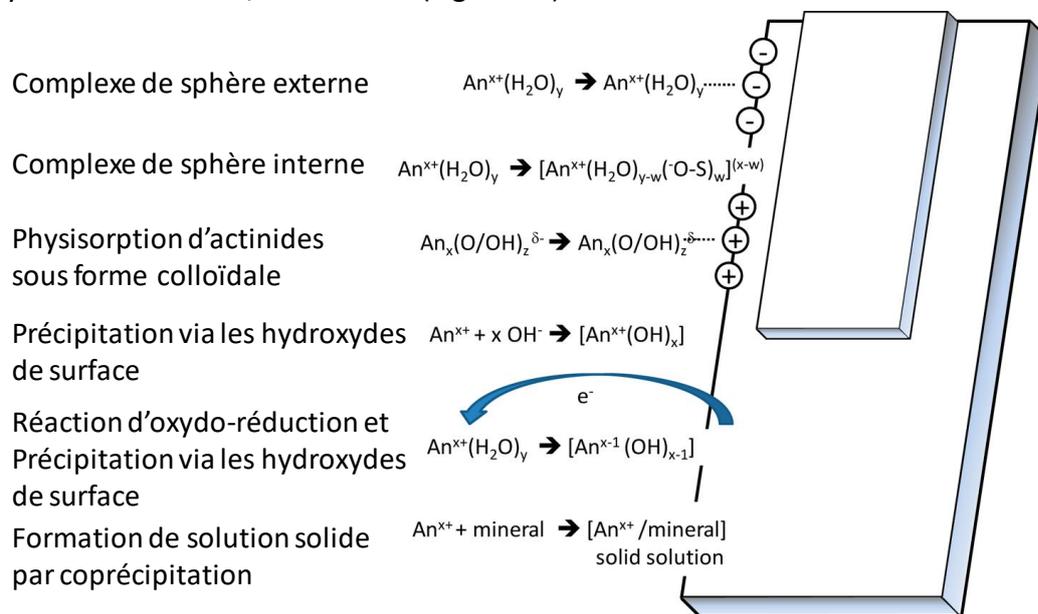


Figure I.6. Mécanismes d'interactions des actinides avec les surfaces minérales⁴³

Il existe trois types de réactions principales entre adsorbant et adsorbable qui régissent le phénomène d'adsorption de l'uranium aqueux⁴⁴⁻⁴⁸.

Complexation

La liaison de l'adsorbant à l'adsorbable par la formation d'un complexe dépend de la nature des forces d'interaction pouvant conduire à la formation de complexes dit « de sphère interne » ou « de sphère externe ». Dans le cas de la formation de complexes de sphère interne, l'espèce complexe U(VI) est liée fortement à la surface de l'adsorbant par une liaison covalente entraînant la perte d'au moins un de ses ligand de la sphère de coordination (Figure I.7). L'espèce aqueuse de l'uranium peut être liée à l'adsorbant par un atome, liaison monodentée, ou plus (bidentée, tridentée, ...). A l'opposé, dans un complexe de sphère externe, l'uranium aqueux est adsorbé à la surface via une liaison de type de van der Waals, électrostatique, hydrogène ou intermoléculaire. Ces liaisons sont formées entre un ligand de la sphère de coordination de l'espèce aqueuse de l'uranium et la surface de l'adsorbant. Due au caractère hétérogène des surfaces des matériaux, la formation de complexes de sphères internes et externes peuvent se produire simultanément.⁴⁷

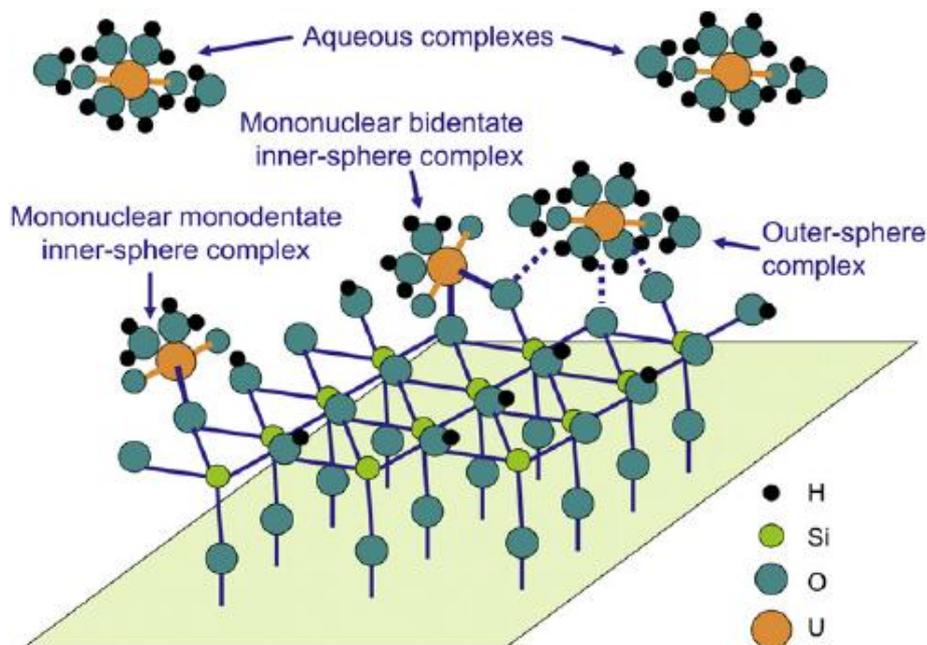


Figure I.7. Complexes de sphère interne et de sphère externe à la surface d'une silice⁴⁹.

Précipitation de surface

L'adsorption d'ions métalliques sur la surface d'un minéral est un phénomène complexe durant lequel les réactions de précipitations, qui dépendent des propriétés de surface du matériau, ont une place prépondérante résultant de la présence de sites spécifiques de surface⁴⁸. De plus, le pH et la force ionique du milieu fixent non seulement la spéciation de l'adsorbable mais aussi, agissent sur les propriétés de surface de l'adsorbant. La surface d'un oxyde peut par exemple se charger, entraînant une compensation de charge par une accumulation de contre-ions de la double couche électrique⁵⁰. Dans ce contexte, la

précipitation de surface correspond à la formation d'une phase solide, constituée de l'adsorbable à la surface de l'adsorbant. Dans le cas des espèces aqueuses de l'uranium, celles-ci peuvent précipiter à la surface d'un matériau dans des conditions spécifiques de pH (généralement pH supérieur à 6), de concentration et en présence d'autres espèces ioniques. En présence de phosphates, l'amélioration de l'adsorption de l'uranium aqueux à la surface d'un minéral tel que la goéthite ou d'un oxyde d'aluminium se fait par la précipitation d'une phase uranyl-phosphate^{51,52}(Figure I.8).

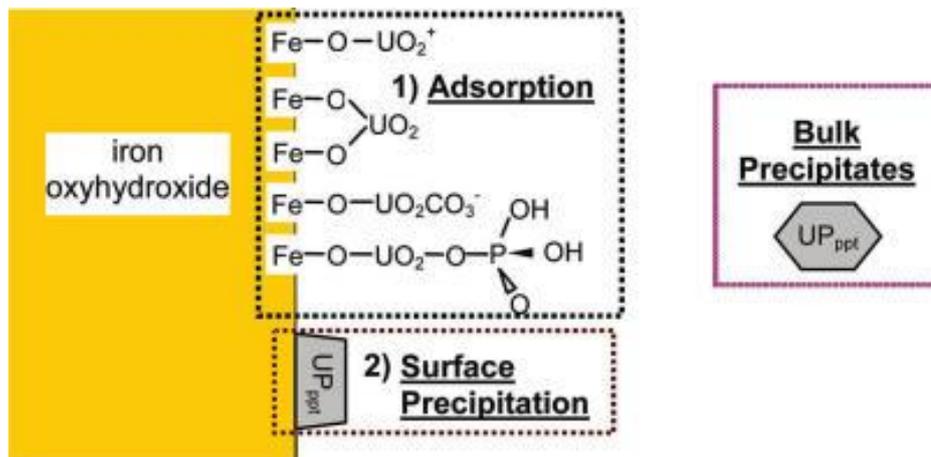


Figure I.8. Schéma de la précipitation de surface d'une phase uranyl-phosphate sur la surface d'un oxyhydroxyde de fer (III) de type goéthite⁵¹.

Réactions d'oxydation de surface

Celles-ci dépendent des conditions d'adsorption et des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbent. La capacité d'adsorption d'un adsorbent varie en fonction de la nature des interactions entre ce dernier et l'adsorbable, ainsi que des conditions du milieu⁴⁵. En conditions réductrices, des phases insolubles de l'uranium aqueux ont tendances à se former, tel que la phase uranite. Parmi les réducteurs inorganiques les plus connus se trouvent les minéraux sulfurés (pyrite, mackinawite, galène, ...) ^{53,54}, les oxydes ferreux (magnétite) ^{55,56} et les nanoparticules de fer de valence nulle ⁵⁷. En effet, dans le cadre d'une étude sur la magnétite, il a été démontré que l'U(VI) pouvait être réduit en U(IV) en présence de minéraux contenant du Fe(II), qui se forment également par réduction d'oxyhydroxyde de Fe(III). Cette réduction en U(IV) favorise également, lorsque les conditions de pH le permettent, la précipitation de phase U(IV) telles que des nanoparticules d'uranite (UO₂)_(s) ⁵⁶.

Cependant, le processus d'adsorption implique plusieurs étapes avant que l'adsorbable ne puisse entrer en interaction avec les sites actifs pour l'adsorption :

- Diffusion du fluide vers la couche limite du matériau ;
- Transfert externe à travers la couche limite. Dans ce cas, la cinétique est essentiellement conditionnée par la surface externe du matériau,

- Transfert interne à l'intérieur de la porosité. Dans le cas des matériaux poreux, la cinétique est alors conditionnée par les caractéristiques de la structure poreuse (taille de pore et volume poreux, tortuosité, etc.).

Ainsi, la surface spécifique, la distribution en taille des pores, le volume poreux du solide vont conditionner les différentes étapes du processus d'adsorption. La connaissance de l'ensemble de ces caractéristiques est donc une étape essentielle permettant la compréhension des phénomènes d'adsorption et de la cinétique, ce qui permet ensuite d'optimiser des capacités d'adsorption et concevoir des adsorbants adaptés à la molécule visée.

L'objectif de ce rapport est de présenter les études pertinentes de la littérature présentant des matériaux capables d'adsorber l'uranium en solution. Les adsorbants les plus étudiés et considérés comme les plus performants pour l'élimination de l'uranium peuvent être classés selon 4 grandes familles :

Les oxydes et oxyhydroxydes de fer

Les oxydes d'aluminium

Les oxydes mixtes

Les matériaux carbonés

I.4) Adsorption de U(VI) sur les oxyhydroxydes et oxydes de fer

Le fer étant un élément abondant sur la Terre, de nombreux matériaux riches en fer sont utilisés dans diverses applications telles qu'en catalyse et en adsorption. Des matériaux riches en fer sont notamment utilisés pour le confinement des déchets nucléaires compte tenu de leur grande capacité à adsorber les ions uranyles⁵⁸. Le nombre d'étude relatant l'adsorption de U(VI) sur ces matériaux est abondante du fait de leur grande présence dans les sols afin d'étudier la mobilité de U(VI) dans les sols. Parmi ces matériaux la goethite, la ferrihydrite, l'hématite et la magnétite sont les plus étudiés dans le cas de l'adsorption de U(VI).

I.4.1) Oxyhydroxydes de fer: ferrihydrite et goethite

Les oxyhydroxydes de fer peuvent se trouver sous quatre formes allotropiques différentes : la goethite (α -FeOOH), l'akaganéite (β -FeOOH), la lépidocrocite γ -FeOOH) et la ferrihydrite (δ -FeOOH). Parmi ces matériaux, la ferrihydrite et la goethite sont les oxyhydroxydes de fer les plus étudiés dans le contexte de l'adsorption de l'uranium aqueux.

La ferrihydrite est un oxyde ferrique nanoparticulaire (2 à 6 nm) de structure désordonnée, qui est abondant dans les milieux naturels (eaux, sols, sédiments)⁵⁹. Possédant une grande surface spécifique réactive, ce matériau est souvent utilisé dans les procédés de dépollution des eaux car il est impliqué dans de nombreuses réactions de co-précipitation et d'adsorption^{40,60}. Il est à noter que les propriétés de surface de la ferrihydrite dépendent de la taille des cristallites⁶¹. La structure de la ferrihydrite⁶²⁻⁶⁵ est sujette à de nombreux débats étant donné que celle-ci ne peut pas être caractérisée par des méthodes classiques de diffraction des rayons X. La figure I.9 montre un modèle proposé par Mitchell *et al.* décrivant la structure d'une ferrihydrite supposée idéale, avec les tétraèdres de type Fe_2O_4 (violet) entourés de douze octaèdres de type FeO_6 .

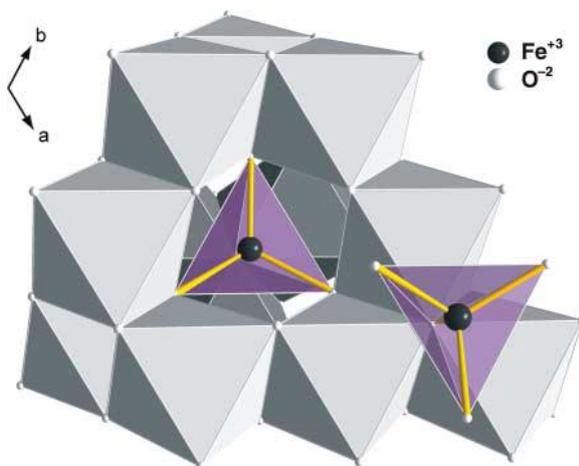


Figure I.9. Représentation de la structure d'une ferrihydrite idéale⁶⁴

La goethite est un oxyhydroxyde de fer avec une structure cristalline de type orthorhombique (groupe $Pbnm$). La structure de la goethite peut être décrite comme un arrangement hexagonal compact, légèrement déformé (Figure I.10). L'ion fer (III) occupe une cavité octaédrique formée par un réseau espèces oxygénées sur deux. Les ions Fe(III) occupant seulement la moitié des cavités octaédriques, il existe deux types d'atomes d'oxygène O1 et O2. Les deux types sont liés à trois atomes de fer chacun, et à un atome d'hydrogène par une liaison forte de type covalente pour le type O2, contrairement à O1 qui n'établit qu'une liaison hydrogène avec l'atome d'hydrogène⁶⁶. Les matériaux de type goethite ont généralement une grande surface spécifique ($\approx 130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en moyenne) due à la taille de leurs particules de l'ordre du nanomètre. Sur cette surface, ce sont les atomes sous coordonnés en oxygène qui constituent les sites d'adsorption^{67,68}. Des études ont montré que ces sites d'adsorption seraient localisés sur les plans (110), (021), (100) ou (010) qui sont les plus exposés et potentiellement sur les faces {101} et {010}^{51,68,69}. Ceci se traduit par la présence de molécules d'eau adsorbées mais également de terminaisons hydroxyles en surface qui jouent un rôle dans les propriétés d'adsorption de la goethite^{70,71}. Il est à noter que le point de charge nul (PCN) de la goethite est estimé à $\text{pH} = 9,2$ ⁷².

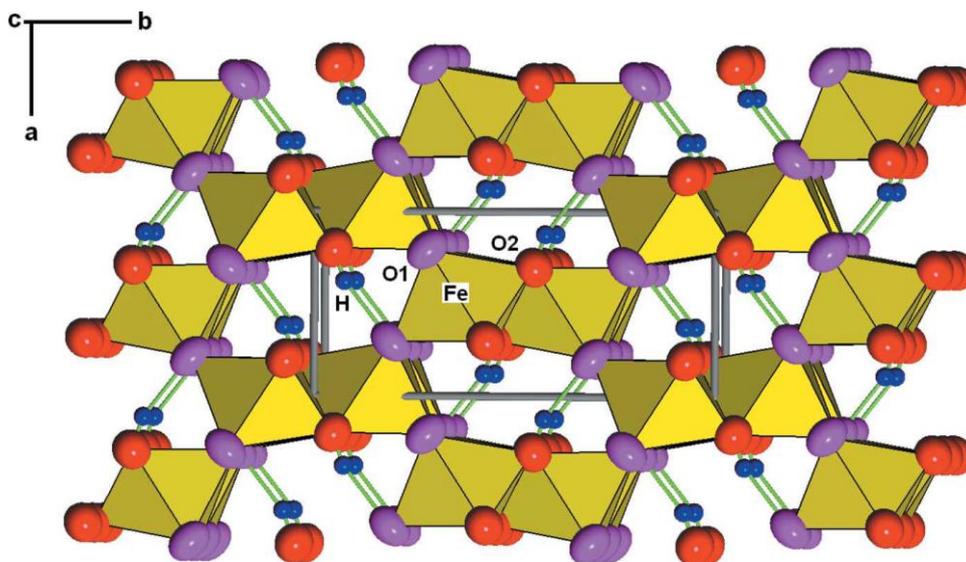


Figure I.10. Structure cristalline de la goethite, les liaisons hydrogènes sont représentées en vert⁶⁶.

L'adsorption de U(VI) sur les oxyhydroxydes de fer en général se traduit par une courbe dont le pourcentage d'adsorption augmente à partir de $\text{pH} 4$, atteint un maximum entre $\text{pH} 5$ et 7 , puis chute à des valeurs de pH supérieurs à $8,5-9$ ^{60,73,74}.

En présence de CO_2 atmosphérique, l'adsorption de U(VI) en fonction du pH a été étudiée notamment sur des ferrihydrites⁶⁰. Il a été montré qu'à $[\text{U}]_{\text{initiale}} = 10^{-6} \text{ M}$, le pourcentage d'adsorption, qui est proche de 0% à des pH inférieurs à 3 , augmentait rapidement à $\text{pH} 3,5$ et atteignait son maximum entre $\text{pH} 5$ et 8 , et diminuait fortement pour des pH supérieurs dû à la fois à la surface chargée négativement du matériau, et à la présence de complexes anioniques de U(VI) liés aux carbonates. Par ailleurs, il a été montré

qu'à un pH donné, les pourcentages d'adsorption ne dépendaient pas de la force ionique. Des études ont révélé que les espèces aqueuses de l'uranium adsorbées sur la surface des ferrihydrites se faisaient par complexation mononucléaire de type sphère interne en bordure des sites octaédriques $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Figure I.11)⁶⁰.

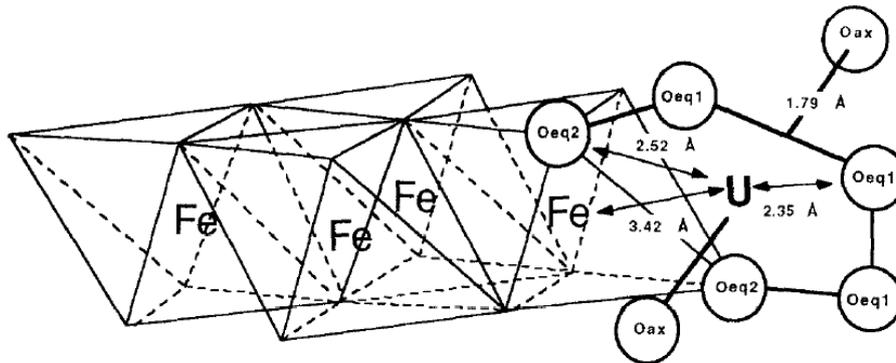


Figure I.11. Modèle structural du complexe bidenté de surface formé par UO_2^{2+} à la surface de la ferrihydrite, en bordure des sites octaédriques $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2$. O_{ax} sont les atomes d'oxygène axiaux de UO_2^{2+} , O_{eq1} sont les atomes d'oxygène équatoriaux de UO_2^{2+} non impliqués dans la complexation, O_{eq2} sont les atomes d'oxygène équatoriaux liés à $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2$ ⁶⁰.

Dans le cas des goethites, une étude EXAFS a pu déterminer que dans un système sans CO_2 , l'adsorption se faisait la formation d'un complexe bidenté en bordure sur la face $\{101\}$ ⁶⁹. Cependant, une autre étude EXAFS ont montré que l'adsorption de U(VI) via des complexes en bordure bidentés ne concernait qu'une faible fraction des espèces adsorbées, et elle se fait également via la formation de complexe bidentés en sommet, à des pH allant de 4 à 7 (Figure I.12)⁵¹.

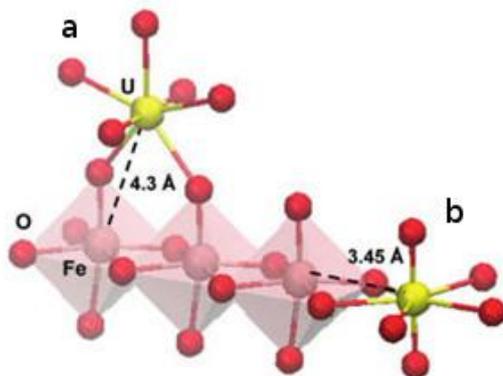


Figure I.12. Modèle de la structure de l'ion uranyle adsorbé sur la face $\{101\}$ par la formation d'un complexe bidenté : a) en sommet, b) en bordure⁵¹.

En présence de complexes aqueux calcium-U(VI)-carbonate (tels que $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$), le pourcentage d'adsorption de U(VI) sur les ferrihydrites diminue drastiquement (plus de 50 % pour certaines conditions physico-chimiques)⁴⁰. Au contraire, lorsque ces complexes ne sont pas présents, comme à des pH inférieurs à 5, la présence d'ions calcium aqueux n'affecte pas ou très peu l'adsorption des espèces dissoutes de

l'U(VI). Par ailleurs, en présence d'ions phosphates, les capacités d'adsorption des oxyhydroxydes de fer sont fortement affectées. En effet, à faible concentration d'uranium (10^{-6} à 10^{-5} M), l'adsorption est facilitée par la formation de complexes ternaire de type ($\equiv\text{FePO}_4\text{UO}_2$), alors qu'à forte concentration d'uranium aqueux (de $1,5 \cdot 10^{-5}$ à $1,3 \cdot 10^{-4}$ M) et de phosphate dissous, des précipités uranium-phosphates se forment à la surface de l'oxyhydroxyde de fer dû à la sursaturation du complexe formé⁵¹.

Les études montrent que l'adsorption de U(VI) sur les oxyhydroxydes de fer suit des mécanismes similaires d'un matériau à un autre, et que la capacité d'adsorption d'un matériau est directement liée aux complexes formés entre les sites d'adsorption présents sur la surface du matériau et les complexes aqueux de l'uranium. Les propriétés structurales et texturales des matériaux jouent également sur ces capacités d'adsorption d'U(VI). Cependant, l'absence de données concernant à la fois la capacité d'adsorption du matériau et ses propriétés structurales et texturales rend la comparaison des données publiées difficiles. En effet, il est à noter par exemple que les capacités d'adsorption des oxyhydroxydes de fer sont variables et peuvent aller de 3,5 jusqu'à 144 $\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ pour une goethite de surface spécifique de $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à un pH optimal de 4, un ratio m/V de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et une concentration initiale en uranium de 237 ppm.

I.4.2) Oxydes de fer : Hématite et magnétite

Hématite

Parmi les polymorphes de l'hématite (Fe_2O_3), les formes α et γ sont les plus étudiées. La structure du polymorphe α - Fe_2O_3 , appelée hématite, est rhomboédrique (groupe d'espace R3c), et est constituée d'atomes de Fe(III) qui occupent les deux-tiers des cavités octaédriques, entouré par un réseau hexagonal compact d'espèces oxygénées⁷⁵. Le polymorphe γ , appelé maghémite, possède une structure cubique (Fd-3m), avec des atomes de Fe(III) occupant à la fois des sites tétraédriques (FeO_4) et octaédriques (FeO_6), avec des défauts cationiques localisés dans les sites octaédriques.

Plusieurs études ont montré que l'adsorption de l'uranium aqueux sur les hématites est maximale à des valeurs de pH situées entre 4 et 6,5, valeurs pour lesquelles la charge de surface du matériau est positive et pour lesquelles la principale espèce aqueuse de l'uranium est $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, montrant ainsi que la charge de surface du matériau n'est pas le facteur principal régissant l'adsorption dans le cas de ce matériau^{67,76,77}. De plus, des études ont également montré que l'adsorption de U(VI) se faisait également à des pH inférieurs au PCN (Point de Charge Nul) du matériau, pour lesquels la surface du matériau est chargée positivement, suggérant que les espèces aqueuses de l'uranium adsorbée formaient des complexes de type inner-sphere à la surface⁷⁸. Il est également à noter que dans la fenêtre de pH optimal d'adsorption, l'espèce aqueuse de l'uranium UO_2^{2+} est majoritaire à des pH inférieurs à 5,2. De ce fait, les espèces s'adsorberaient via la formation d'un complexe de

surface de type « inner-sphere », qui serait soit monodenté comme $\equiv\text{FeOUO}_2\text{OH}$ ou bidenté comme $(\equiv\text{FeO})_2\text{UO}_2$.

L'adsorption de U(VI) sur les hématites est influencée par la taille des particules, et est accrue en utilisant des nanoparticules qui ont une grande surface spécifique, permettant ainsi une plus grande densité de sites de surface sur les bords⁷⁹. Des études ont montré que l'adsorption de l'uranium aqueux, à une concentration initiale de 10^{-6} à 10^{-4} M, sur des nanoparticules d'hématite synthétisées par une méthode aérosol (entre 7 et 125 nm) avait un taux d'abattement (taux d'uranium éliminé pour une concentration initiale de U(VI) donnée) de quasi 100 % à pH neutre, et de 80 % à la concentration initiale de 10^{-4} M pour une hématite de référence d'une taille de 75 nm⁸⁰. Cependant, lors de l'adsorption de l'uranium aqueux sur les particules synthétisées de 125 nm à une concentration de 10^{-4} M, des phénomènes de précipitation de l'uranium ont également été observés. Les analyses EXAFS ont montré que l'adsorption de U(VI) se faisait via la formation d'un complexe de surface mononucléaire bidenté. Des études morphologiques sur ces particules ont montré que ces hématites synthétisées par la méthode aérosol ont une surface plus irrégulière liée à des défauts de surface que l'hématite de référence, leur conférant ainsi une plus grande densité de sites de surface actifs.

L'adsorption aqueuse de U(VI) sur des nanoparticules de fer de valence nulle et de forme sphérique de taille comprise entre 20 et 100 nm a également été étudiée. Ces particules ont une structure core-shell avec un cœur formé par des atomes de Fe (Fe^0) entouré d'une enveloppe d'oxyde de fer. Des expériences réalisées à partir d'une solution contenant une concentration initiale de 1 g.L^{-1} d'adsorbent et d'uranium aqueux entre 2 et $882 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ont montré que la concentration en uranium aqueux à l'équilibre pouvait diminuer jusqu'à $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces tests ont été effectués à des valeurs de pH comprises entre 3,5 et 8 et ont montré une influence quasi nulle du pH sur l'adsorption. Lors de la caractérisation du matériau après adsorption, il a été observé également que l'U(VI) adsorbé migrerait de la surface vers le Fe^0 de cœur, formant ainsi une espèce de type U(VI)- Fe^0 qui finalement se réduisait en U(IV). Dans le cas de l'hématite de référence, U(VI) restait sur la surface externe du matériau sans aucune réduction⁸¹.

Magnétite

La magnétite est un oxyde fer mixte de Fe(II) et de Fe(III) naturellement présent dans les sols et qui possède une structure spinelle inverse construite d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres FeO_4 . Chaque tétraèdre est relié à douze octaèdres par ses quatre sommets. Pour les octaèdres, chacun est relié à six autres octaèdres par six côtés, mais aussi à six tétraèdres par six sommets. Chaque atome d'oxygène est relié à trois atomes de fer de sites octaédriques et un de site tétraédrique. Les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent, alors que les sites octaédriques sont occupés à la fois par des cations di et trivalents (Figure I.13). Les atomes d'oxygène définissent un empilement de couches

compact de type cubiques face centrées. Les faces (111) et (110) sont généralement les faces exposées sur les cristaux de magnétite (Figure I.14).

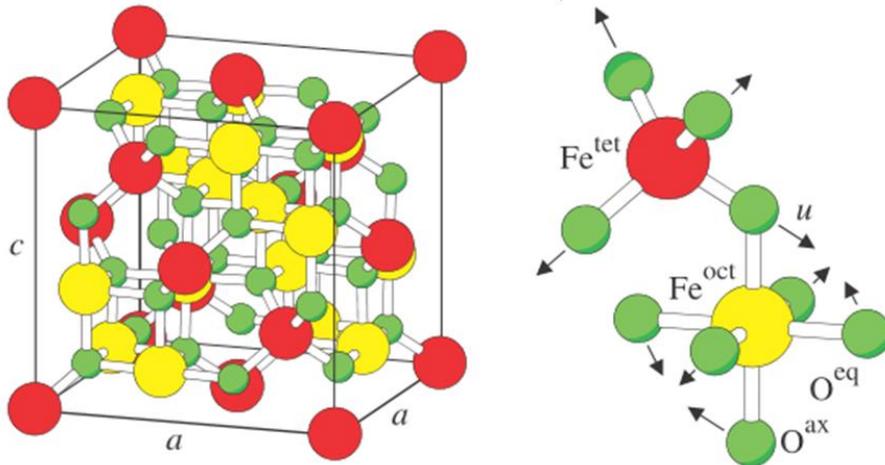


Figure I.13. Structure de la magnétite, Fe_3O_4 ⁸².

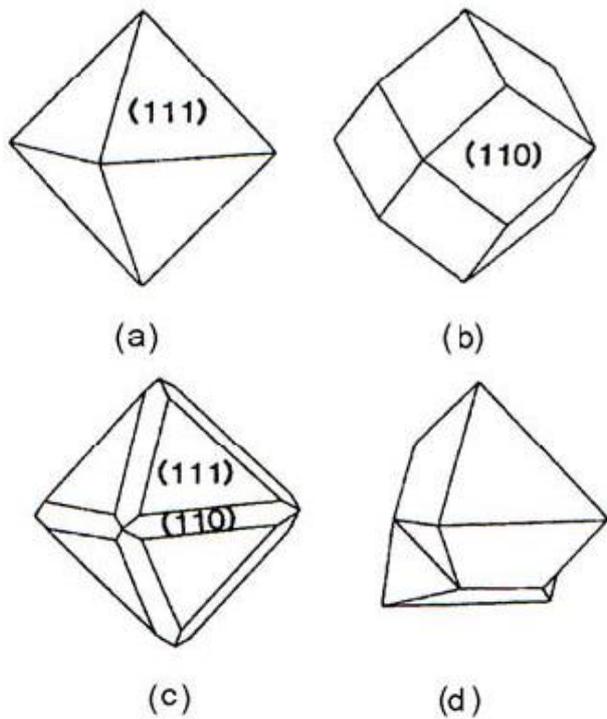


Figure I.14. Les formes de cristaux de magnétite les plus couramment rencontrées : (a) et (c) octaédrique, (b) rhombodécacédrique et (d) jumelé (twinned)⁵⁹.

L'adsorption de U(VI) sur des nanocristaux de magnétites (50 à 200 nm) de surface spécifique $8,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, de ratio Fe(II)/Fe(III) compris entre 0,33 et 0,67, a été étudié en « batch » en fonction de la force ionique et du pH, et les espèces adsorbées ont été analysées par XPS (Figure I.15)⁷³.

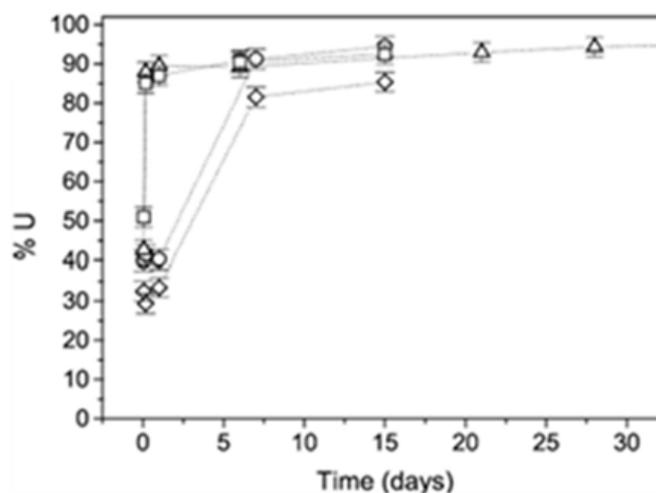


Figure I.15. Cinétiques d'adsorption (taux d'abattement) de l'uranium aqueux sur une magnétite (◇) I = 0.1 M, pH 4.81; (○) I = 0.2 M, pH 4.93; (Δ) I = 0.1 M, pH 6.9; (□) I = 0.2 M, pH 7⁷³.

A pH = 7, l'adsorption de U(VI) est optimale et un état stationnaire est atteint en quelques heures alors qu'à pH = 5, cet état n'est atteint qu'après plusieurs semaines de temps de contact. De plus, la variation de force ionique (0,1 à 0,2 M) n'affecte pas ou très peu l'adsorption. Les analyses XPS des particules de magnétite porteuse d'uranium adsorbé à un pH donné, montrent une absence de changement de spéciation de l'uranium avec le temps. A pH = 7, 70 % de l'uranium adsorbé est sous forme de U(IV) alors que les 30 % restants sont soit sous forme de U(VI) soit sous forme d'une phase U(VI) / U(IV) mixte. Il a été remarqué que la présence de phases U(IV) augmentait avec le temps de contact. De plus, l'étude à pH = 5 a montré que l'augmentation du taux d'abattement n'est en fait due qu'à la précipitation de l'uranium réduit à la surface du matériau par les ions Fe(II). Il a été démontré que la réduction de U(VI) à la surface de la magnétite serait due au cycle d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et ne peut être obtenue qu'à des pH supérieurs à 3, pH minimal d'adsorption de U(VI) sur ces matériaux.

Par ailleurs, Scott *et al.* ont étudié l'impact de la structure des cristaux de magnétite et donc des faces exposées sur l'adsorption de U(VI)⁸³. Durant ces tests, des solutions de concentrations initiales en adsorbable de 10 et 100 mg.L⁻¹ ont été utilisées (pH entre 4,18 et 4,8) et ont été mises en contact avec les faces (110), (100) ou (111) de cristaux de magnétite⁸³. Par des analyses XPS, il a été montré que le ratio U(IV) sur U(VI) augmentait de 1 après 12 h de contact à 4,9 après 168 h de temps de contact et qu'en parallèle la quantité de Fe(II) dans la structure diminuait due à l'oxydation de ces derniers. Les analyses quantitatives montrent également qu'à plus forte concentration aqueuse d'U(VI) (100 mg.L⁻¹), U(VI) s'adsorbe rapidement sur les différentes faces cristallines notamment pour les faces (110). De plus, la quantité des espèces aqueuses de l'uranium adsorbées diminue après 12 h de temps de contact pour les faces (111) et (100), alors que la quantité adsorbée sur les faces (110) reste stable. Cette étude a pu ainsi conclure que les espèces aqueuses de

l'uranium se complexaient rapidement à la surface de la magnétite, et plus particulièrement sur les faces (100) à forte concentration (100 mg.L^{-1}), puis subissaient une réduction lente due à l'oxydation de Fe(II).

La réduction de U(VI) en U(IV) sur la surface des magnétites a également été étudiée en présence d'ions calcium et carbonates. Les résultats indiquent que lorsque les conditions expérimentales permettent la formation de complexes U(VI)-CO₃-Ca, ces derniers inhibent à la fois l'adsorption mais également la réduction de U(VI) en U(IV)⁸⁴. De ce fait, la densité de sites d'oxydoréduction Fe(II)/Fe(III) contrôlerait le taux de réduction de U(VI) en U(IV) à la surface de ces matériaux, ce qui expliquerait l'impact de la structure des cristaux sur les propriétés d'adsorption⁵⁴.

Les capacités d'adsorption de la magnétite ne sont pas souvent mentionnées dans la littérature du fait que ces matériaux n'ont pas une grande capacité d'adsorption vis-à-vis de U(VI) par rapport aux résines échangeuses d'ions par exemple. Par exemple, Sagert *et al.* ont montré que la capacité maximale d'adsorption était de $2 \text{ mg}_U.\text{g}^{-1}$, à une concentration initiale en adsorbable à $5 \text{ }\mu\text{M}$ et à $\text{pH} = 5,7$ ⁸⁵. Enfin, notons que la magnétite est surtout étudiée afin de mieux comprendre le phénomène de réduction de U(VI) par des minéraux contenant du Fe(II) qui peuvent être utilisés dans des processus de dépollution des eaux vis-à-vis de l'uranium⁸⁴.

I.5) Adsorption de U(VI) sur les oxydes d'aluminium

Les oxydes d'aluminium sont des matériaux souvent utilisés en catalyse hétérogène comme catalyseur acide ou dans la dispersion des métaux nobles. Ils sont répartis en deux familles principales : (i) les hydroxydes de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec n le degré d'hydratation) (ii) les oxydes d'aluminium de transition avec $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. De tous les oxydes d'aluminium, seuls la gibbsite, la bayerite, la diaspore et la boehmite sont d'origine naturelle.

Les études d'adsorption de U(VI) sur les oxydes d'aluminium sont réalisées majoritairement sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁸⁶, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{13,87} et la gibbsite^{88,89}. Les oxydes d'aluminium possèdent en général une faible capacité d'adsorption de U(VI) (voir tableau I.1). Cependant, les études portant sur ces matériaux, et notamment la gibbsite, permettent de mieux comprendre l'adsorption dans les systèmes naturels étant donné l'omniprésence de ce minéral dans les environnements de surface (sol par exemple). L'adsorption de U(VI) sur ces matériaux s'effectue entre les groupements hydroxyles de surface ($\equiv\text{Al-OH}$) et les espèces aqueuses de l'uranium. Des études spectroscopiques (TRLFS et EXAFS) ont démontré que l'adsorption de U(VI) se faisait via la formation de complexes de sphère interne^{90,91}. De ce fait, un modèle d'adsorption représentant une forme possible de complexation de U(VI) avec la surface du matériau a pu être proposée. A faible concentration de U(VI) (20 μM), dans une atmosphère sans CO_2 et à pH 6, les espèces aqueuses de l'uranium s'adsorbent par la formation d'un complexe de sphère interne mononucléaire après un temps de contact court (90 min) (Figure I.16.a), et précipiterait sur la surface après un temps de contact plus élevé. En présence de CO_2 atmosphérique, il se formerait des complexes ternaires entre U(VI), la surface et des ions carbonates qui seraient bicoordinés et qui empêcheraient un phénomène de précipitation de surface (Figure I.16.b). La formation de complexes de sphère externe a également été observée en atmosphère inerte (N_2).

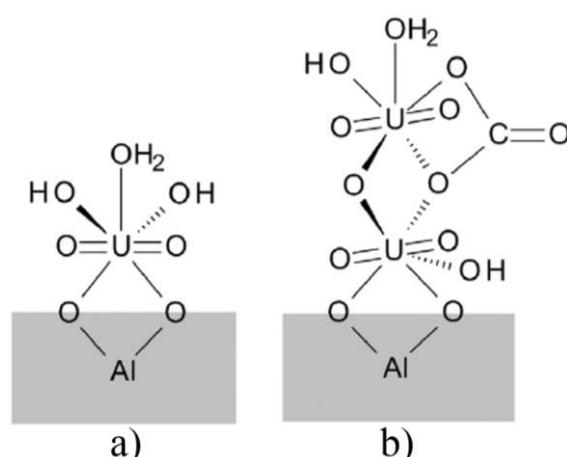


Figure I.16. Modèle représentant une forme de complexation possible entre les espèces aqueuses de l'uranium et la surface d'une gibbsite ($[\text{U}] = 20 \mu\text{M}$, pH = 6) a) en absence de CO_2 atmosphérique b) en présence de CO_2 atmosphérique⁸⁸.

En présence d'ions phosphates, l'adsorption de U(VI) en milieu acide est augmentée sur les oxydes d'aluminium dû à la formation de complexes U(VI)-phosphate peu solubles à des pH proches de la neutralité^{92,93}. La complexation des espèces liées aux phosphates sur la surface des oxydes d'aluminium (AlOPO_3^{2-}) à pH acide, entraîne un abaissement de la charge de surface diminuant les répulsions électrostatiques entre les espèces aqueuses de l'uranium et la surface, favorisant ainsi l'adsorption de U(VI) sur la surface du matériau. La charge de surface est un facteur important dans le processus d'adsorption de U(VI) sur les oxydes d'aluminium. Celle-ci dépend de l'état d'ionisation de ses groupements hydroxyles ($-\text{OH}_2^+$ ou $-\text{O}^-$), qui eux, dépendent du pH du milieu.

Des études menées sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, la gibbsite et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont montré que pour ces matériaux, l'adsorption de U(VI) était pratiquement nulle à des pH inférieurs à 4, atteignait leur valeur maximale à un pH compris entre 4 et 8, et commençait à chuter à des pH proches de 8-9^{13,86,89}. Le tableau I.1 regroupe les données d'adsorption de ces études. Même si les surfaces de ces matériaux semblent réagir de la même façon vis-à-vis de U(VI), la différence entre les conditions d'expérimentation et surtout des propriétés de structure de ces matériaux, rend la comparaison de ces données difficile. Il est de plus à noter que les propriétés de structure, en plus d'impacter la surface du matériau (surface spécifique, densité de fonctions de surface, ...) joue également sur la nature des complexes de surface formés durant l'adsorption. En effet, une étude a comparé l'adsorption de U(VI) sur un oxyde d'aluminium nanoporeux avec un oxyde d'aluminium non nanoporeux. La capacité d'adsorption mesurée pour le matériau nanoporeux, qui possède une surface spécifique plus élevée, est supérieure à celle mesurée pour l'oxyde d'aluminium non nanoporeux. De plus, il a été remarqué que les facteurs régissant l'adsorption de U(VI) sur l'oxyde d'aluminium non nanoporeux sont le pH et la force ionique, alors que l'adsorption ne dépendait pas de la force ionique dans le cas de l'oxyde d'aluminium nanoporeux. Le fait que l'adsorption soit indépendante de la force ionique indique une adsorption par la formation de complexe de sphère interne.

Tableau I.1. Propriétés de différents oxydes d'aluminium utilisés pour l'adsorption de U(VI).

Type d'oxyde d'Al	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	PCN	Dépendance force ionique	$\text{pH}_{\text{optimal}}$	$C_{\text{i U}}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	m/V (g/L)	q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ref
oxyde d'aluminium non nanoporeuse ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	9	9,8	oui	6,8	23,8	10	3,9	13
oxyde d'aluminium nanoporeuse	260	10,9	non	6,8	23,8	10	11,6	13
Gibbsite	-	-	-	6-7	2,3	12,5	-	89
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	130,7	-	non	4,5	24,7	10	24	86

I.6) Adsorption de U(VI) sur des oxydes mixtes

I.6.1) Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux (taille de pore inférieure à 2 nm) à structure cristalline tridimensionnelle. Ces matériaux peuvent être d'origine naturelle, tels que les zéolithes de type CHA (chabazite), MOR (mordenite), FER (ferrierite), HEU (heulandite) ou bien obtenues par synthèse hydrothermale à l'aide d'un agent structurant, tels que les zéolithes de type FAU (faujasite), LTA (Linde Type A), BEA (zéolithe Bêta) ou MFI (Mobile Five)⁹⁴. Plus de 200 structures différentes sont connues pour les zéolithes. Ces dernières sont formées d'unités tétraédriques formées d'atomes de Si ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) ou Al ($[\text{AlO}_4]^{5-}$), qui sont liés entre eux par un atome oxygène en position apicale. La présence d'aluminium dans la structure de la zéolithe engendre un excédent de charge négative dans la charpente de la zéolithe qui est compensé par la présence de cations métalliques (généralement alcalin ou alcalino-terreux) en position extra réseau qui assure l'électroneutralité de ces matériaux. Le fait que ces cations métalliques soient facilement échangeables dans le cas d'un rapport Si/Al faible rend l'utilisation des zéolithes intéressantes dans les procédés d'adoucissement de l'eau (échange $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$)⁹⁵ et d'extraction des métaux lourds dans l'eau^{96,97}. Plusieurs études ont été effectuées pour adsorber U(VI) sur des zéolithes synthétisées et naturelles. Les zéolithes ont été utilisées soit directement comme des adsorbants^{12, 98-101}, en tant que supports pour des adsorbants¹⁰², ou supports pour des agents chélatant¹⁰³⁻¹⁰⁶. Les zéolithes sélectionnées pour ces études sont généralement soit des zéolithes naturelles avec un ratio Si/Al faible (HEU, MOR), soit des zéolithes de synthèse (LTA, FAU) (Figure I.17).

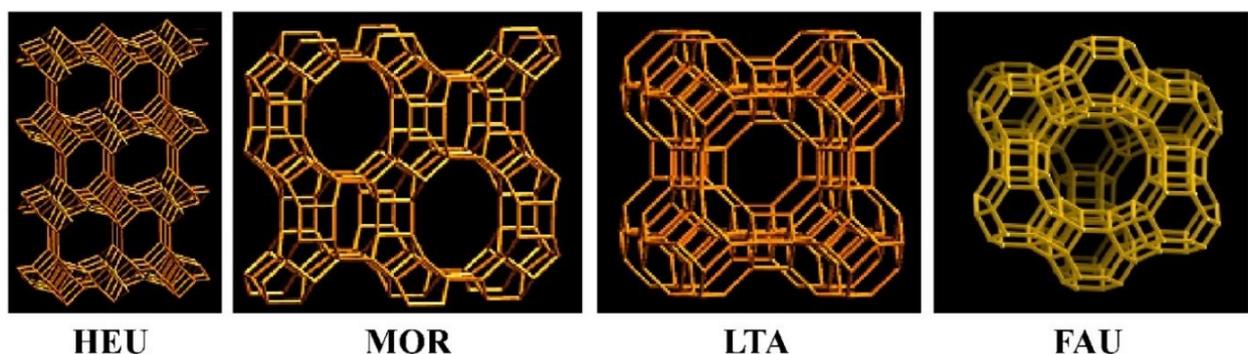


Figure I.17. Structure des zéolithes communément utilisées pour l'adsorption aqueuse de U(VI)¹⁰⁷⁻¹¹⁰

La taille de l'ion uranyle qui est estimée à $0,384 \text{ nm}^{101}$. En solution et en présence d'autres ions, la taille des complexes formés entre l'ion uranyle et les autres espèces ont une taille beaucoup plus importante estimée supérieure à $0,65 \text{ nm}^{101}$. Compte tenu des petits diamètres de pores des zéolithes naturelles (HEU, CHA, LTA), le processus d'adsorption de

U(VI) et de ses complexes est très restreint voire impossible dans ces matériaux. Ainsi dans les zéolithes naturelles, les espèces aqueuses de l'uranium vont s'adsorber préférentiellement sur la surface externe du matériau. La rétention de U(VI) se fait alors par adsorption des complexes de l'uranium aqueux sur les silanols et/ou hydroxyles d'aluminium de surface, et non par échange cationique. Lors de tests réalisés en « batch » sur des zéolithes naturelles, il a été montré que le pH optimal d'adsorption de U(VI) est compris entre 4 et 6^{12,101}. Des cinétiques d'adsorption montrent que l'équilibre est atteint en moins d'une heure pour un ratio masse/volume de 2 g.L⁻¹. Pour une zéolithe de type clinoptilolite, le taux d'abattement atteint des valeurs supérieures à 95% pour une capacité d'adsorption de 2,87 mg_U.g⁻¹, à une concentration initiale en U(VI) de 5 mg.L⁻¹ et à pH = 6¹². L'influence des carbonates et des sulfates sur les capacités d'adsorption de cette zéolithe a également été étudiée. A une concentration de carbonates de 400 mg.L⁻¹, l'adsorption aqueuse de U(VI) décroît fortement à pH = 5,3 et est complètement inhibée à pH = 9. Ceci est lié à la formation progressive de complexes U(VI) – carbonates chargés négativement à pH basique. En présence de sulfates, la capacité d'adsorption du matériau ne décroît que légèrement (10 %) à pH = 5,3.

Tableau I.2. Propriétés d'adsorption de U(VI) sur différentes zéolithes à température ambiante.

Zéolithes (Si/Al)	Concentration initiale/ Abattement	m/V (g.mL ⁻¹)	pH	q _{max} (mg _U .g ⁻¹)	Références
Clinoptilolite (2.6), Turquie	125 ppm/ 83 %	0,01	5	1,23	111
Clinoptilolite (3.2), Inde	100 ppm/ 49 %	0,005	4	11,68	112
Clinoptilolite (5), Wyoming	5 ppm/ 95,6%	0,01	6	2,87	113
Clinoptilolite (4.7), Grèce	1 ppm/ 92%	0,002	5.3	ND	114
Clinoptilolite (-), Chine	ND	Adsorption sous flux	6	11,13	100
Faujasite X (1,23), synthesis	9,5 ppm/ 82 et 75%	0,01	3 et 8-9	23,6	115
NaA (1), synthesis	100 ppm/ 60%	0,0025	2	1,02	116

Les capacités d'adsorption de U(VI) des zéolithes synthétiques NaA (LTA) et la faujasite X, mesurées aux cours d'études confirment l'impact de la taille des pores dans le processus de l'adsorption de U(VI)^{98,99}. Les résultats indiquent une meilleure capacité d'adsorption pour la faujasite X par rapport à la NaA. La zéolithe FAU X a une taille de pore de 0,74 nm très supérieure à la celle de la NaA (0,4 nm). Aussi, un bon nombre d'espèces aqueuses de l'uranium ont accès aux cages α de la zéolithe FAU dans lesquelles se trouvent les cations échangeables. Ainsi, les mécanismes d'adsorption mis en jeu comprennent à la fois l'échange cationique dans les cages α et l'adsorption en surface externe. Bien que les zéolithes soient capables d'adsorber U(VI) efficacement à des faibles concentrations, leurs capacités d'adsorption, par comparaison avec des matériaux tels que les résines ou bien des silices mésoporeuses greffées, sont globalement plus faibles pour les raisons évoquées plus haut. Dans le cas de la clinoptilolite, les résultats très différents obtenus en termes de capacités maximales d'adsorption s'expliquent par la nature très différente des minéraux auxquels ces zéolithes naturelles sont associées (Tableau I.2).

Des études ont montré que la capacité d'adsorption des zéolithes pouvait être augmentée par fonctionnalisation ou le dépôt de phase oxyde (tableau I.3).

Tableau I.3. Propriétés d'adsorption de U(VI) sur des zéolithes modifiées.

Zéolithes (Si/Al)	Concentration initiale/ Abattement	m/V (g.mL ⁻¹)	pH	q _{max} (mg _U .g ⁻¹)	Références
Clinoptilolite (-), Chine + MnO ₂	100 ppm/ 55%	0,005	4	15,1	102
Clinoptilolite (-), Roumanie + Chitosane	100 ppm/ 90%	-	4	408,6	105

Dans le cas d'une clinoptilolite modifiée avec un composé chitosane, la capacité maximale d'adsorption à pH = 4 peut atteindre 400 mg_U.g⁻¹ avec un abattement de 95 %, pour une masse de 40 mg, à une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ ¹⁰⁵. Cependant, dans ce cas, la zéolithe joue plus le rôle de support que d'adsorbant.

1.6.2) Argiles

Les argiles sont des minéraux naturels très abondants dans la croûte terrestre. Ce sont généralement des fines particules (<2 μ m), qui peuvent être hydratées et durcissent après séchage ou cuisson¹. En sciences du sol et en sédimentologie, on appelle « argile » toute particule inférieure à 2 μ m indépendamment de sa nature minéralogique. Par ailleurs, en minéralogie, le terme « argile » est plutôt remplacé par les termes « phyllosilicates » ou

« argiles minéralogiques », qui sont en fait des minéraux lamellaires composés d'oxygène, de silicium (Si^{4+}) et d'autres cations de plus faible valence (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+}). C'est cette définition du terme « argile » que nous utiliserons par la suite quand ce terme sera employé. Les phyllosilicates sont des feuillets formés de couches tétraédriques (T) composés d'atomes de silicium (ou d'aluminium) tétracoordonnés, et de couches octaédriques (O), composées d'atomes d'aluminium (ou de magnésium ou de fer) hexacoordonnés. Les phyllosilicates sont classés selon :

- L'empilement des couches T et O : TO, TOT ou TOTO
- La quantité de sites octaédriques occupés par des Al^{3+}
- Les quantités de substitutions de Si^{4+} dans les couches T par des cations trivalents (Al^{3+}), et de Al^{3+} (ou Fe^{3+}) dans les couches O par des cations bivalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , ...) conférant une charge structurale négative au feuillet qui est compensée par des cations (type Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) entre les feuillets

L'arrangement des tétraèdres de la couche T forme des cavités hexagonales dont le centre est occupé par des groupements hydroxyles. Les couches O et T sont reliées entre elles par des atomes d'oxygène. Les phyllosilicates peuvent également être di ou tri-octaédriques selon que les sites octaédriques sont complètement occupés par des cations divalents (minéraux tri-octaédriques) ou que seulement deux sites sur trois sont occupés par des cations trivalents (minéraux di-octaédriques).

Concernant l'adsorption de l'uranium aqueux sur les argiles, des études spectroscopiques (TRLFS, EXAFS)¹¹⁷⁻¹²⁰ et théorique (DFT)¹²¹ ont montré que l'adsorption de l'uranium aqueux se faisait essentiellement par formation de complexes de sphère interne et/ou externe (voir Figure I.18).

Une étude de modélisation a également montré que dans le cadre de l'adsorption sur la surface basale d'une kaolinite (formule structurale: $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), celle-ci se réalisait via un phénomène de complexation sur une surface qui pouvait être chargée ou neutre¹²². Par des mesures EXAFS, il a pu être confirmé que lors de la complexation, des liaisons covalentes se formaient entre U(VI) et les atomes d'oxygène de surface¹²³. Une spectroscopie d'adsorption des rayons X a montré dans une étude sur l'adsorption de U(VI) sur une kaolinite en présence de CO_2 atmosphérique ($[\text{U(VI)}]_{\text{initiale}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, ratio m/V = 0,5 g.L⁻¹, I = 1,5 mmol.L⁻¹), que lors de formation de complexe de sphère interne entre U(VI) et la surface du matériau, les espèces aqueuses de l'uranium présentes et adsorbées sont majoritairement mononucléaires à des valeurs de pH comprises entre 6 et 7, et polynucléaire entre 7 et 7,5. L'adsorption de U(VI) augmente progressivement à partir de pH = 3 et atteint son maximum à partir de pH = 6 à 8 que ce soit en présence ou non de carbonates dissous, et diminue rapidement à partir de pH = 8 suite à la formation de complexes aqueux liés à U(VI) qui sont chargés négativement en présence d'une surface de kaolinite chargée elle aussi négativement¹²⁴.

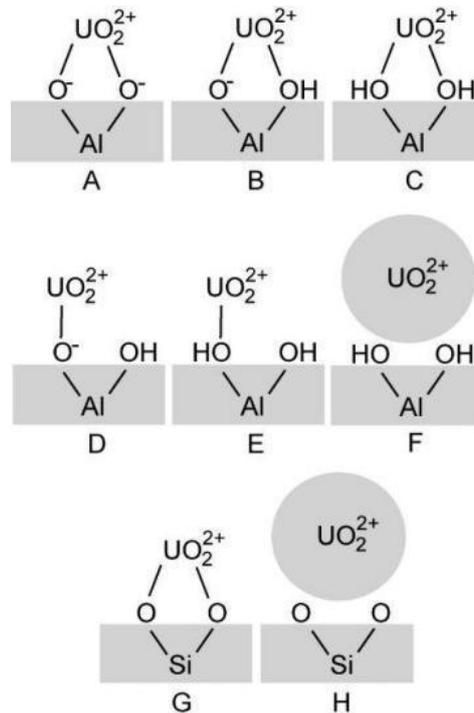


Figure I.18. Représentation des modes de complexation possibles de l'ion uranyle sur les surfaces basales (001) de la kaolinite¹²² (phyllosilicate de type TO dioctaédrique).

A, B, C : Complexes bidentés de sphère interne sur Al(O), D, E : Complexes monodentés de sphère interne sur Al(O), F : Complexe de sphère externe, G : Complexes bidentés de sphère interne sur Si(O), H : Complexe de sphère externe. Dans ces modèles, l'ion uranyle est pentacoordonné, les molécules d'eau ne sont pas représentées pour plus de clarté.

Une étude menée cette fois sur une montmorillonite de type Na-SWy-1, a montré que lorsque le pH était inférieur à 3, l'adsorption de l'uranium aqueux se faisait par échange cationique. Ce résultat a ensuite été confirmé par des analyses EXAFS réalisées sur la montmorillonite de type SWy-2^{90,125}. De même que pour la kaolinite, à partir de pH = 3 jusqu'à 6 ($I = 0,1 \text{ M}$, NaClO_4), le taux d'adsorption de l'uranium aqueux augmente et atteint son maximum à pH = 6. Au-delà de pH = 6, le taux d'adsorption de U(VI) diminue dû à la formation de complexe aqueux impliquant l'uranium et des ligands hydroxyles et/ou carbonates.

Concernant la structure des complexes formés durant l'adsorption, à faible concentration en adsorbables ($[\text{U(VI)}]_{\text{initiale}} = 10^{-8} \text{ M}$) et en l'absence de carbonates dissous, les complexes de sphère interne formés entre U(VI) et la surface sont de forme Surface-O- U(O)_2^+ , Surface-O- UO_2OH , Surface-O $\text{UO}_2(\text{OH})_2^-$ ou Surface-O- $\text{UO}_2(\text{OH})_3^{2-}$ avec des sites forts situés sur les bords des feuillets¹²⁵. Les atomes d'oxygènes de surface intervenant dans la formation de ces complexes sont ceux appartenant aux couches tétraédriques.

D'autres études réalisées sur d'autres phyllosilicates (Na-smectite, sépiolite) ont montré que le pH optimal et la nature des complexes formés étaient similaires^{27,126}. Les capacités d'adsorption de l'uranium aqueux sur les argiles et minéraux argileux retrouvées dans la littérature sont difficilement comparables les unes aux autres dues à la fois aux

conditions expérimentales qui diffèrent d'une étude à l'autre, mais également à la variété de compositions des adsorbants utilisés. La capacité d'adsorption de ces matériaux est fortement liée au nombre de groupements hydroxyles de surface, et au pH et à la force ionique du milieu qui jouent tous les deux sur les propriétés de surface du matériau et sur la spéciation de l'uranium aqueux. Des capacités d'adsorption issues de la littérature sont présentées dans le tableau I.4. Bien que les capacités d'adsorption des argiles et minéraux argileux vis-à-vis de U(VI) soient faibles, il est possible d'introduire des composés organiques ou des cations à longues chaînes pour améliorer leurs capacités d'adsorption (HDTMA,...)¹²⁷.

Tableau I.4. Propriétés de différentes argiles utilisées pour l'adsorption de U(VI) (HDTMA: Hexadecyltrimethylammonium).

Echantillons	pH	q_{\max} ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$)	Ref.
Na-Bentonite	5	65.02	127
HDTMA ⁺ -Bentonite	6	106.38	
Kaolin	5	4.52	128
Na-Attapulgite ($\text{Mg,Al}_4\text{Si}_8(\text{O,OH})_{26} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	4.4	14.4 (293.15 K)	129
	4.4	17.6 (333.15 K)	
Na-Rectorite $\text{Na} \cdot \text{Al}_4[\text{Si,Al}]_8\text{O}_{20}[\text{OH}]_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5.3	43.1 (298.15 K)	130
	5.3	66.4 (338.15 K)	
Talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	5	41.49	131

1.6.3) Matériaux silicatés ou aluminés et leurs dérivés fonctionnalisés

Silices amorphes, SiO_2 .

Les silices correspondent aux matériaux constitués de dioxyde de silicium, SiO_2 . Les silices sont des oxydes possédant une grande surface spécifique, rendant leur utilisation récurrente en tant que support pour la dispersion ou la stabilisation de particules d'oxydes métalliques. Pour ces raisons, elles sont largement utilisées en industrie en tant que support de catalyseur, mais également en tant qu'adsorbant. La structure du dioxyde de silicium est amorphe. Les silices sont généralement divisées en 3 groupes selon leur méthode de synthèse qui influe sur leurs propriétés :

- Les silices pyrogénées sont considérées comme des solides non poreux, obtenus à haute température.
- Les silices de précipitation qui sont obtenues par réaction entre des sels de silices et un acide, ou par condensation de monomères de formule $R_xSi(OH)_y$ ($x + y = 4$). La réaction se fait à des températures élevées et conduit à la formation d'un précipité, SiO_2 , qui peut avoir des propriétés texturales diverses selon le procédé de synthèse.

Parmi les silices de précipitation se trouvent les silices mésostructurées, qui sont des silices présentant un arrangement ordonné de mésopores dont la taille et la forme sont bien définies et avec généralement une distribution de la taille des pores étroite. Selon la classification IUPAC, est considéré comme mésopore tout pore dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm¹³². Les mésopores peuvent être également interconnectés entre eux par des micro ou mésopores en fonction des conditions de synthèse et de la structure des matériaux^{133,134}. Un des avantages indéniables de ces silices mésoporeuses par rapport aux autres silices est que leurs diamètres de pore peuvent être contrôlés pendant la synthèse (en général de 4 à 10 nm de diamètre) et qu'elles ont également une grande surface spécifique (jusqu'à 1000 m².g⁻¹). La synthèse des silices mésoporeuses ordonnées est basée sur la capacité de molécules organiques appelées « surfactants » ou « tensioactifs » à s'auto assembler et s'organiser pour former une structure ordonnée. Ces molécules de surfactant sont des molécules amphiphiles présentant à la fois une partie hydrophobe et une partie hydrophile reliées par une fonction covalente. En solution, les molécules de surfactants s'organisent en agrégats pour exposer leur partie hydrophobe au minimum à la phase aqueuse et forment des micelles lorsque la concentration en surfactant atteint un certain seuil (concentration micellaire critique), propre à chaque type de molécule de surfactant. Ces formations de micelles vont constituer un gabarit qui oriente la structuration de la charpente du matériau. L'utilisation de réactifs inorganiques permettra alors de structurer le matériau autour du gabarit mis en place¹³⁵⁻¹³⁹. Parmi les silices mésoporeuses, deux types de silices mésoporeuses ordonnées sont grandement étudiées : le type M41S¹³⁵ et le type SBA^{140,141}. Parmi la famille M41S, la MCM-41 possède une structure hexagonale à 2D, et la MCM-48 une structure cubique à 3D. La synthèse des silices mésoporeuses ordonnées de type M41S est réalisée par utilisation de molécules de surfactants cationiques qui interagissent avec les espèces inorganiques chargées négativement utilisées lors de la synthèse. A l'inverse, les silices mésoporeuses de type SBA sont obtenues par l'utilisation de molécules de surfactants anioniques, tels que le Pluronic 123, un copolymère à trois blocs de formule générale $EO_nPO_mEO_n$ (EO : oxyde d'éthylène, PO : oxyde de propylène). Parmi la famille des silices mésoporeuses de type SBA, la SBA-15 qui possède une structure hexagonale 2D est l'une des plus étudiées que ce soit en catalyse ou en adsorption. L'utilisation de surfactants anioniques de type copolymère à trois blocs permet à la SBA-15 d'avoir un diamètre de pores plus large et des parois plus épaisses par rapport à une silice de type M41S, conférant ainsi à la SBA-15 une plus grande stabilité que ce soit en solution aqueuse ou en température par rapport à son homologue MCM-41.

Les particules de silices sont constituées de liaisons siloxanes (Si-O-Si), et présentent à leur surface des groupements silanols (Si-OH)^{142,143}. Les groupements silanols rendent la surface du matériau hydrophile et peuvent être utilisés afin de fixer des ions métalliques, pour stabiliser des particules d'oxydes métalliques, pour greffer des fonctions organiques et modifier les propriétés de surface du matériau. La densité de groupements silanols de surface est une donnée importante pour comprendre les propriétés de surface d'une silice. Les groupements silanols peuvent être classés selon leur degré d'exposition : les silanols libres ou isolés (le plus réactif), les silanols vicinaux ou pontés et les silanols géminaux (Figure I.19).

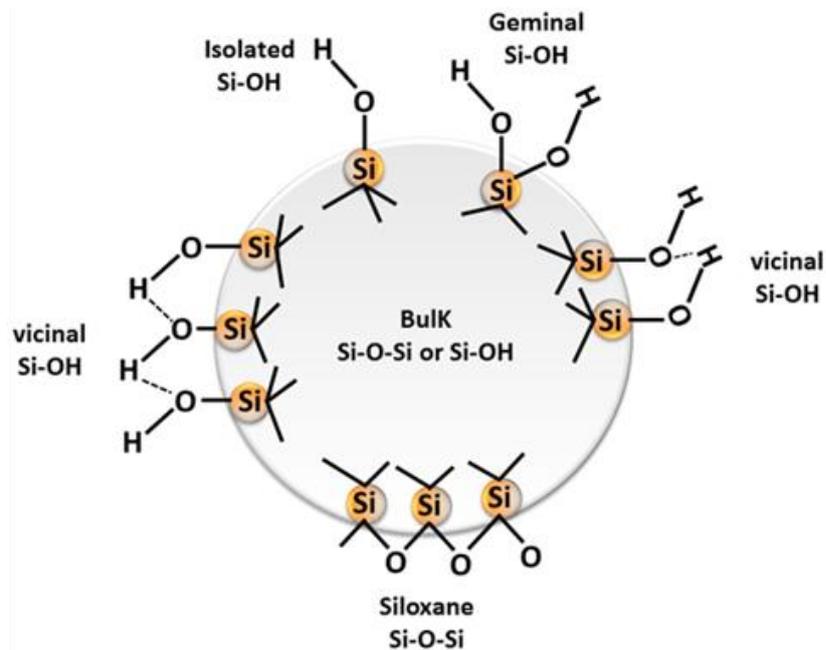
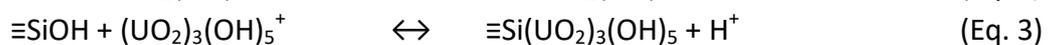


Figure I.19. Différents types de groupements silanols à la surface d'une particule de silice¹⁴³.

L'adsorption de l'uranium aqueux sur la surface d'une silice est considérée comme une réaction de complexation entre les groupements silanols de surface et l'espèce aqueuse de l'uranium^{144,145}. Les complexes de surfaces qui se forment pendant le processus d'adsorption sont dépendants à la fois du pH, de la concentration de U(VI) initiale et des espèces présentes en solutions (Eq. 1 à 3). L'adsorption de U(VI) sur silices se fait : (i) à des pH inférieurs à 5 par la formation en majorité de complexe mononucléaire de sphère interne de type $\equiv\text{SiOUO}_2^+$, (ii) à des pH proches de la neutralité par des complexes mononucléaires de type $\equiv\text{SiOUO}_2(\text{OH})$ en cas de faible concentration en U(VI), et polynucléaire tel que $\equiv\text{Si}(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5$ en concentration suffisante de U(VI).



Le pH et la force ionique, en plus de jouer un rôle sur la spéciation de U(VI), joue également un rôle sur les propriétés de surface du matériau en protonant ou déprotonant les groupements silanols, ce qui change leurs propriétés d'adsorption. Pour une silice ayant un point de charge nulle à pH = 3,5, à des valeurs de pH plus acides, les silanols de surface vont se protoner donnant des groupements $\equiv\text{SiOH}_2^+$. Dans ce cas, l'adsorption de U(VI) se fait via l'interaction des espèces aqueuses de l'uranium chargées positivement avec les groupements silanols pour former des structures de type di ou trimères¹⁴⁶. L'adsorption de U(VI) sur les silices augmente progressivement jusqu'à pH 7. A partir de pH = 7, l'adsorption diminue en présence de CO₂ dissous à faible force ionique (concentration de NaNO₃ de 0,001 à 0,01 mol.L⁻¹) due à la formation de complexes de type (UO₂)₂(OH)₃CO₃⁻ qui sont très solubles. Dans le même cas mais avec une force ionique plus forte (concentration de NaNO₃ de 0,1 mol.L⁻¹), l'adsorption de U(VI) continue d'augmenter jusqu'à pH = 10, due aux contre ions qui stabilisent la surface chargée négativement de la silice diminuant ainsi la répulsion électrostatique entre les anions (UO₂)₂(OH)₃CO₃⁻ présents et la surface chargée négativement¹⁴⁷.

L'adsorption aqueuse de U(VI) sur les silices peut être dans certaines conditions une réaction lente (équilibre atteint au bout de 36 h de réaction). Cependant, lorsque les conditions sont optimales, l'équilibre peut être atteint en moins d'une heure¹⁴⁴. Compte tenu des conditions expérimentales qui diffèrent selon les études, il est difficile de comparer les résultats obtenus. Des études sur l'adsorption de U(VI) sur des gels de silices ont montré que la taille des particules et la structure poreuse influençaient surtout la cinétique d'adsorption et peu les quantités adsorbées à l'équilibre^{144,148}. Dans le cadre d'une étude sur des gels de silice, l'adsorption de U(VI) se fait généralement en deux temps¹⁴⁸. Dans un premier temps, les espèces aqueuses de l'uranium hydrolysées sont adsorbées à la surface du gel de silice, puis les espèces hydrolysées précipitent sous forme d'hydroxyde d'uranyle. L'adsorption de U(VI) a été réalisée en « batch » sur une silice commerciale, de type Aerosil (surface spécifique de 180 m².g⁻¹) et l'impact de la concentration initiale en U(VI) a aussi été étudié. Les résultats montrent que la quantité adsorbée varie grandement selon la concentration due à l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur le matériau. Il a été démontré qu'à faible concentration (4,47.10⁻⁵ M), seuls les sites de grande affinité pour U(VI) mais de faibles concentrations participent au processus d'adsorption. Lorsque la concentration augmente (4,47.10⁻⁴ M), les sites de faible et de forte affinité sont mis à contribution¹⁴⁹.

Des études spectroscopiques ont été réalisées sur des échantillons de silices après adsorption de U(VI) pour identifier la structure des complexes de surface formés pendant l'adsorption⁹⁰. Dans le cas de l'utilisation d'une silice commerciale comme adsorbant, l'adsorption a été réalisée en présence de CO₂ atmosphérique à pH = 3,14 avec une concentration initiale d'adsorbable de 0,98.10⁻² M et à pH = 6,24 avec une concentration initiale d'adsorbable de 4,15.10⁻⁵ M. Les résultats obtenus à partir des transformées de Fourier des spectres d'EXAFS mettent en évidence pour les deux échantillons, la présence d'un pic correspondant à la rétrodiffusion des atomes axiaux d'oxygène de l'ion UO₂²⁺ (1,3-1,4 Å)⁹⁰. Ces résultats sont confirmés par des modélisations de ces données expérimentales

montrant bien la présence d'uranium sous forme d'ion UO_2^{2+} . De ce fait, ces résultats montrent que lorsque l'adsorption de l'uranium aqueux est réalisée à $pH = 6,24$, un complexe de surface se forme.

Etant donné que les capacités d'adsorption des silices sont directement liées à leurs propriétés structurales et de surface (tels que leur surface spécifique, leur porosité, densité de silanols en surface), de ce fait, les capacités d'adsorption des silices mésoporeuses sont bien plus importantes que celles des autres catégories de silices qui ont une surface spécifique moins importante et une absence de porosité ordonnée (Tableau I.5). Des différences sont également observées entre les différentes silices mésoporeuses ordonnées utilisées dans les mêmes conditions. Par exemple la plus grande capacité d'adsorption de la MCM-48 ($q_{max} = 53,55 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$) par rapport à celle de la MCM-41 ($q_{max} = 32,7 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$) est due à la plus grande surface spécifique de la MCM-48. Une plus grande capacité d'adsorption est observée pour la SBA-15 par rapport à MCM-48 en dépit d'une plus faible surface spécifique, due à la plus grande taille des pores de la SBA-15 qui diminue l'effet stérique durant la diffusion des espèces ioniques. Des tests de désorption ont également été réalisés sur une silice de type SBA-15, montrant que 79 % de l'uranium adsorbé pouvait être désorbé¹⁵⁰. Cette étude a également montré que même si U(VI) est fortement adsorbé par un complexe de sphère interne, celui-ci pouvait être facilement désorbé. La réutilisation du matériau a aussi été étudiée. Dans ce cadre, il a été montré que la SBA-15 pouvait être réutilisée durant quatre cycles d'adsorption-désorption avec une légère diminution de la capacité d'adsorption initiale ($203 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$) d'environ 15 % au bout du 4^{ème} cycle.

Tableau I.5. Propriétés de différentes silices mésoporeuses ordonnées utilisées pour l'adsorption de U(VI).

Adsorbants	Propriétés texturales			Données d'adsorption				Ref.
	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V poreux ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p^a (nm)	pH	C_{iU}^b ($\text{mg}_U \text{L}^{-1}$)	m/V^c (g L^{-1})	q_{max} ($\text{mg}_U \text{g}^{-1}$)	
Silice amorphe (Alfa Aesar)	370	-	-	6.46	9.88	1	9.64	90
Silice amorphe (Aerosil)	180	-	-	6	120	5	21	151
MCM-41	836.3	0.89	4.26	4.0	---	---	32.7	152
MCM-48	961.6	1.00	4.16	4.0	---	---	53.55	152
SBA-15	-	-	-	5	---	0.4	100	153
SBA-15	721	1.16	6.09	6	50	0.2	203	150

Silices mésoporeuses fonctionnalisées

Bien que ces silices mésoporeuses ordonnées aient des caractéristiques prometteuses pour l'adsorption de l'uranium aqueux (fonctions silanols de surface, grande surface spécifique, volume poreux élevé, porosité ordonnée), leurs capacités d'adsorption de l'uranium aqueux reste limitées, même dans des conditions optimales ($\leq 200 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$), en comparaison avec d'autres matériaux tels que les résines échangeuses d'ions ($\approx 400 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$). Cependant, les capacités d'adsorption des silices mésoporeuses peuvent également être améliorées par le greffage de groupements organiques sur la surface du matériau qui augmente le taux de complexation entre U(VI) et le matériau¹⁵⁴. La réaction de condensation entre un silanol et un groupement organique de type, $R_n\text{SiX}_{(4-n)}$ (avec $n=1, 2$ ou 3 , X est un groupement hydrolysable et R un groupement organique porteur de la fonction à greffer) est bien documentée dans la littérature¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Le choix du groupement organique repose sur la nature de la fonction greffée (amine, thiol,...) et va apporter des changements dans les propriétés d'adsorption du matériau ainsi que des modifications de surface spécifique. En appliquant cette méthode à des silices mésoporeuses, des études ont montré que les capacités d'adsorption des matériaux greffés (notamment par des fonctions amines) pouvaient atteindre des valeurs comparables à celles des résines échangeuses d'ions (Tableau I.6). Enfin, notons que des recherches sont toujours menées pour trouver un groupement fonctionnel capable d'adsorber U(VI) à moindre coût ou d'acquérir de nouvelles propriétés, tel que le monitoring par l'implémentation de « carbon dots », afin de suivre visuellement l'adsorption de U(VI) sur le matériau¹⁵⁸.

Tableau I.6. Propriétés de différentes silices mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées utilisées pour l'adsorption de U(VI).

Silices greffées	Données d'adsorption				Ref.
	pH	C_{iU}^b ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	m/V^c (g/L)	q_{\max} ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$)	
NH ₂ -MCM-41	4.2	100	2.5	435 (60°C)	157
NH ₂ -SBA-15	5.3	16	0.4	409	159
Dihydroimidazole-SBA-15	5	190	0.4	303	153
Tributhylphosphate-SBA-15	5,5	200	1	140	160
CarbonDots/SBA-15-NH ₂	5	100	0,5	174	158

1.6.4) Oxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium (MgO) est un oxyde de métal alcalino-terreux récemment étudié dans le cadre de l'adsorption de U(VI) due à sa grande réactivité de surface et sa forte

capacité à adsorber les métaux lourds et notamment l'uranium aqueux¹⁶¹⁻¹⁶⁴. La forme minéralogique de l'oxyde de magnésium est appelée périclase. C'est également la forme de l'oxyde magnésium formé à haute température. L'oxyde de magnésium peut être synthétisé de différentes façons telles que par co-précipitation hydrothermale¹⁶⁵, co-réplication¹⁶⁶, méthode sol-gel¹⁶⁷ à partir de sels de magnésium¹⁶⁸. La méthode de synthèse va impacter directement les propriétés physico-chimiques (structure des cristaux, surface spécifique, densité de sites actifs, ...) du matériau et donc ses capacités d'adsorption. Parmi les paramètres importants, la température et la durée de calcination pour obtenir l'oxyde de magnésium impactent fortement les propriétés du matériau¹⁶⁹. En effet une température de calcination à 600°C donnera un matériau avec une surface spécifique plus grande, des tailles de cristaux plus petits, une capacité à s'hydrolyser plus facilement en solution et une surface plus réactive que lorsqu'il est calciné à 300 °C¹⁷⁰. En solution, l'oxyde de magnésium aura tendance à s'hydrolyser et à cristalliser en Mg(OH)₂¹⁷¹.

La structure cristalline de l'oxyde de magnésium correspond à celle de la périclase qui est de type NaCl¹⁷². La figure I.20 illustre la structure d'une phase périclase pure (pas d'impureté de fer, manganèse, calcium et nickel). Les atomes de Mg et de O, tous de coordinence 6, forment un réseau cubique à faces centrées.

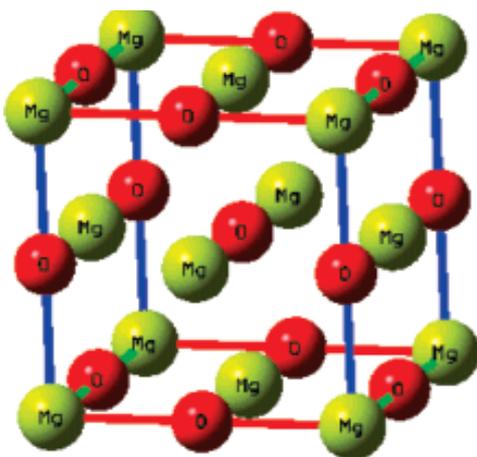


Figure I.20. Structure de la périclase¹⁷³.

Lorsque l'oxyde de magnésium est hydrolysé, celui-ci acquiert une structure brucitique (Mg(OH)₂). La structure de la brucite correspond à une structure en feuillets de type rhomboédrique avec une maille hexagonale composée d'ions hydroxyles et les sites octaédriques sont occupés par les ions magnésium (Figure I.21). Les feuillets de brucite sont empilés les uns sur les autres et sont reliés par des liaisons hydrogènes. De plus, ils sont séparés par un espace interfoliaire où un anion peut être présent pour compenser la charge positive du feuillet hydroxyle en cas de substitution d'un cation divalent (Mg²⁺) par un cation trivalent (Al³⁺, Fe³⁺, ...) ¹⁷⁴⁻¹⁷⁶.

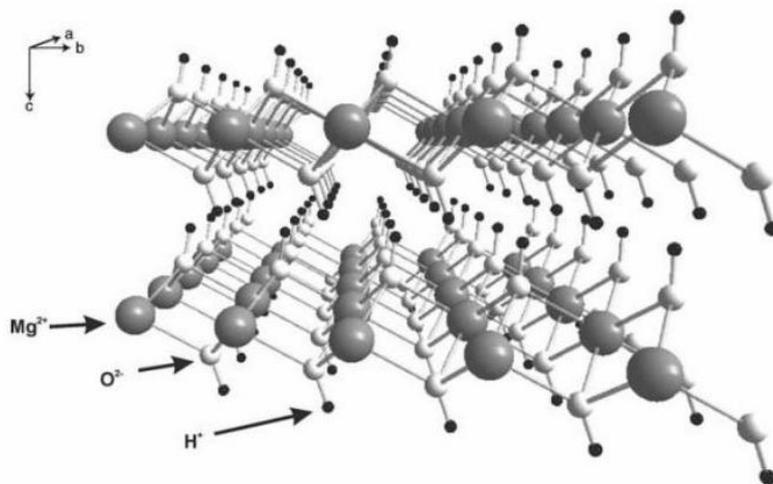


Figure I.21. Structure de la brucite¹⁷⁷.

Concernant l'adsorption de U(VI) sur l'oxyde de magnésium, la capacité d'adsorption du matériau dépend grandement, comme dit précédemment des conditions de synthèse qui vont influencer la taille des cristaux, la surface spécifique, la densité de groupements de surface mais également du taux de conversion de MgO en Mg(OH)₂ avant et pendant la réaction d'adsorption qui dépend du pH. Il est à noter que l'hydrolyse de MgO en Mg(OH)₂ joue à la fois sur le pH final de la solution (et donc la spéciation de U(VI)) mais également sur la charge de surface du matériau. Plusieurs études ont montré que le pH optimal d'adsorption de U(VI) se situait entre 4 et 5 ou entre environ 7 et 10 selon le degré de conversion MgO-Mg(OH)₂ (Tableau I.7).

Tableau I.7. Propriétés de différents oxydes/hydroxydes de magnésium utilisés pour l'adsorption de U(VI).

Matériaux initiaux utilisés	Propriétés texturales			Données d'adsorption					Réf.
	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V poreux (cm ³ g ⁻¹)	d _p (nm)	Ratio m/V (g.L ⁻¹)	[U] _{ini} (mg.L ⁻¹)	pH optimal	pH final	q _{max} (mg _U .g ⁻¹)	
MgO	13,22	0,005	18,7	1	40	-	10	81,4	164
Mg(OH) ₂	140	0,53	22	0,1	500	5-6	7,2	3111	178
Mg(OH) ₂ (Mg600-S)	-	-	-	0,15	200	4	10,5	1977	179

Les mécanismes d'adsorption de U(VI) ont été étudiés par modélisation en dynamiques moléculaires en utilisant une surface de Mg(OH)₂¹⁸⁰. Il a été observé que lorsque les ions UO₂²⁺ approchaient de la surface du matériau, une redistribution des groupements OH de surface s'effectuait dans un premier temps via des fluctuations de

plusieurs groupements OH. La fluctuation de ces groupements OH crée un défaut de surface qui sert de site d'adsorption à la surface du matériau. L'adsorption des ions UO_2^{2+} se fait par liaison de coordination avec les groupements OH qui l'entourent (jusqu'à 4 groupements OH). Il a été montré également que ces déplacements des groupements OH seraient issues de la répulsion entre les groupements oxygènes de l'ion uranyle et les groupements de surface.

Une autre étude a montré par XPS qu'à une valeur de pH initiale de 6, un ratio m/V de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, et à une concentration initiale en U(VI) aqueux de 500 mg.L^{-1} , les espèces aqueuses de l'uranium adsorbées sur les groupes hydroxyles en surface de Mg(OH)_2 sont majoritairement sous forme $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+}$, et que ce sont les espèces sous forme $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ qui s'adsorbent sur les bords du matériaux et notamment sur les atomes hydratés de magnésium¹⁷⁸. Un modèle de complexation de type sphère interne et externe a également été proposé pour l'adsorption de U(VI). Dans le cas du complexe de sphère interne, l'espèce aqueuse de l'uranium hydrolysée se complexerait en se liant avec deux atomes oxygènes, tous les deux reliés au même atome de magnésium. Dans le cas de la formation d'un complexe de sphère externe, celui-ci s'effectuerait via une liaison hydrogène entre l'U(VI) hydrolysé et les oxygènes de surface.

La réversibilité de l'adsorption de U(VI) sur ces matériaux a également été étudiée. Une étude a montré qu'il était possible de désorber jusqu'à 90 % de l'uranium adsorbé en utilisant une solution de Na_2CO_3 à 1 M^{178} . Il a été observé que le pourcentage d'uranium désorbé diminuait de 90 à 76 % après trois cycles d'adsorption/désorption. La possibilité de régénérer le matériau (malgré la baisse de capacité observée) ainsi que ses fortes capacités d'adsorption et son faible coût font ainsi de l'oxyde de magnésium un adsorbant intéressant pour l'adsorption de U(VI).

I.7) Adsorption de U(VI) sur des matériaux carbonés

I.7.1) Résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des adsorbants à la fois très étudiés et utilisés dans l'industrie nucléaire pour récupérer l'uranium dans les procédés d'extraction. Ces matériaux sont constitués d'un squelette polymère réticulé par des agents spécifiques, sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels. Le squelette polymère constitue la charpente de la résine et lui confère sa résistance mécanique, alors que la propriété d'échangeur ionique dépend de la nature chimique des groupements fonctionnels. Deux types de résines cationiques existent en fonction du type de groupement fonctionnel présent dans leur structure.

- Les résines cationiques, appelées aussi échangeuses de cations, faiblement ou fortement acides, portent des charges négatives pour fixer les cations. Ces charges négatives sont compensées par des contre ions mobiles tels que Na^+ ou H^+ .
- Les résines anioniques, appelées aussi échangeuses d'anions, faiblement ou fortement basiques, portent des charges positives pour fixer les anions. Les charges positives sont compensées par des ions Cl^- ou OH^- .

En général, les résines sont issues de réactions de polymérisation, et la fonctionnalisation est réalisée après obtention du squelette de la résine. Il est ainsi possible d'ajouter des fonctions par sulfonation pour obtenir une résine anionique, ou par chlorométhylation et amination pour avoir une résine cationique.

Les résines cationiques possèdent généralement une forte capacité d'adsorption de U(VI) dans des conditions de pH allant de 3 à 5. Ceci est expliqué par la spéciation de U(VI) à ces pH qui se trouve majoritairement sous forme UO_2^{2+} . Parmi les résines échangeuses d'ions, les résines de type Chitosan et de type Amberlite XAD-16 sont les plus utilisées et étudiées dans le cadre de l'adsorption de U(VI).

Les résines Chitosan sont constituées de groupements hydroxyles et amines capables d'interagir avec les espèces aqueuses de l'uranium par échange ionique et/ou par chélation. Elles sont composées d'un squelette chitosan réticulé par différents agents de réticulation (glutardialdéhyde, tripolyphosphate, ethyleneglycoldiglycidylether, ...) ¹⁸¹⁻¹⁸³. Des groupements sulfoniques peuvent être également greffés sur le squelette polymère afin d'améliorer leurs performances d'adsorption. La nature des agents de réticulation et des groupements présents sur la résine chitosan influe directement sur sa capacité d'adsorption, sa sélectivité et son pH optimal d'adsorption (Figure I.22). Des études ont pu comparer l'influence du groupement fonctionnel présent sur l'adsorption de U(VI). Ainsi, pour un matériau possédant des fonctions amines, une capacité maximale d'adsorption d'environ 452 mg.L^{-1} à $\text{pH} = 3,9$ a été mesurée. Dans les mêmes conditions, une fonctionnalisation par des groupements pyrroles donne une capacité d'adsorption maximale de 380 mg.L^{-1} , alors qu'on obtient une capacité maximale de 330 mg.L^{-1} à $\text{pH} = 3$ après fonctionnalisation par

l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque¹⁸³. La stabilité des complexes formés entre la résine, le groupement fonctionnel et U(VI) explique les différentes valeurs de capacités d'adsorption. En effet, les complexes résines-amine-U(VI) seraient plus stables et pourraient mieux adsorber l'uranium aqueux que les complexes résine-pyrrole-U(VI). Ces matériaux sont également régénérables par utilisations de d'acides (HCl ou H₂SO₄ à 2M) avec une perte de capacité de seulement 10 % après trois cycles adsorption-désorption¹⁸¹.

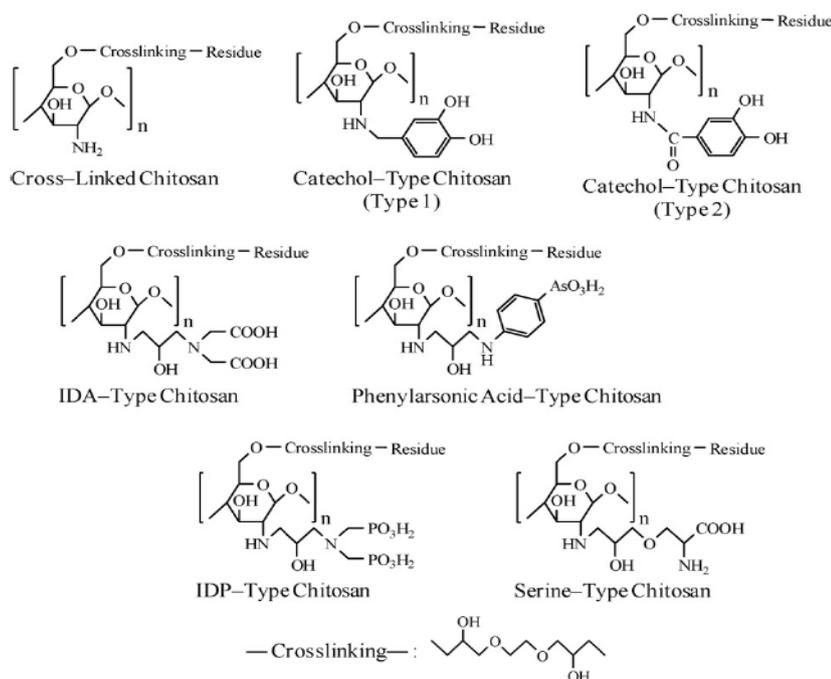


Figure 1.22. Résines chitosan réticulées fonctionnalisées par différents groupements organiques¹⁸⁴

Les résines Amberlite XAD-16 sont formées d'un squelette polystyrénique réticulé. Les capacités d'adsorption et le pH optimal d'adsorption de U(VI) sont également liés au type de groupement fonctionnel présent sur la résine. En effet, pour une résine Amberlite XAD-16 ayant un squelette formé à partir de divinylbenzène (DVB) et fonctionnalisée avec des groupements phosphonates, une étude a mesuré une capacité d'adsorption de 395 mg.L⁻¹ pour une valeur de pH optimale de 6,5¹⁸⁵. Une capacité d'adsorption comparable de 340 mg.L⁻¹ a été mesurée pour une résine fonctionnalisée avec des groupements éthylène diamine, cependant le pH optimal d'adsorption diffère et est de 4,5¹⁸⁶. La désorption et préconcentration de U(VI) après adsorption peut être également effectuée sur ces matériaux à l'aide d'une solution de (NH₄)₂CO₃ (0,5 M).

1.7.2) Charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux poreux essentiellement constitués de matière carbonée et regroupe un large ensemble de solides carbonés présentant des surfaces

spécifiques et des porosités développées, ce qui font d'eux des matériaux souvent utilisés dans les procédés d'adsorption. Leur structure est proche de celle du graphite, celle-ci étant formée de couches planes de carbones hexagonaux. Les groupements fonctionnels du charbon actif résultent de la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène, ...). Le type et la densité des groupements fonctionnels présents dépendent directement de la source de carbone utilisée et du procédé d'activation du matériau. Parmi les groupements de surface présents sur les charbons actifs, des caractérisations de propriétés de surface des charbons actifs ont pu confirmer la présence de multiples fonctions à caractère acide (groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles, ...) ¹⁸⁷. Ainsi il est possible d'augmenter le nombre de fonctions de surface des charbons actifs par un traitement oxydant pour notamment augmenter le nombre de sites d'adsorption ¹⁸⁸. L'uranium aqueux s'adsorbe en interagissant avec les fonctions de surface du charbon actif.

La nature et la concentration de ces groupements fonctionnels sont liées à la source de carbone et au procédé d'activation. De ce fait, les propriétés, ainsi que les conditions optimales d'adsorption, peuvent différer de manière importante d'un matériau à l'autre (Tableau I.8). Ces variations peuvent également s'expliquer par des surfaces spécifiques variant de quelques dizaines de mètres carrés dans le cas des charbons actifs à porosité large, à plus de 1000 m².g⁻¹ pour les charbons actifs microporeux.

Tableau I.8. Propriétés de charbons actifs pour l'adsorption de l'ion uranyle.

Adsorbants	Propriétés texturales			Données d'adsorption				Ref.
	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _p ^a (nm)	pH	[U] _{initiale} (mg.L ⁻¹)	Ratio m/V (g.L ⁻¹)	q _{max} (mg _U .g ⁻¹)	
CA Merck	965	-	-	3	100	1	10.5	189
CA oxydé	1176	0.369*	-	0.012N (HNO ₃)	50	1.4	25	190
HTC (hydrothermal carbon)	40	0.16	21.5	6	50	0.2	63	191
CA Microsphère	-	-	-	6	50	0.2	69	192
Hydrothermal Carbon sphere carboxyl rich	-	-	-	7	50	0.2	180	193
CA (apricot shell)	1000	-	-	6	200	10	59.2	194

^a Taille des pores déterminée par la méthode DFT (Density Functional Theory), ^b.

Concentration initiale en uranium de la solution, ^c rapport masse adsorbant sur volume de solution. * Volume micropore.

Des études sur un charbon actif (Merck) ont pu démontrer que le pH est le facteur principal agissant sur l'adsorption, et que l'adsorption est de nature exothermique. La capacité maximale d'adsorption a été estimée à 10,5 mg_U.g⁻¹ pour un pH optimal de 3 alors qu'un charbon actif obtenu à partir de noyaux d'abricot affiche une capacité d'adsorption de

59,2 mg_U.g⁻¹ pour un pH optimal de 6. Des procédés de préparations de sphères de carbone riches en fonctions carboxyles de surface permettent d'atteindre une capacité d'adsorption de 180 mg_U.g⁻¹ à pH 7. Cependant, si l'on compare les valeurs obtenues sur ce type de matériau (Tableau I.8) aux valeurs obtenues pour les REI, les capacités d'adsorption sont plus faibles.

1.7.3) Carbones et dérivés

Parmi les matériaux carbonés, les plus étudiés pour l'adsorption de U(VI) sont les carbones mésostructurés et les nanotubes de carbone qui se distinguent par leurs structures et sont considérés comme des matériaux ayant un grand potentiel pour adsorber U(VI).

Carbones mésostructurés

Les carbones mésostructurés sont des matériaux mésoporeux qui peuvent être obtenus par réplique à partir d'un matériau hôte, permettant ainsi de contrôler à la fois la taille et la morphologie des pores. Lors de la synthèse par cette méthode, la porosité d'un matériau hôte est remplie par un précurseur organique. Le matériau hôte est généralement un matériau doté d'une porosité organisée. Le tout est ensuite pyrolysé et le matériau hôte est ensuite éliminé par un traitement chimique sélectif. Le matériau synthétisé présente une surface spécifique importante (généralement supérieure à 800 m².g⁻¹) ainsi qu'un volume poreux élevé (généralement supérieur à 1 cm³.g⁻¹) et une structure poreuse qui est la réplique négative de celle du matériau hôte (Figure I.23).

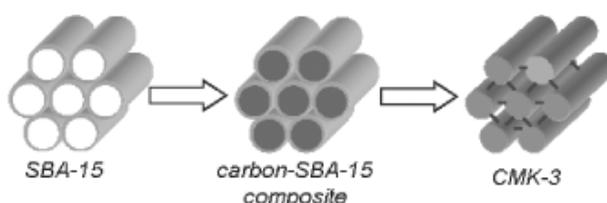


Figure I.23. Principe de synthèse d'un carbone mésostructuré de type CMK-3 par réplique de SBA-15

Les capacités d'adsorption d'U(VI) sur carbone mésostructuré de type CMK-3 (pH = 3 à 7,5 ; [U(VI)]_{initiale} = 50 µg.mL⁻¹ ; V = 50 mL, T = 298 K) sont fortement dépendantes du pH¹⁹⁵. Une augmentation progressive de la capacité augmente pour les pH compris entre 3 et 6 puis diminue fortement pour les pH basiques¹⁹⁶. Une capacité maximale à pH = 6 a été reportée de 178 mg_U.g⁻¹ a été reportée par Nie et al⁷. Un effet de la force ionique sur les quantités de U(VI) adsorbées a été également observé. En effet, en faisant varier la force ionique (KNO₃) de 0,01 à 0,1 M, la quantité adsorbée à l'équilibre passe de 112,5 à 84,2 mg_U.g⁻¹¹⁹⁵. Les carbones mésoporeux de type CMK-5 ont été étudiés pour adsorber U(VI) et présentent des performances moins intéressantes. Tian et al¹⁹⁷ ont trouvé une capacité

maximale d'adsorption de $32 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ à un pH optimal de 4,5 pour le CMK-5¹⁹⁷. Ces études ont également pu mettre en évidence la nature des interactions entre la surface des carbones mésoporeux et U(VI). Les interactions adsorbant/adsorbable sont de type électrostatique et l'adsorption se fait principalement par la formation de complexes de surface de type sphère externe.

D'une manière générale, les capacités d'adsorption maximales des carbones mésostructurés rapportées dans la littérature sont généralement plus faibles que celles des résines échangeuses d'ions. Pour augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux vis-à-vis de U(VI), une fonctionnalisation de leur surface par greffage post synthèse peut être réalisée. Les groupements de type carboxymethyl polyethyleneimine (CMPIE) permettent d'améliorer significativement les capacités d'adsorption de U(VI) à pH = 4 sur le carbone mésoporeux de type CMK-3^{198,199}. Les capacités d'adsorption mesurées à pH = 4, atteignent $150\text{-}222 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ (Tableau I.9). Les matériaux CMK-3 ont également été fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques (COOH), augmentant ainsi leurs capacités d'adsorption pour atteindre $250 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ à pH = 6¹⁹⁶. Une meilleure sélectivité de U(VI) apportée par le greffage de groupements COOH sur CMK-3 a également pu être mise en évidence en présence d'ions potentiellement compétiteurs tels que Mg(II), Na(I), Zn(II), Mn(II), Ni(II) and Sr(II), par rapport au même matériau non greffé. La fonctionnalisation des carbones mésoporeux de type CMK-5 par des fonctions oximes, a également été étudiée. Ce greffage a permis de doubler leur capacité d'adsorption à pH = 4,5¹⁹⁷ (Tableau I.9). De nombreux groupements fonctionnels sont utilisés dans la modification des carbones mésostructurés afin d'améliorer leurs capacités à adsorber U(VI) telle que la fonctionnalisation par des groupements trioctylamines²⁰⁰, sulfonates²⁰¹. Néanmoins, la conception de ces matériaux reste coûteuse et ces derniers possèdent des capacités d'adsorption inférieures aux résines, rendant leur utilisation difficile à l'échelle industrielle.

Tableau I.9. Différents carbones mésoporeux fonctionnalisés ou non utilisés dans l'adsorption de U(VI)

Adsorbants	Propriétés texturales			Données d'adsorption				Ref
	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	pH	[U] _{initiale} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ratio m/V ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	q_{max} ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$)	
CMK-3	1143	1,10	3,4	6	50	0,2	178	195
CMPEI-CMK-3	820	0,66	3,3	4	200	0,24	222	198
CMK-3-COOH	956	0,96	3,2	5,5	10	0,4	250	196
CMK-3-SO ₃ H	743	0,49	2,64	5	50	0,2	127,39	201
CM-TOA	1124	1,10	2,7	5	150	5	21,9	200
CMK-5	990	0,78	8,3	4,5	200	1,2	32	197
Oxime-CMK-5	578	0,52	4,5	4,5	200	1,2	62	197

Nanotubes de carbones

Les nanotubes de carbones sont également des matériaux à surface spécifique élevée possédant une structure atypique en forme de tubes creux de diamètre nanométrique et de longueur micrométriques. Deux types de structure existent pour ces matériaux :

- Les nanotubes de carbone mono feuillet (Single Wall Carbon NanoTube), le matériau est constitué d'un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même.
- Les nanotubes de carbone multi feuillets (Multi Wall Carbon NanoTube), où le matériau est constitué de 2 à 50 feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres.

Des études sur les MWCNT ont montrés que malgré leurs propriétés intéressantes de conductivité thermique, électrique et de résistance mécanique, les capacités d'adsorption de ces matériaux restent limitées (entre 20 à 40 $\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$) dues au faible nombre de groupements fonctionnels et en particulier des groupements oxygénés, présents à la surface de ces matériaux²⁰²⁻²⁰⁴. Le pH reste un facteur important influant sur les capacités d'adsorption, cependant contrairement à la plupart des autres matériaux, la force ionique ne semble ne pas avoir d'effet sur le processus d'adsorption de U(VI) sur ces matériaux pour des pH compris entre 5 et 9^{202,203}. L'absence d'effet de la force ionique sur l'adsorption de U(VI) à ces pH est expliquée par un mécanisme d'adsorption différent sur ces matériaux qui est essentiellement de la complexation de surface de type de sphère interne. Des études sur l'augmentation du nombre de groupements oxygénés de surface n'ont montré qu'un effet limité sur le taux de U(VI) adsorbé à la surface du matériau²⁰³. Le greffage de fonctions sur ces nanotubes de carbone permet d'augmenter le taux de U(VI) adsorbé. Le greffage de chitosan sur la surface de MWCNT augmente la capacité d'adsorption de 17 à 41 $\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$. Une caractérisation par XPS sur le matériau greffé avec du chitosan après adsorption de U(VI) a montré que l'interaction entre U(VI) adsorbé et les groupements fonctionnels du chitosan est une interaction forte. D'autres groupements fonctionnels ont également été testés tels que des groupements carboxyméthylcellulose ou diglycolamide. Les capacités d'adsorption mesurés sont de l'ordre de 112 $\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ après fonctionnalisation par carboxyméthylcellulose à pH = 5 et 133 $\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ après fonctionnalisation par diglycolamide à pH = 5^{205,206}. Cependant, ces capacités d'adsorption sont bien inférieures à celles observées dans les résines échangeuses d'ions.

Polymères et biopolymères

Les polymères sont des macromolécules constituées par la répétition de sous unités qui sont reliées entre elles par des liaisons covalentes. Ces matériaux peuvent être soit synthétisés et sont appelés polymères synthétiques, ou bien issus de la biomasse et sont alors des biopolymères. Leur capacité à adsorber des ions ainsi que leur faible coût de production et la possibilité de produire ces matériaux à partir de sources renouvelables les rendent intéressants pour les procédés d'adsorption et notamment l'adsorption de U(VI). Le

tableau I.10 présente quelques données d'adsorption de U(VI) sur des biopolymères issus de la littérature.

L'alginate est un biopolymère constitués de polysaccharides obtenus à partir des phéophycées (algues brunes) qui sont capables de former des gels poreux en présence d'ions divalents tels que Ca^{2+} . L'adsorption de U(VI) a été expérimentée sur l'alginate et une capacité d'adsorption maximale de $353 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ a été obtenue à un pH optimal de 4²⁰⁷. Le processus est fortement dépendant du pH, et il a été mis en évidence que le mécanisme principal de l'adsorption de U(VI) sur ces matériaux est l'échange ionique qui se fait au niveau des fonctions carboxylates de l'alginate. Parmi les biopolymères les plus cités dans la littérature, le chitosan, que l'on retrouve également dans les résines échangeuses d'ions, est également très étudié pour ses fonctions hydroxyles et amines présentes sur le matériau. Il est également possible de fonctionnaliser ces biopolymères à l'aide fonctions organiques qui vont se fixer sur les fonctions de surface déjà présentes sur le matériau. Différentes fonctions telles que des fonctions carboxylates ou phosphonates peuvent être utilisées pour augmenter la capacité maximale d'adsorption de U(VI) du matériau en modifiant les propriétés de surface du matériau.

Tableau I.10. Propriétés de différents biopolymères utilisés pour l'adsorption de U(VI).

Adsorbants	Données d'adsorption				Ref.
	pH	[U] _{initiale} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ratio m/V ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	q_{max} ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$)	
Ca^{2+} alginate	4	25	1	353	207
Cross linked chitosan	3	50	0,5	72	208
Chitosan tripolyphosphate	5	400	1	237	182
3,4-dihydroxybenzoic acid chitosan	3	100	2	330	183

I.8) Conclusions

Cet état de l'art sur l'adsorption de U(VI) a permis d'obtenir des informations sur la nature et le comportement de l'uranium en solution aqueuse. La spéciation aqueuse de U(VI) dépend de plusieurs paramètres, notamment du pH, de la force ionique et des espèces en solution, et est un paramètre important lors de l'adsorption de U(VI) sur des matériaux. Les différentes études de la littérature sur l'adsorption de U(VI) couvrent une grande variété de supports, cependant elles sont réalisées généralement dans des conditions opératoires différentes (température, force ionique, ions présents, ration solide/solution, ...) ce qui rend leur comparaison difficile. Il a été vu également que les adsorbants utilisés dans l'élimination de U(VI) pouvaient être soit de source naturelle, soit issus de synthèse. Les matériaux naturels tels que des argiles, pouvaient présenter des capacités d'adsorption de U(VI) non négligeables à des pH légèrement inférieurs à 7, alors que d'autres non, comme dans le cas des zéolithes naturelles. Il a été vu également que les silices mésoporeuses présentaient des capacités d'adsorption élevées liées à leurs propriétés texturales et à la complexation de U(VI) avec leurs groupements silanols à leur surface. Ces capacités peuvent être augmentées très fortement lorsque ces matériaux sont fonctionnalisés par des groupements fonctionnels tels que des groupements amines. Cette augmentation de capacités d'adsorption de U(VI) après fonctionnalisation les rend bien plus performants par rapport aux matériaux inorganiques naturels. D'autres matériaux tels que les carbones mésoporeux ou encore les oxydes de magnésium affichent également des capacités d'adsorption intéressantes. De ce fait, il a été choisi d'utiliser au cours de cette étude plusieurs silices mésoporeuses, (SBA-15, KIT-6 et SBA-16) sous leur forme fonctionnalisée et non fonctionnalisée, ainsi que des carbones mésoporeux (CMK-3 et FDU-16) et des oxydes de magnésium issus de synthèses différentes, pour adsorber U(VI). A des fins de comparaison des résultats, des conditions expérimentales identiques seront utilisées pour tous les matériaux. Dans un premier temps, les tests d'adsorption seront réalisés en mode « batch » et dans l'eau pure afin de comparer les capacités et cinétiques d'adsorption pour chacun des matériaux. Parallèlement, les mécanismes d'adsorption de U(VI) seront étudiés en utilisant différentes méthodes de spectroscopie et microscopie. Du fait du peu d'étude dans la littérature sur l'impact de cations majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) ou d'anions complexants (carbonates, sulfates,...), l'adsorption de U(VI) en conditions dynamiques, à partir d'une eau minière d'origine granitique et de solutions reconstituées et riches en cations et anions, sera également faite sur les matériaux les plus prometteurs. De ce fait, l'impact des ions compétiteurs sera étudié à partir des données d'adsorption et de la détermination de la spéciation de U(VI). Ces résultats ont également pour but d'élaborer un adsorbant efficace afin d'être potentiellement utilisés à l'échelle industrielle pour améliorer les techniques d'élimination de U(VI) des eaux d'exhaures. Cependant, la compréhension des mécanismes d'adsorption de ces matériaux dans ces eaux est donc une étape essentielle en vue de l'application considérée.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1) Réactifs

Parmi les adsorbants utilisés, des extrudés de silice fournis par Saint-Gobain Norpro (Si-rod), ainsi qu'une résine échangeuse d'ions AR-6200 de chez DOW (AR-6200) ont été utilisés.

Les réactifs employés pour les synthèses ont été utilisés sans purification préalable. Les précurseurs de fonctionnalisation, à savoir le 3-Aminopropyltriméthoxysilane (NC₁), le 3-aminopropyltriéthoxysilane (NC₂), le 3-(2-aminoéthylamino)propyltriméthoxysilane (N₂C₁), le toluène anhydre (99,8 %), l'agent structurant P123 (EO₁₉PO₆₉EO₁₉), le sucrose (≥ 99,5 %) et le nitrate de magnésium hexahydraté (99 %), le formaldéhyde (36,5-38 %), le 1-Butanol (ACS reagent, ≥ 99,4 %), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTABr, ≥ 98%), le Pluronic F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆), les pastilles de NaOH et le phénol (ACS reagent, ≥ 99,0 %) ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich. Le Tétraéthylorthosilicate (TEOS, 98 %) provient de chez Alfa Aesar. L'acide chlorhydrique (HCl, 37 %) ainsi que les filtres seringues en nylon (0,45 µm) proviennent de chez VWR. L'acide sulfurique (H₂SO₄, 95 %) a été acheté chez Fischer. Enfin les solutions de nitrates d'uranyles ont été préparées à partir de nitrate d'uranyle cristallisé hexahydraté (UO₂(NO₃)₂·6H₂O, analytical grade) de chez Prolabo ou à partir de solution de nitrate d'uranyle de concentration 1 g.L⁻¹ de chez Inorganic Ventures.

II.2) Préparations des solutions

II.2.1) Solutions de nitrate d'uranyle pour les expériences en système fermé

Ces solutions ont été réalisées et utilisées pour les expériences d'adsorption de l'uranium aqueux en système fermé, décrites dans les chapitres III et V. La solution mère de nitrate d'uranyle à une concentration en U(VI) de 1 g.L⁻¹ a été préparée en dissolvant 2,10 g de nitrate d'uranyle cristallisé hexahydraté dans de l'eau ultra pure acidifiée avec 30,8 mL de HNO₃ (65%). La préparation a ensuite été transvasée dans une fiole jaugée et ajustée à 1 L, et a été utilisée pour préparer des solutions filles. Le pH de ces solutions a ensuite été ajusté à la valeur choisie pour les expériences d'adsorption par ajout de soude 1 M.

II.2.2) Eau d'exhaure pour les expériences d'adsorption en conditions dynamiques

Des échantillons d'eau d'exhaure du site de traitement des eaux de Bellezane (Limousin) ont été prélevés à trois dates différentes et ont été utilisés pour les tests d'adsorption de l'uranium aqueux en conditions dynamiques. Après prélèvement, les échantillons ont été transportés jusqu'au laboratoire dans des bidons de 40 L en

polyéthylène et ont été stockés dans une chambre froide à 4 °C. Des analyses par ICP-OES, chromatographie ionique et la mesure du TAC (Titre Alcalimétrique Complet) ont permis de déterminer la composition de ces eaux (Tableau II.1). Même si les concentrations mesurées varient légèrement selon les conditions climatiques et les saisons, elles restent toujours du même ordre de grandeur et dans les mêmes proportions relatives. Les bilans de charge indiquent que l'électroneutralité des solutions est respectée pour les 3 prélèvements analysés (différence inférieure de 5% entre les charges cationiques et anioniques).

Tableau II.1. Compositions chimiques de l'eau de Bellezane.

Éléments	Prélèvement en Novembre 2015 pH = 5,8	Prélèvement en Juillet 2016 pH = 6,2	Prélèvement en Janvier 2017 pH = 6,2
	Concentrations (mg.L ⁻¹)		
U(VI)*	0,35	0,16	0,24
Ca ^{2+***}	77,8	93,2	101,4
Mg ^{2+**}	21,4	17,4	19,9
Na ^{***}	11,2	11,7	11,9
K ^{***}	6,6	6,8	9,4
Cl ^{**}	8,6	10,4	8,0
SO ₄ ^{2-***}	252,4	232,2	171,4
NO ₃ ^{-**}	4,6	3,5	4,8
F ^{**}	6,7	7,8	6,5
HCO ₃ ^{-***}	48,8	51,1	68,3

* : mesuré par ICP-OES

** : mesuré par chromatographie ionique

*** : mesuré par mesure du TAC

II.2.3) Solutions reconstituées pour les tests d'adsorption en conditions dynamiques

Les solutions reconstituées utilisées pour tester l'impact d'ions potentiellement compétiteurs en conditions dynamiques, sont préparées soit à partir de carbonate de sodium, soit de sulfate de calcium, en respectant l'ordre de grandeur des concentrations en calcium et en carbonates de l'eau de Bellezane. Une solution A et une solution B, ont été préparées (Tableau II.2). Pour préparer 1 L de solution, 0,350 mL de solution de nitrate

d'uranyle à $1 \text{ g}_{\text{U}} \cdot \text{L}^{-1}$ sont prélevés, 401,1 mg de sulfate de calcium (solution A) ou 84,8 mg de carbonate de sodium (solution B) sont dissous dans de l'eau ultra pure et le pH est ajusté avec une solution de HNO_3 ou NaOH (1 M). La vérification de l'électroneutralité des solutions ($\approx 10^{-4} \text{ eq/L}$) a été réalisée par l'analyse des concentrations des différents ions présents dans les eaux par HPLC et ICP-OES.

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques des solutions reconstituées (pH = 6)

Eléments	Solution A	Solution B
	Concentrations ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
U(VI) [*]	0,321	0,331
Ca ²⁺ *	118,7	-
Na ⁺ *	17,3	22
SO ₄ ^{2- **}	149	-
NO ₃ ^{- **}	21,2	0,628
HCO ₃ ^{- ***}	Non détectable	29,3

* : mesuré par ICP-OES

** : mesuré par chromatographie ionique

*** : mesuré par mesure du TAC

II.3.) Préparation des matériaux

II.3.1) Synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-15

La silice mésoporeuse ordonnée SBA-15 a été synthétisée en conditions acides à partir d'un protocole de la littérature¹⁴¹. Pour cela, 20 g de P123 sont dissous dans 750 mL de solution HCl à $1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Après dissolution de l'agent structurant, 48 g de TEOS sont ajoutés, et la solution est chauffée à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h. Le mélange est ensuite transféré dans un autoclave en téflon pour un traitement hydrothermal à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 h. Le solide formé est ensuite récupéré par filtration, lavé avec de l'eau ultra pure ($\approx 3 \text{ L}$) et séché à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Le matériau est ensuite calciné à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 h ($2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) pour éliminer l'agent structurant organique et libérer la porosité. L'échantillon sera appelé SBA-15 dans la suite de l'étude.

II.3.2) Synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type KIT-6

La synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type KIT-6 à structure cubique (symétrie $Ia\bar{3}d$), a été réalisée selon le protocole expérimental proposé par Kleitz et al.²⁰⁹.

Pour cela, 6 g de P123 sont dissous à 35 °C dans une solution HCl préparée avec 11,17 g de HCl 37 % et 217 g d'eau distillée. Après dissolution complète du P123, 6 g de 1-Butanol sont ajoutés au mélange qui est laissé sous agitation pendant 1 heure. 12,9 g de TEOS sont ensuite ajoutés au mélange qui est maintenu sous agitation pendant 24 heures à 35 °C. Le mélange est par la suite transféré dans un autoclave en téflon pour un traitement hydrothermal à 100 °C pendant 24 heures. Enfin, le matériau est récupéré par filtration (sans lavage), séché et calciné à 550 °C durant 6 heures pour éliminer l'agent structurant. Ce matériau sera appelé KIT-6 dans la suite de l'étude.

II.3.3) Synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-16

La synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-16 à structure cubique a été élaborée à partir du protocole proposé par Mesa et al.²¹⁰. La synthèse de la silice mésoporeuse ordonnée SBA-16 diffère de celle de la KIT-6 par l'utilisation d'un co-agent structurant cationique (bromure de cetyltriméthylammonium, CTABr) associé à l'agent structurant Pluronic F127, un copolymère à trois unités non ionique (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆). Le ratio molaire utilisé est le suivant : 1 mol de TEOS pour 0,005 mol de Pluronic F127, 0,02 mol de CTABr, 3,5 mol de HCl et 495 mol de H₂O. Pour réaliser la synthèse, 84 mL d'une solution de HCl de concentration 2,0 mol.L⁻¹ sont mélangés à 344 mL d'eau distillée. 3,0 g de Pluronic F127 sont ajoutés au mélange qui est placé sous agitation magnétique à température ambiante. Après dissolution complète du Pluronic F127, 0,35 g de CTABr sont ajoutés au mélange. Après dissolution du CTABr, 5 g de TEOS sont utilisés comme source de silice dans la synthèse. La mixture est maintenue sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution homogène (5 à 10 minutes). Le mélange est ensuite transféré dans un autoclave en téflon pour un traitement hydrothermal à 95 °C pendant 5 jours. Le matériau est ensuite récupéré par filtration (sans lavage), séché à 80 °C et calciné à 550 °C pendant 3 h (1°C.min⁻¹). Ce matériau sera appelé SBA-16 dans la suite de l'étude.

II.3.4) Fonctionnalisation des adsorbants par greffage de fonctions amines (SBA-15-NC₁, SBA-15-NC₂, SBA-15-N₂C₁, KIT-6-N₂C₁, SBA-16-N₂C₁ et Si-rod-N₂C₁)

La fonctionnalisation de la SBA-15 et des extrudés de silice avec différents groupements aminés est réalisée en conditions anhydres²¹¹. D'une manière générale, 1 g de matériau parent est chauffé à 150 °C sous vide pendant 12 h. Après abaissement de la température à 120 °C, le solide est placé sous atmosphère d'azote. 50 mL de toluène et 1 mL de précurseur organosilane (NC₁, NC₂, N₂C₁) sont mélangés (en excès) à la poudre et maintenus sous agitation à 120 °C pendant 4 h. Le matériau est récupéré par filtration, lavé avec de l'éthanol absolu, et séché à 100 °C pendant 12 h. Les échantillons fonctionnalisés obtenus seront appelés SBA-15-NC₁, SBA-15-NC₂, SBA-15-N₂C₁, KIT-6-N₂C₁, SBA-16-N₂C₁ et Si-rod-N₂C₁.

II.3.5) Synthèse de silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-15 fonctionnalisée par des fonctions amines par co-condensation (SBA-15-N₂C₁-CS)

La synthèse de silice mésoporeuse ordonnée fonctionnalisée est également réalisée par co-condensation tel que décrit par Wang et *al.*²¹². Pour ce faire, 12 g de P123 sont dissous dans 360 mL d'eau distillée et 44 mL de solution HCl 37%. Le tout est placé sous agitation et chauffé à 35 °C. Après dissolution totale de l'agent structurant, 24 g de TEOS sont ajoutés à la solution maintenue à 35 °C sous agitation pendant 19 h. 6,9 mL de précurseur N₂C₁ sont introduits et le mélange est laissé sous agitation à 35°C pendant encore 5 h. Le gel formé est ensuite transféré dans un autoclave en téflon pour un traitement hydrothermal à 130 °C pendant 24 h. Le solide formé est récupéré par filtration, sans lavage, et mis à sécher à 80 °C pendant 12 h. L'agent structurant est éliminé par extraction via sept lavages avec de l'éthanol absolu qui sont chacun effectués à 100 °C pendant 7 h.

II.3.6) Synthèse de carbone mésoporeux CMK-3 et d'oxyde de magnésium mésoporeux (MgO) par répliation

- Synthèse de carbone mésoporeux CMK-3

Le carbone mésoporeux de type CMK-3 est obtenu par répliation de la SBA-15 selon un protocole issu de la littérature²¹³. Pour cela, 1 g de SBA-15 est imprégné par 6,4 g de solution de sucrose. La composition massique de la solution sucrose est de 19,6 % de sucrose, 2,2 % de H₂SO₄ et 78,2 % d'eau. Cette solution est ajoutée lentement goutte à goutte à la silice SBA-15 placée sous agitation. A l'issue de l'ajout, l'ensemble est mis à sécher à 100 °C pendant 5 h. L'étape de polymérisation est réalisée à 160 °C pendant 5 h. Un matériau pulvérulent de couleur noire est ainsi obtenu. Une seconde imprégnation est réalisée sur ce matériau par 5,9 g de solution de sucrose de composition massique : 13,6 % de sucrose, 1,5 % de H₂SO₄ et 84,9 % d'eau. Les phases d'ajout, de séchage et de polymérisation sont identiques à celles décrites précédemment. Le matériau est ensuite pyrolysé à 900 °C sous atmosphère d'azote (rampe de 1 °C par minute). L'élimination du moule de silice est réalisée à partir d'une solution de HF.

La synthèse d'oxyde de magnésium mésoporeux a été réalisée à partir du carbone mésostructuré CMK-3 en utilisant un protocole issu de la littérature¹⁶⁶.

- Synthèse d'oxyde de magnésium mésoporeux MgO

Le carbone mésostructuré CMK-3 est imprégné par une solution de nitrate de magnésium (1 M) préparée dans l'acétone (> 99,9 %). Le ratio de solution utilisé ici est de 20 mL par gramme de solide. Le mélange est agité pendant 6 h à température ambiante. Le tout est ensuite séché à 80 °C pendant 3 h et ensuite chauffé à 250 °C pendant 3 h (1 °C min⁻¹) pour former oxyde de magnésium. Le matériau pulvérulent obtenu est à nouveau imprégné par

une solution de nitrate de magnésium dans l'acétone (0,5 M). Le ratio de solution utilisé dans cette étape est de 10 mL par gramme de solide. Le mélange est maintenu sous agitation, séché puis chauffé dans les mêmes conditions que dans la première imprégnation. L'échantillon est ensuite chauffé à 400 °C sous flux d'azote pendant 2 h (1 °C min⁻¹), puis à 600 °C pendant 2 h (1 °C min⁻¹) sous air pour éliminer le moule carboné. Cet échantillon sera appelé MgO R dans le reste de l'étude.

II.3.7) Synthèse de carbone à porosité ordonnée de type FDU-16

Un matériau mésoporeux carboné à porosité ordonnée a également été obtenu par synthèse directe. Le carbone de type FDU-16 dont le réseau mésoporeux est cubique a été synthétisé en adaptant des protocoles de la littérature^{214,215}. Pour cela, 0,4 g de NaOH sont dissous dans 100 mL d'eau ultra pure et placés sous agitation magnétique. Après dissolution du NaOH, 4 g de phénol sont ajoutés au mélange. Lorsque la solution est homogène, 15,2 g de solution formaldéhyde sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation magnétique et chauffé à 70 °C pendant 2 h. L'agitation du mélange est maintenue pendant la descente de sa température à l'ambiante. Un mélange composé de 1 g de P123 et de 8,8 g de Pluronic F127, préalablement dissous dans 100 mL d'eau UP est alors ajouté au mélange initial. Le tout a ensuite été laissé sous agitation à 65 °C durant 8 jours. Le matériau a ensuite été récupéré par filtration et lavé à l'eau ultra pure et séché à 60 °C pendant 24 h. La poudre récupérée est enfin carbonisée sous atmosphère d'azote à 1000 °C (1 °C.min⁻¹) pendant 6 h. Cet échantillon sera appelé FDU-16 dans la suite de l'étude.

II.4) Méthodes analytiques

- Mesure du pH

Le pH des différentes solutions a été mesuré à l'aide d'un pH mètre Ecoscan pH 5 de chez Eutech Instrument calibré en température. Le pH mètre a été calibré à l'aide de solutions tampons pH 4, 7 et 10 provenant de chez Fischer.

- Mesure du TAC (titre alcalimétrique complet)

Le TAC est déterminé à partir d'un titrage volumétrique des ions hydrogénocarbonates par une solution d'acide chlorhydrique. Avant titrage, 100 mL de solution, dont le pH a été ajusté à 6, sont additionnés de 2 à 3 gouttes d'hélianthine. La solution est ensuite titrée à l'aide d'une solution HCl de concentration 0,04 mol.L⁻¹. L'équivalence est repérée par le virage de la couleur de l'orange au rouge de l'indicateur coloré. Le volume de HCl utilisé permet alors de calculer la concentration en hydrogénocarbonates dissous par la relation :

$$V_{sol} \times [HCO_3]^- = V_{HCl} \times [HCl] \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec V_{sol} le volume de solution à titrer et V_{HCl} le volume de HCl versé en L, et $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{HCl}]$ en mol.L^{-1} .

- Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les paramètres structuraux des matériaux préparés ont été déterminés par diffraction des rayons X (DRX) enregistrée à bas angles sur les différents échantillons de SBA-15 fonctionnalisés ou non, et à larges angles pour l'oxyde de magnésium. Les diffractogrammes de poudre ont été obtenus via un diffractomètre PANalytical Empyrean en utilisant une anode de type Cu de radiation $K\alpha$ (1,54059 Å), pour des angles 2θ compris entre 0,65 et 5° dans le cas des silices mésoporeuses, et entre 5 et 80° pour les échantillons de MgO. Un pas de $0,008^\circ \text{ min}^{-1}$ est utilisé lors de ces analyses.

- Analyse par physisorption d'azote

Les propriétés texturales ont été déterminées par physisorption d'azote réalisé à 77 K sur un Micromeritics TriStar 3000 instrument. Avant analyse, les échantillons ont été dégazés sous vide secondaire pendant 4 h à 150 °C pour les échantillons fonctionnalisés, et à 350 °C pour ceux qui ne l'étaient pas. La surface spécifique a été obtenue en appliquant l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) sur la zone linéaire du tracé BET. Le diamètre des pores a été déterminé en utilisant l'algorithme Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modifié (méthode JKS) à partir de la branche de désorption de l'isotherme. Enfin, le volume poral est évalué à la pression relative P/P_0 égale à 0,98 sur la branche d'adsorption de l'isotherme.

- Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse des échantillons par ATG a été réalisée sur un SDT Q600 TA Instruments où la masse des échantillons a pu être suivie en fonction de l'augmentation de la température (température ambiante jusqu'à 800 °C).

- Analyse de mobilité électrophorétique

Pour les différents matériaux, la mobilité électrophorétique des particules a été mesurée avec un Zetasizer 2000 et en utilisant des suspensions fabriquées dans l'eau pure utilisant un rapport solide/solution de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ et ayant des pH compris entre 3 et 7 obtenus par ajout de petites quantités de HNO_3 ou NaOH .

- Analyse élémentaire C-H-N-S

Les analyses élémentaires ont été réalisées sur un appareil ThermoQuest NA 2100 protein analyzer.

- Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre FTIR1650 Nicolet utilisant une source de type ETC Everglo. L'acquisition a été réalisée entre 1000 et 4000 cm^{-1} afin de caractériser les échantillons greffés, en utilisant un pas de 4 cm^{-1} et une intégration de 16 scans pour la réalisation d'un spectre.

- Spectroscopie ATR (réflectance totale atténuée) *in situ*

Le suivi de l'adsorption en phase aqueuse a été réalisé *in situ* par spectrométrie infrarouge par ATR sur un montage expérimental décrit par Lefèvre et *al.*²¹⁶. Les spectres infrarouge ont été enregistrés entre 4000 et 650 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et en utilisant une moyenne de 256 scans par acquisition. Le spectromètre utilisé est un Nicolet 550 FT-IR équipé d'un cristal horizontal en ZnSe mono réflexion ($A = 2,54\text{ nm}^2$, un angle d'incidence de 45° , Smart PIKE) et équipé d'un détecteur au tellure mercure cadmium refroidi à l'azote liquide. Le montage expérimental inspiré par Peak et *al.*²¹⁷ (Figure II.1) comprend une cellule de 6 mL posée au-dessus du cristal ATR sur lequel a été déposé l'échantillon. La phase liquide circule dans la cellule grâce à une pompe péristaltique en polyéthylène de volume 100 mL dont le débit peut être ajusté. La solution contenant l'uranium est dégazée en continu par un bullage d'azote afin d'éviter toute contamination par le CO_2 atmosphérique.

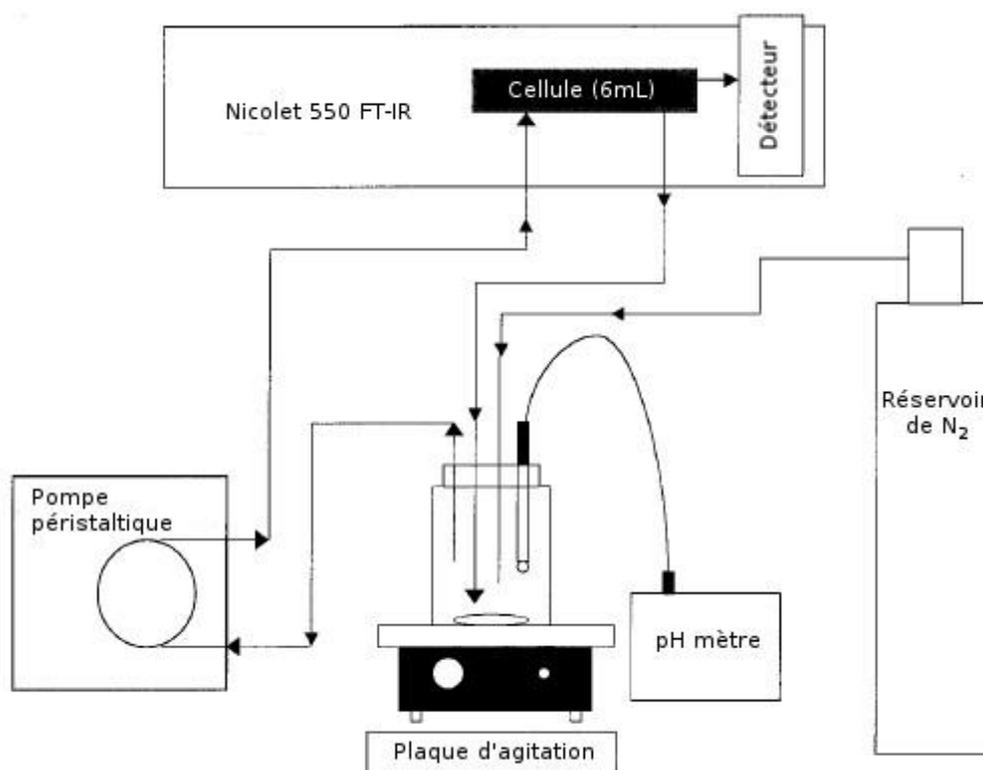


Figure II.1. Montage expérimental utilisé pour suivre l'adsorption de U(VI) en spectroscopie infrarouge ATR *in situ* (adapté de Peak et *al.*)²¹⁷

- Observation au microscope électronique à transmission (MET).

Les échantillons ont été observés avant et après adsorption de U(VI) sur un appareil JEOL 2100 instrument (fonctionnant à 200 kV avec une source LaB₆ et équipé d'une caméra de type Gatan Ultrascan) couplé à un analyseur type EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Les analyses EDXS ont été obtenues avec un détecteur Hypernine (Premium) dont les données ont été traitées à l'aide du logiciel SM-JED 2300T.

- Analyse Spectroscopie Raman.

Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre Horiba Jobin Yvon LabRam HR 800-UV équipé un détecteur multicanal de type Peltier-Cooled CCD (Charge Coupled Device) et ayant une résolution de 1152 x 298 pixels. L'excitation utilisée est produite par un laser He/Ne (632,8 nm). La puissance du laser sur l'échantillon est de 6 mW. Les radiations rétrodiffusées sont collectées en utilisant un microscope Olympus BXFM ayant un objectif Olympus X100. Les spectres sont enregistrés à une résolution de 0,5 cm⁻¹ et le logiciel LabSpec v.5 a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

- Analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS).

Les analyses XPS ont été obtenues avec un spectromètre Axis Ultra^{DLD} (Kratos Analytical) avec une source monochromatique Al K α (1486,6 eV). La surface analysée est de 300 μm x 700 μm .

- Mesure de la concentration de U(VI).

La concentration en U(VI) des différentes solutions a été déterminée par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) en utilisant un appareil Perkin Elmer Optima 2000 DV. Les limites de détection et de quantification pour l'uranium sont respectivement 20 et 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

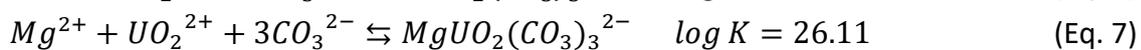
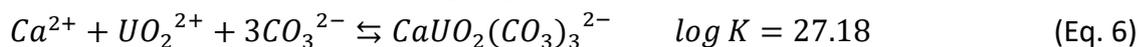
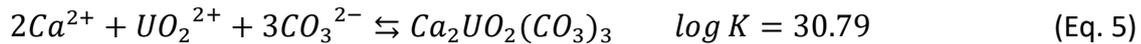
- Analyses par chromatographie ionique.

Cette technique a été utilisée pour mesurer les concentrations en cations (autre que U) et anions sur les échantillons d'eau naturelle. Les mesures ont été réalisées avec un appareil Dionex ICS 3000, équipé d'une colonne Dionex Ion Pac AS19. Des solutions d'acide méthanesulfonique (20 mM) et de NaOH (100 mM) ont été utilisées respectivement comme phases mobiles pour les cations et les anions.

- Spéciation aqueuse de l'uranium.

La spéciation aqueuse de U(VI) et les indices de saturation (IS) pour les phases contenant U(VI) ont été calculés à l'aide du logiciel PHREEQC²¹⁸. Les bases de données

thermodynamiques utilisées ont été choisies en fonction de la composition du milieu aqueux souhaité. De ce fait, la spéciation de U(VI) dans la première étude et la troisième (équivalent de la spéciation de U(VI) dans l'eau pure) a été calculée avec la base de données PHREEQC complétée avec la base de données fournie par la Japan Atomic Energy Agency²¹⁹. La spéciation de U(VI) de la seconde étude (utilisant l'eau de Belzanne et les solutions reconstituées) a été calculée avec la base de données sit.dat, souvent utilisée pour caractériser la distribution des espèces aqueuses de l'uranium dans les eaux issues de mines, et a été incrémentée des réactions suivantes reportées de Dong & Brooks²²⁰ pour prendre en compte la complexation avec les espèces carbonatées :



Ces complexes ont été mis en évidence dans plusieurs études²²⁰⁻²²², et ont été rajoutés manuellement dans la base en prenant en compte les données de la littérature^{223,224}. La spéciation de U(VI) a été calculée en considérant des eaux en équilibre ou non avec le CO₂ atmosphérique et les compositions aqueuses reportées dans les tableaux II.1 et II.2. Pour faire varier le pH lors des calculs de spéciation, le pH a été ajusté en ajoutant des petites quantités de solutions de HNO₃ et NaOH concentrées.

II.5) Protocole expérimental des expériences d'adsorption en phase aqueuse

II.5.1) Réalisations des expériences d'adsorption en système fermé « batch » : mesures de pH optimal, cinétiques et isothermes d'adsorption

Ces expériences ont permis de mesurer la capacité d'adsorption d'un matériau vis-à-vis de U(VI) en absence de CO₂ atmosphérique en fonction de plusieurs paramètres (pH, concentration initiale, temps de contact, ...). Ces expériences en système fermé « batch » ont été réalisées avec le dispositif reporté à la figure II.2. Le montage est constitué de 5 réacteurs de 200 mL à double parois, thermostatés, et permet de travailler sous atmosphère contrôlée en faisant buller de l'air reconstitué (80 % N₂ et 20 % O₂). Pour réaliser une expérience d'adsorption, 100 mL de solution de nitrate d'uranyle sont placés sous agitation et dégazés dans chaque batch pendant 30 minutes. La température des réacteurs est maintenue à 20°C pendant les tests et l'agitation de la solution est fixée à 750 tours par minute. Après dégazage, le pH des solutions est ajusté par ajouts de volumes négligeables (inférieur à 1% du volume total) de solution d'acide nitrique (HNO₃) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 1 M pour atteindre le pH désiré. 10 mg d'adsorbant sont ensuite ajoutés à la solution, ce qui constitue le t₀ du test d'adsorption. La solution est ensuite laissée sous agitation à température et atmosphère contrôlées tout le temps de l'expérience. Lorsque le temps de contact requis est atteint, 24 mL de la solution sont prélevés et filtrés à 0,45 µm. Le filtrat est acidifié avec de l'acide nitrique pour éviter toute

précipitation de l'uranium avant analyse. La concentration de U(VI) est ensuite mesurée par ICP-OES.



Figure II.2. Montage expérimental utilisé pour les tests d'adsorption de U(VI) en système fermé « batch ».

Le taux d'abattement E (%) et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$) ont été calculés d'après les relations suivantes :

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_{\text{sorbant}}} \times V_{\text{solution}} \quad (\text{Eq. 9})$$

où C_0 est la concentration initiale (t_0) en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, C_t la concentration en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ après t min d'adsorption, C_e la concentration aqueuse mesurée à l'état stationnaire en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. m_{sorbant} est la masse en g d'adsorbant engagé et V_{solution} est le volume de solution utilisé en L.

Le coefficient de distribution K_d a également été calculé pour quantifier la distribution de l'uranium entre la solution et la phase solide, selon l'expression suivante³⁵:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad K_n = \frac{K_d}{d_f} \quad (\text{Eq. 10})$$

avec C_s et C_e qui sont les concentrations en U(VI) adsorbé sur le solide ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$) et la concentration de U(VI) à l'équilibre dans la solution ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

K_n exprimé en $\text{L} \cdot \text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{fonction}^{-1}$, est la forme normalisée de K_d obtenue en divisant K_d par d_f qui est la densité de fonction NH_2 de surface ($\text{fonctions} \cdot \text{nm}^{-2}$).

Les paramètres cinétiques du modèle de type pseudo-second ordre ont été calculés selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.11})$$

Avec q_e et q_t ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$) qui sont les quantités de U(VI) adsorbé sur le matériau à l'équilibre et au temps t (min), et k_2 la constante de taux d'adsorption ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Les isothermes d'adsorption ont été affinées selon le modèle de Langmuir pouvant être exprimé selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.12})$$

Avec q_{\max} la quantité maximale adsorbée de U(VI) ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$), C_e est la concentration à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_L est la constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

II.5.2) Réalisations des expériences de désorption en système fermé « batch »

La régénération de l'adsorbant SBA-15- N_2C_1 a été étudiée en mode « batch ». Pour ce faire, plusieurs cycles successifs d'adsorption-désorption ont été réalisés en système fermé « batch ». L'étape d'adsorption d'un cycle consiste à mettre en contact 100 mL de solution de nitrate d'uranyle ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à $\text{pH} = 6$, à $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et en absence de CO_2 atmosphérique pendant 1 h. Après l'adsorption, l'étape de désorption d'un cycle est effectuée en abaissant le pH de la solution à 3 (contenant le matériau sur lequel U(VI) est adsorbé) en ajoutant une solution HNO_3 (1M). L'agitation, le bullage et la température sont maintenus pendant 30 min. 24 mL de solution surnageante sont ensuite prélevées, filtrées et acidifiées. La concentration aqueuse de U(VI) désorbée est ensuite mesurée par ICP-OES.

II.5.3) Réalisation des expériences d'adsorption en conditions dynamiques

Les expériences d'adsorption en conditions dynamiques ont été réalisées en utilisant le dispositif expérimental de la figure II.3.a. Pour la réalisation de la colonne, l'adsorbant est pastillé, broyé et tamisé afin d'obtenir des particules dont la taille est comprise entre 0,2 et 0,4 mm. Ce procédé permet d'éviter à la solution qui traverse la colonne de suivre des chemins préférentiels ou d'éviter les pertes de charge pour les matériaux trop pulvérulents. Lors du remplissage de la colonne, de la laine de quartz et des grains de carborundum sont utilisés pour maintenir en place le matériau et stabiliser le lit (Figure II.3.b). Des tests préliminaires, ont permis de vérifier l'inertie chimique de la laine de quartz et des grains de carborundum utilisés vis-à-vis de l'uranium. Avant les tests d'adsorption, le pH de la solution est ajusté à 6 dans une fiole de 1 L avant d'être transvasée dans une fiole de 3 L qui sert de

réservoir en amont. La solution est alors pompée au moyen d'une pompe HPLC et traverse la colonne d'adsorbant. Des fractions de liquides sont collectées manuellement à intervalles de temps réguliers en sortie de colonne. Les échantillons collectés sont ensuite analysés par ICP-OES et/ou chromatographie ionique. Notons que les expériences ont été réalisées en utilisant des colonnes en verre qui ont la particularité de posséder une double enveloppe permettant le contrôle de la température d'adsorption. Elles diffèrent par leur diamètre et leur longueur qui ont été adaptés en fonction des capacités d'adsorption des matériaux adsorbants, des concentrations en U(VI) étudiées et des cinétiques d'adsorption.

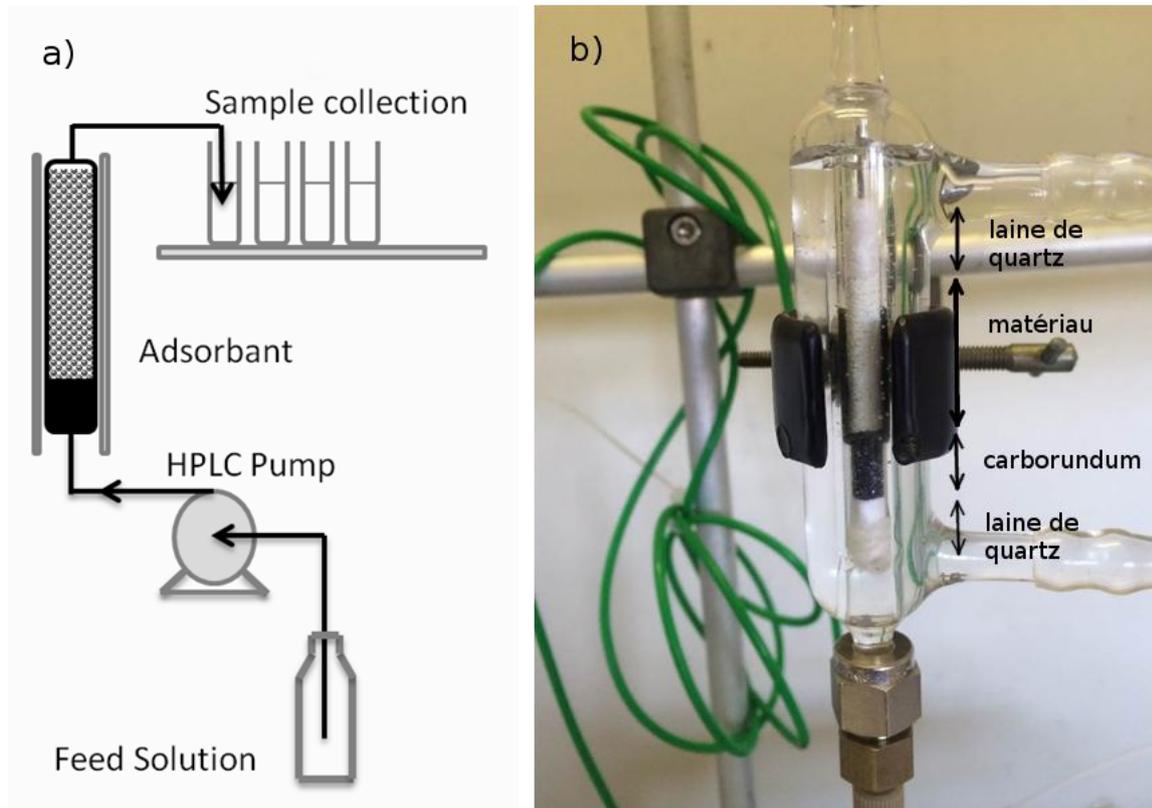


Figure II.3. Montage expérimental utilisé pour les expériences d'adsorption de U(VI) en conditions dynamiques : a) montage général ; b) colonne d'adsorbant.

Les prélèvements réalisés en sortie de colonne ont permis de tracer des courbes de percée qui représentent la variation de la concentration aqueuse en U(VI) par rapport à la concentration initiale (C/C_0) en fonction du volume élué ou du temps. A partir des points expérimentaux, il est possible de modéliser la courbe de percée à l'aide d'une courbe de distribution gaussienne cumulative $E(t)$ (modélisation de C/C_0) qui est ajustée par rapport aux valeurs de μ_1 et σ^2 , qui représentent le moment d'ordre 1 et le moment de second ordre. Lorsque la courbe de percée est exprimée en fonction du temps, μ_1 est obtenu par la mesure du temps de rétention t_r de U(VI) par la relation $E(t_r) = 0,5$ (voir Figure II.4).

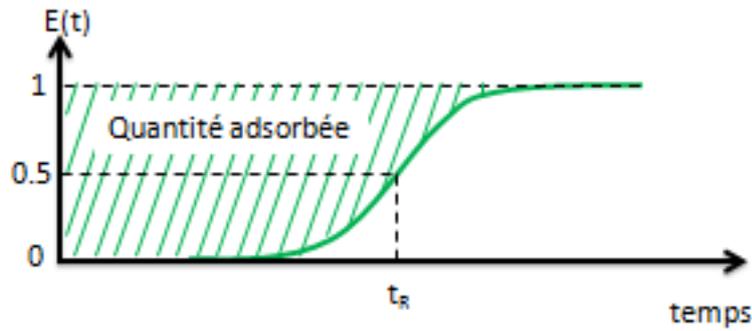


Figure II.4. Exemple d'une courbe de percée et mesure du temps de rétention t_r .

De ce fait $E(t)$, μ_1 et σ^2 peuvent être exprimés selon les expressions suivantes :

$$E(t) = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\left(\frac{t-t_r}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2} dt \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\mu_1 = t_r = \int_0^\infty (1 - E(t)) dt \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^\infty 2t (1 - E(t)) dt - t_r^2 \quad (\text{Eq. 15})$$

II.5.4) Réalisation des expériences de désorption en conditions dynamiques.

La régénération des matériaux testés en conditions dynamiques a également été étudiée. Les tests ont été réalisés en utilisant le même montage que celui utilisé pour les expériences d'adsorption. Pour ce faire, après adsorption de U(VI) sur le matériau, une solution désorbante est utilisée comme éluant. Une solution de HNO_3 (1 M) a été utilisée dans le cas de SBA-15- N_2C_1 et Si-rod- N_2C_1 .

**Chapitre III : Adsorption de l'uranium aqueux sur matériaux
mésoporeux fonctionnalisés ou non dans l'eau pure**

Chapitre III : Adsorption de l'uranium aqueux sur matériaux mésoporeux fonctionnalisés ou non dans l'eau pure

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication parue dans *Applied Materials & Interfaces* de l'*American Chemical Society* qui est présentée en annexes (Annexe 1)²²⁵.

L'objectif de ce chapitre sera, dans un premier temps, de caractériser plusieurs matériaux mésoporeux qu'ils soient fonctionnalisés ou non, ainsi que de tester préliminairement leur capacité d'adsorption en uranium aqueux en mode « batch » (sections III.1 et III.2). Les résultats d'adsorption de U(VI) obtenus permettront de sélectionner les matériaux les plus efficaces pour l'étude qui utilisera ensuite l'eau d'exhaure du site minier de Bellezane. Ces derniers seront caractérisés et testés plus finement afin de mieux comprendre les mécanismes qui régissent le phénomène d'adsorption aqueux de U(VI) avec une eau naturelle (chapitre IV).

III.1) Caractérisation structurale et texturale des matériaux

III.1.1) Silices mésoporeuses à réseau hexagonal: SBA-15, SBA-15-NC₁, SBA-15-NC₂, SBA-15-N₂C₁ et SBA-15-N₂C₁-CS.

Des analyses en diffraction de rayons X ont été réalisées sur ces échantillons afin de vérifier la conservation de la mésostructuration de la porosité des matériaux fonctionnalisés avec les fonctions aminopropyles (voir figure III.1). Pour l'échantillon SBA-15, trois pics, à la fois bien définis et intenses, localisés à 0,9°, 1,5° et 1,8° 2θ, sont observés. Ces pics correspondent respectivement aux réflexions sur les plans (100), (110) et (200) et sont caractéristiques d'une symétrie hexagonale ($p6mm$)¹⁴¹. Les paramètres de maille correspondant sont présentés dans le tableau III.1. Le paramètre de maille « a » (voir figure III.1) a pu être mesuré à 11,1 nm, valeur cohérente avec celles de la littérature²²⁶. Les diffractogrammes obtenus pour les matériaux fonctionnalisés par greffage, c'est-à-dire SBA-15-NC₁, SBA-15-NC₂ et SBA-15-N₂C₁, présentent des pics de diffraction comparables à celles du matériau parent (i.e. SBA-15) confirmant bien la préservation de la porosité ordonnée à longue distance après la fonctionnalisation par greffage. De plus, l'absence de décalage significatif de la raie (100) indique que le paramètre de maille a n'a été que peu affecté durant le greffage. Les valeurs du paramètre de maille a pour les matériaux fonctionnalisés par greffage sont comprises entre 11,1 et 11,3 nm, valeurs proches de celles obtenues pour l'échantillon non greffé (11,1 nm). Une baisse en intensité relative est remarquée entre la raie (100) et les raies (110) et (200). Ceci est dû à l'incorporation de ligands organiques à la surface de la matrice inorganique. En effet, la variation du coefficient d'absorption entre la structure inorganique avant greffage et après greffage peut être à l'origine de la baisse

observée²²⁷. Pour le matériau fonctionnalisé par co-condensation, SBA-15-N₂C₁-CS, bien que les 3 pics caractéristiques soient présents et facilement repérables, une diminution plus importante de l'intensité des raies (110) et (200) est également observée. Ce dernier résultat montre que le matériau obtenu par co-condensation possède bien une structure hexagonale semblable au matériau parent.

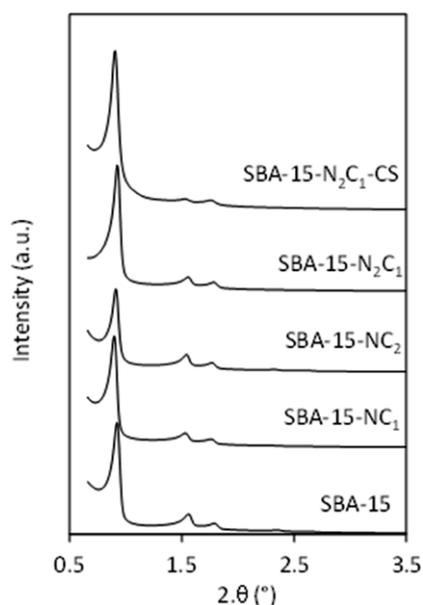


Figure III.1. Diffractogrammes de rayons X à bas angles de la SBA-15 et de ses homologues fonctionnalisés par greffage et par co-condensation.

Des isothermes de physisorption d'azote ont également été réalisées sur ces échantillons et les résultats sont représentés sur la figure III.2. Les données texturales calculées à partir des isothermes sont détaillées dans le tableau III.1.

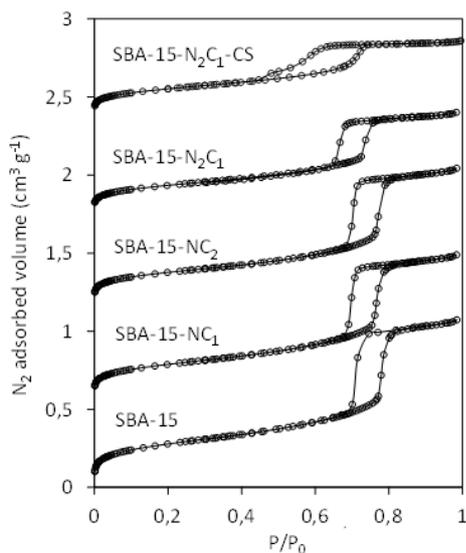


Figure III.2. Isothermes de physisorption d'azote obtenues pour les matériaux SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés. Par souci de clarté, chaque isotherme a été décalée verticalement de 0,6 cm³.g⁻¹ l'une de l'autre.

Les isothermes de physisorption d'azote sont toutes de type IV. L'échantillon SBA-15 et ses homologues greffés présentent une hystérèse de type H1 selon la classification de l'IUPAC²²⁸. La forme de l'isotherme et le type d'hystérèse obtenus sont caractéristiques des matériaux mésoporeux à porosité ordonnée à longue distance et à distribution étroite de la taille des mésopores (ici de formes cylindriques). De ce fait, ces résultats confirment bien la conservation de la mésostructuration. L'isotherme obtenue pour l'échantillon SBA-15-N₂C₁-CS, bien que légèrement différent à ceux des échantillons greffés, est une isotherme de type IV, avec un plateau d'adsorption à des valeurs élevées de P/P₀, caractéristique des solides mésoporeux. Cependant, l'hystérèse n'est plus de type H1 (matériaux issus du greffage) mais de type H2²²⁸. Ce changement d'hystérèse indique une constriction partielle des mésopores, qui résulte par une désorption à des valeurs P/P₀ plus faible. De ce fait, l'hystérèse de type H2 suggère que le matériau obtenu possède une porosité ordonnée à plus faible distance, confirmant les résultats de diffraction de rayons X.

Concernant les propriétés texturales (Tableau III.1), l'échantillon SBA-15 présente des propriétés texturales proches de celles trouvées dans la littérature²²⁹, soit une surface spécifique supérieure à 500 m².g⁻¹, un volume poreux d'environ 1 cm³.g⁻¹, et un diamètre moyen de pore à environ 7,5 nm. La fonctionnalisation d'un matériau induit généralement une forte modification des propriétés texturales. En effet, il est observé dans le cas des matériaux fonctionnalisés par greffage que ces derniers présentent une plus faible surface spécifique par rapport à la SBA-15, allant de 346 m².g⁻¹ (SBA-15-NC₂) à 267 m².g⁻¹ (SBA-15-N₂C₁). Une évolution comparable est également observée pour le volume poreux qui chute de 1,05 cm³.g⁻¹ pour le matériau parent, à 0,8 - 0,9 cm³.g⁻¹ pour SBA-15NC₁ et SBA-15-NC₂ et est égal à 0,5 cm³.g⁻¹ pour SBA-15-N₂C₁. Cette diminution est attribuée au recouvrement de la surface des mésopores par les fonctions organiques greffées et non à une modification de la structure poreuse ordonnée du matériau greffé²³⁰. Ainsi, la plus forte diminution de la surface spécifique et du volume poreux est clairement liée à la quantité de fonctions greffées par unité de masse (mmol.g⁻¹). En effet, l'encombrement stérique des groupements organiques greffés dont la longueur de la chaîne mesure environ 0,5 nm²³¹, réduit drastiquement le diamètre des mésopores. La taille des mésopores décroît de 7,5 nm pour la SBA-15 à 6,1 nm pour SBA-15-N₂C₁ expliquant bien la diminution du volume poreux et de la surface spécifique. La fonctionnalisation par greffage entraîne également un épaississement des parois (de 3,6 nm pour SBA-15 à 5,0 nm pour SBA-15-N₂C₁ par exemple). L'échantillon SBA-15-N₂C₁-CS présente des propriétés texturales proches du matériau SBA-15-N₂C₁ obtenu par greffage, avec volume poreux plus faible et une épaisseur de mur plus grande.

Des analyses élémentaires C-H-N ont été réalisées sur les échantillons de SBA-15 fonctionnalisés par greffage ou co-condensation afin de quantifier la fonctionnalisation. Les résultats sont également reportés dans le tableau III.1. Les matériaux de type SBA-15-NC₁, SBA-15-N₂C₁ et SBA-15-N₂C₁-CS présentent une teneur en fonctions -NH₂ comparables lorsque cette dernière est normalisée par unité de masse d'adsorbant, qui est d'environ 1 mmol.g⁻¹. Le matériau SBA-15-NC₂ présente une teneur plus faible en fonctions -NH₂, mesurée à 0,76 mmol.g⁻¹. Les densités de fonctions de surface des différents matériaux ont

également été calculées et sont présentées dans le tableau III.1. De même que pour la teneur en fonctions $-NH_2$, les matériaux SBA-15-NC₁, SBA-15-N₂C₁ et SBA-15-N₂C₁-CS possèdent des densités de fonctions de surface comparables (1,8 à 2,3 NH₂.nm⁻²), alors que celle de la SBA-15-NC₂ est légèrement inférieure (1,3 NH₂.nm⁻²).

Tableau III.1. Propriétés structurales et texturales des matériaux SBA-15 et SBA-15 amino fonctionnalisés.

Echantillons	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	V _p ^a (cm ³ g ⁻¹)	D _{BJH} ^a (nm)	d ₁₀₀ ^b (nm)	a ^b (nm)	w ^b (nm)	Teneur NH ₂ ^c (mmol.g ⁻¹)	f ^c (NH ₂ .nm ⁻²)
SBA-15	535	1.05	7.5	9.6	11.1	3.6	-	-
SBA-15-NC ₁	325	0.87	7.2	9.8	11.3	4.1	0.98	1.8
SBA-15-NC ₂	346	0.83	7.3	9.7	11.2	3.9	0.76	1.3
SBA-15-N ₂ C ₁	267	0.59	6.1	9.6	11.1	5.0	1.03	2.3
SBA-15-N ₂ C ₁ -CS	292	0.45	5.7	9.7	11.2	5.5	1.00	2.1

^a, Propriétés texturales issues de la physisorption d'azote; ^b, caractéristiques de la structure poreuse obtenues à partir des diffractogrammes de rayons X: d₁₀₀ est la distance entre les plans (100), a est le paramètre de maille obtenu à partir de la d₍₁₀₀₎, en appliquant la formule : $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$, w est l'épaisseur des parois obtenue via l'équation : $w = a - D_{BJH}$; ^c f est la densité de fonctions de surface obtenue via la formule:

$$f = \frac{NH_2 \text{ content} * Avogadro \text{ number}}{S_{BET} * 10^{21}}$$

La présence des groupements amines et alkyles a été vérifiée par analyse spectroscopique infrarouge sur les échantillons de SBA-15 fonctionnalisés et les spectres sont présentés dans la figure III.3.

Pour l'échantillon parent SBA-15, deux bandes d'absorption peuvent être distinguées. La première située à $\approx 3734 \text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations associées à l'élongation des groupements silanols (Si-OH) isolés. La seconde bande située à $\approx 3539 \text{ cm}^{-1}$, de plus faible intensité et plus large, est due aux atomes H liés aux groupements silanols^{232, 233}. Ces bandes sont également présentes sur les matériaux fonctionnalisés avec des groupements $-NH_2$ mais possèdent des intensités bien moins élevées. Cette baisse d'intensité indique une diminution de la présence de groupement $-OH$ des silanols de surface liée à la fonctionnalisation qui s'effectue sur ces mêmes groupements silanols selon le mécanisme présenté dans la figure III.4.

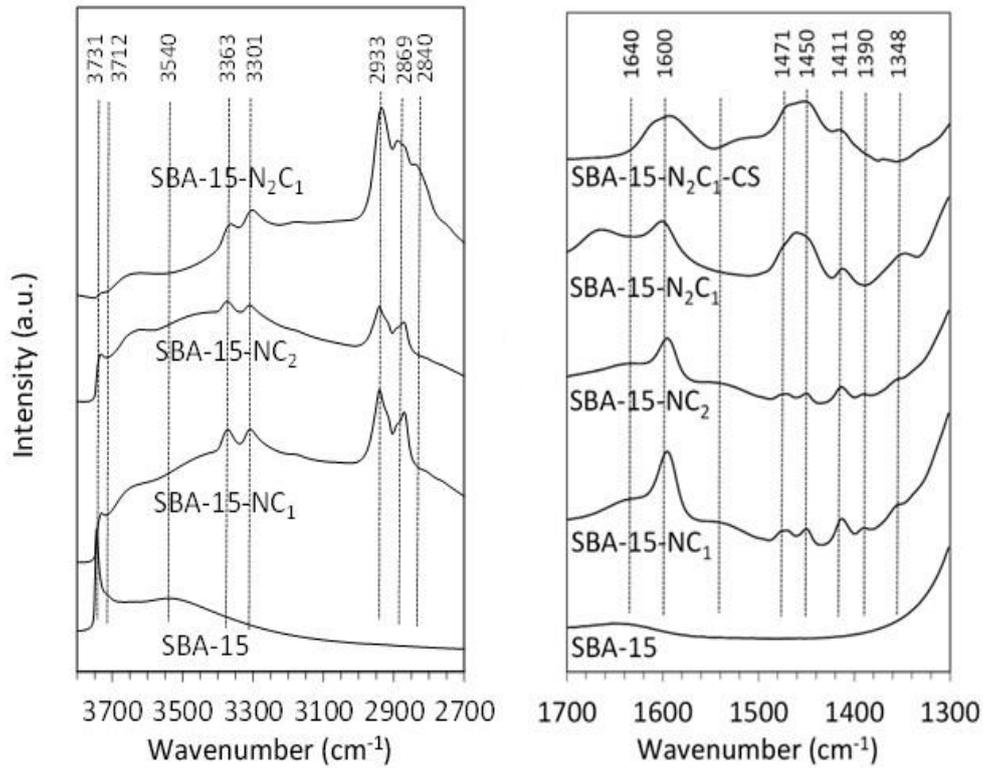


Figure III.3. Spectres infrarouges obtenus pour les matériaux SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés.

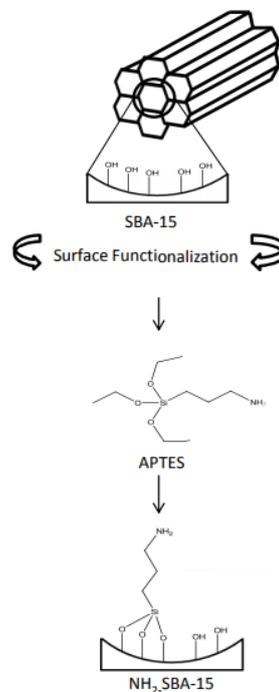


Figure III.4. Principe de fonctionnalisation de surface par greffage post synthèse sur le matériau SBA-15 avec des groupements aminopropyltriméthoxysilane (APTÉS) (d'après Bahrami *et al.* modifié)²³⁴.

D'autres bandes d'absorption apparaissent également sur les spectres infrarouges des matériaux fonctionnalisés. Parmi elles, les bandes situées à 3363 et 3301 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des groupements $-\text{NH}_2$, et également les bandes situées entre 2840 et 2930 cm^{-1} qui représentent les vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des groupements alkyles ($-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$) dont l'intensité augmente avec la teneur en groupements amines apportés par la fonctionnalisation²³³. La présence de faibles bandes d'absorption de groupements méthyles résiduels indiquent la présence de groupements éthoxy ou méthoxy qui n'ont pas été hydrolysés lors du greffage²³⁵. Dans la région située entre 1300 et 1700 cm^{-1} , des bandes d'absorption sont également détectées pour les solides fonctionnalisés. La bande située à $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$, qui est plus large pour l'échantillon co-condensé est due aux vibrations de déformation des groupements amines²³⁶. Il est à noter que l'intensité de cette bande augmente également avec la teneur en fonctions amines¹⁵⁶. Des bandes sont aussi détectées aux nombres d'ondes 1450 et 1390 cm^{-1} qui résultent des vibrations de déformation asymétriques et symétriques des groupements méthyles résiduels. Les bandes observées à 1472 et 1411 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformations des groupements $-\text{CH}_2$ et $\text{Si}-\text{CH}_2$ ²³⁷. Les bandes de faibles intensités à 1640 et 1643 cm^{-1} observables sur les échantillons SBA-15-NC₁ et SBA-15-NC₂, correspondent aux vibrations de déformation des groupements NH_3^+ , indiquant la présence de paires zwitterioniques résultant d'une réaction acido-basique entre le groupement aminé et les groupements silanols restant^{156,227,238} (Figure III.5).

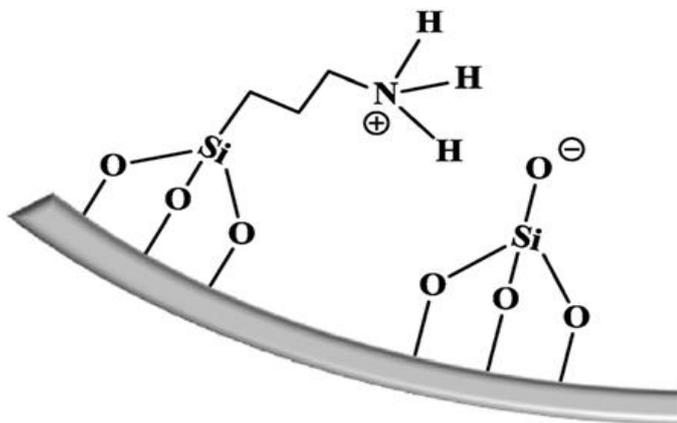


Figure III.5. Espèces zwitterioniques présentes sur la surface des matériaux fonctionnalisés²³⁸.

Ces caractérisations montrent que la méthode de greffage utilisée a permis d'introduire des fonctions amines dans les mésopores. Ces fonctions ont été quantifiées et les matériaux obtenus ont conservé la mésostructuration de la silice hexagonale SBA-15 parent.

III.1.2) Silices mésoporeuses à réseau cubique: KIT-6, KIT-6-N₂C₁

Les échantillons de KIT-6 et KIT-6-N₂C₁ ont été également caractérisés pour vérifier l'impact du greffage sur la mesostructuration et quantifier les fonctions greffées. Les diffractogrammes de rayons X de ces échantillons sont présentés dans la figure III.6. La présence des différents pics de diffractions pour chaque échantillon indique que ces derniers possèdent une structure mésoporeuse ordonnée à long distance²⁰⁹. L'échantillon KIT-6 présente deux pics de diffractions bien définis, situés aux alentours de 0,95 et 1,10° 2θ, qui correspondent aux réflexions sur les plans (211) et (220)²⁰⁹. Ces pics sont caractéristiques d'une structure tridimensionnelle de symétrie cubique (Ia3d). Les paramètres structuraux sont présentés dans le tableau III.2. Le paramètre de maille « a », a été mesuré à 23,3 nm, valeur cohérente par rapport à la littérature^{209, 239}. Le diffractogramme de l'échantillon greffé KIT-6-N₂C₁ présente également des raies dont les positions correspondent à celles des raies du matériau parent KIT-6, ce qui confirme la conservation de la structure mésoporeuse ordonnée à longue distance après greffage. Comme pour les échantillons de SBA-15 et ses homologues greffés, le paramètre de maille « a » pour l'échantillon greffé n'a que peu changé (22,5 nm pour KIT-6-N₂C₁). Une baisse de l'intensité relative est également observable pour les raies (211) et (220) due à l'incorporation des fonctions organiques.

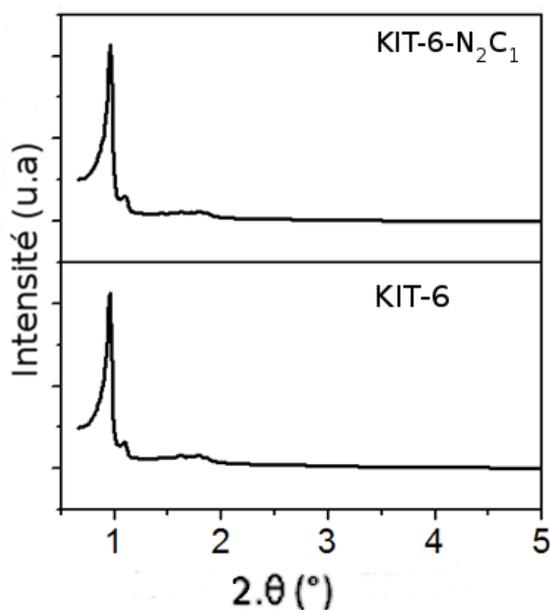


Figure III.6. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour la silice mésoporeuse ordonnée KIT-6 avant et après greffage avec N₂C₁.

Des isothermes de physisorption d'azote ont été réalisées sur les échantillons de KIT-6 avant et après greffage de N₂C₁. Ces résultats sont présentés dans la figure III.7. Les données texturales calculées à partir des isothermes sont reportées dans le tableau III.2. Les isothermes obtenues pour la KIT-6 et la KIT-6-N₂C₁ sont, selon la classification proposée par l'IUPAC, des isothermes de types IV présentant une hystérèse de type H1 caractéristiques des solides mésoporeux avec une distribution étroite de la taille des pores. Ceci confirme la

préservation de la structure mésoporeuse après fonctionnalisation. Les propriétés texturales sont présentées dans le tableau III.2. Le matériau KIT-6 présente une surface spécifique supérieure à $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, un volume poreux de $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et un diamètre de pore à $6,2 \text{ nm}$, proches des valeurs de la littérature²⁴⁰. Tout comme la SBA-15 après fonctionnalisation, il est observé une diminution du diamètre des mésopores ($5,6 \text{ nm}$), du volume poreux ($0,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et de la surface spécifique ($404 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), liées aux fonctions organiques greffées.

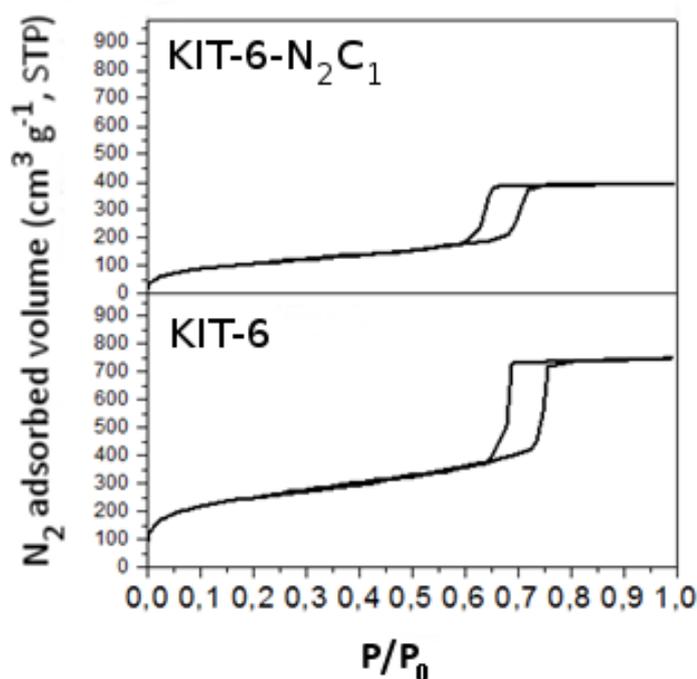


Figure III. 7. Isothermes de physiorption d'azote obtenues pour les échantillons KIT-6 et KIT-6-N₂C₁.

Tableau III.2. Propriétés structurales et texturales des échantillons KIT-6 et KIT-6-N₂C₁.

Echantillons	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{p}^{a} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{BJH}}^{\text{a}}$ (nm)	d_{211}^{b} (nm)	a^{b} (nm)	w^{b}	Teneur NH_2^{c} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	f^{c} ($\text{NH}_2 \cdot \text{nm}^{-2}$)
KIT-6	902	1,20	6,2	9,5	23,3	2,1	-	-
KIT-6-N ₂ C ₁	404	0,61	5,6	9,2	22,5	2,0	1,55	2,3

^a, Propriétés texturales issues de la physiorption d'azote; ^b, caractéristiques de la structure poreuse obtenues à partir des diffractogrammes de rayons X: d_{211} est la distance entre les plans (211), a est le paramètre de maille obtenu à partir de la d_{211} , en appliquant la formule : $a = 6^{1/2} d_{211}$, w est l'épaisseur des parois obtenue via l'équation : $w = a/2 - D_{\text{BJH}}$; ^c f est la densité de fonctions de surface obtenue via la formule:

$$f = \frac{\text{NH}_2 \text{ content} \cdot \text{Avogadro number}}{S_{\text{BET}} \cdot 10^{21}}$$

Concernant la teneur en fonctions $-NH_2$ greffée sur $KIT-6-N_2C_1$ obtenue par analyse C-H-N (tableau III.2), plus de fonctions ont pu être greffées sur la $KIT-6-N_2C_1$ ($1,55 \text{ mmol.g}^{-1}$) que sur la $SBA-15-N_2C_1$ en relation avec la plus grande surface spécifique et le plus gros volume poreux de la $KIT-6$ par rapport à la $SBA-15$. Cependant la densité de fonctions $NH_2.nm^{-2}$ de la $KIT-6-N_2C_1$ ($2,31 \text{ NH}_2.nm^{-2}$) reste proche de celle obtenue pour la $SBA-15-N_2C_1$ ($2,3 \text{ NH}_2.nm^{-2}$) en raison de la grande surface spécifique de l'échantillon $KIT-6-N_2C_1$ après greffage.

Une caractérisation chimique par spectroscopie IR a aussi été réalisée sur les échantillons $KIT-6$ et $KIT-6-N_2C_1$ et les résultats sont présentés dans la figure III.8. Comme pour les échantillons $SBA-15$ vus précédemment, la nature des bandes présentes ici sont très similaires. Le spectre obtenu pour l'échantillon de $KIT-6$ présente une bande étroite centrée à $\approx 3748 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique des vibrations d'élongations des groupements silanols ($Si-OH$). D'autres bandes liées aux groupements hydroxyles peuvent être également visibles situées à $\approx 3537 \text{ cm}^{-1}$ et à $\approx 1646 \text{ cm}^{-1}$. Après l'étape de greffage, de nouvelles bandes liées aux fonctions organiques apparaissent. Une première bande située à $\approx 3369 \text{ cm}^{-1}$ est liée aux vibrations d'élongations asymétriques des liaisons N-H, et la bande située à $\approx 3305 \text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations d'élongations symétriques des liaisons N-H. Les bandes situées à ≈ 2937 et $\approx 2872 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des groupements alkyles. Enfin les bandes localisées à ≈ 1599 et 1460 cm^{-1} sont respectivement liées aux vibrations de déformations des liaisons N-H et C-H. En parallèle à l'apparition de ces nouvelles bandes, une diminution en intensité est observée pour les bandes liées aux groupements silanols sur l'échantillon fonctionnalisé, due à la fonctionnalisation qui s'effectue sur ces fonctions silanols. Tout comme pour les échantillons fonctionnalisés de $SBA-15$, ces caractérisations ont confirmé la conservation de la mésostructure et la présence des groupements aminopropyles sur le matériau $KIT-6-N_2C_1$.

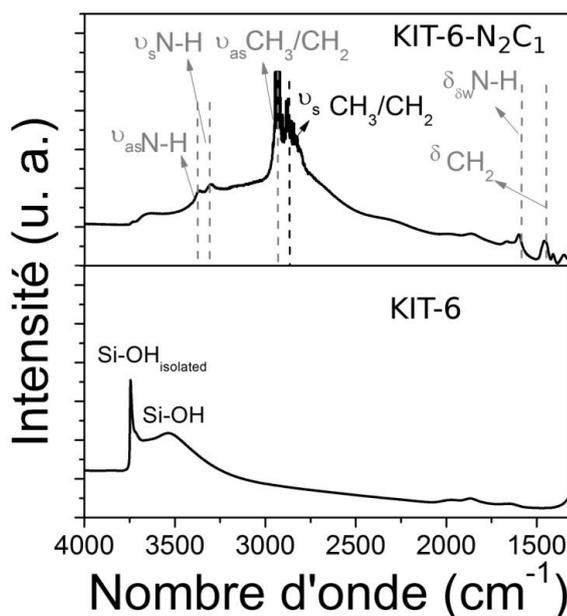


Figure III.8. Spectres infrarouges des échantillons $KIT-6$ et $KIT-6-N_2C_1$.

III.1.3) Silices mésoporeuses à réseau cubique: SBA-16, SBA-16-NC₁

L'échantillon SBA-16 et SBA-16-NC₁ ont été caractérisés de la même manière que les échantillons présentés précédemment afin de vérifier si l'échantillon SBA-16 a bien été greffé. Les diffractogrammes des rayons X sont présentés dans la figure III.9.

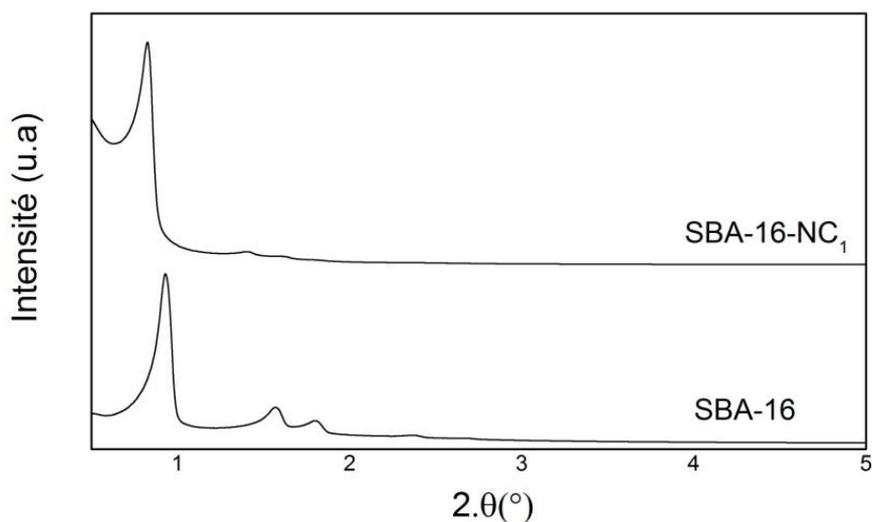


Figure III.9. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour la silice mésoporeuse ordonnée SBA-16 avant et après greffage avec NC₁.

Trois pics peuvent être observés sur l'échantillon SBA-16, le premier qui est le plus intense et situé aux alentours de $0,93^\circ 2\theta$ et correspond à la réflexion sur le plan (110), alors que les deux autres pics d'intensités plus réduites situés aux alentours de $1,5^\circ$ et $1,8^\circ 2\theta$ sont caractéristiques des plans (200) et (211)²⁴¹. Ces pics sont caractéristiques d'une structure cubique centrée (Im3m). Les paramètres structuraux sont présentés dans le tableau III.4. Le paramètre de maille « a » a été mesuré aux alentours de 13,3 nm pour l'échantillon parent, ce qui correspond à ce qui peut être trouvé dans la littérature. Après greffage, un décalage de l'ensemble des trois pics est observé vers les bas angles, indiquant une augmentation du paramètre de maille « a », estimé à 15 nm. Ce résultat est peu commun, étant donné que la littérature mentionne généralement soit une absence de modification du paramètre de maille « a »²⁴², soit un rétrécissement de celui-ci²⁴¹. Ce décalage n'est pas du non plus à un artefact étant donné que les échantillons ont été passés plusieurs fois en diffraction des rayons X. Cependant, ces pics montrent également une conservation de la mésostructuration de l'échantillon. Une diminution de l'intensité relative des pics chez le matériau greffé est également observée en comparaison avec le matériau parent, due aux fonctions organiques greffées.

Tableau III.3. Propriétés structurales et texturales des échantillons SBA-16 et SBA-16-NC₁.

Echantillons	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	V_p^a ($cm^3 g^{-1}$)	D_{BJH}^a (nm)	d_{110}^b (nm)	a^b (nm)	Teneur NH_2^c ($mmol.g^{-1}$)	f^c ($NH_2.nm^{-2}$)
SBA-16	851	0,67	3,8	9,4	13,3	-	-
SBA-16-NC ₁	343	0,36	3,7	10,6	15,0	1,13	1,98

^a, Propriétés texturales issues de la physisorption d'azote; ^b, caractéristiques de la structure poreuse obtenues à partir des diffractogrammes de rayons X: d_{110} est la distance entre les plans (110), a est le paramètre de maille obtenu à partir de la d_{110} , en appliquant la formule : $a = d_{110}\sqrt{2}$; ^c f est la densité de fonctions de surface obtenue via la formule :

$$f = \frac{NH_2 \text{ content} * Avogadro \text{ number}}{S_{BET} * 10^{21}}$$

Des isothermes de physisorption d'azote ont été réalisées sur les échantillons SBA-16 et SBA-16-NC₁ et les résultats sont présentés dans la figure III.10. Les données texturales des échantillons SBA-16 et SBA-16-NC₁ ont été calculées et présentées dans le tableau III.3. Les isothermes des deux échantillons sont, selon la classification de l'IUPAC, de type IV avec une hystérèse de type H2, caractéristiques de solides mésoporeux²²⁸ dont les mésopores présentent des constriction. Cette allure est caractéristique des silices mésoporeuses de type SBA-16 dont les mésopores forment des cavités sphériques accessibles par de petites ouvertures (< 4 nm)²⁴³. L'échantillon SBA-16 possède une surface spécifique supérieure à 800 $m^2.g^{-1}$, un volume poreux de 0,67 $cm^3.g^{-1}$ et un diamètre d'ouverture de pores aux alentours de 3,8 nm. Après greffage, il est observé une quantité d'azote adsorbée plus faible par rapport au matériau parent, phénomène lié à une diminution de la surface spécifique et également du volume poreux due à la présence de groupements amines dans la porosité. Une diminution de la taille des ouvertures des mésopores est également à noter pour SBA-16-NC₁ (3,7 nm) par rapport au matériau parent (3,8 nm).

Des analyses par spectroscopie infrarouge sur les échantillons SBA-16 et SBA-16-N₂C₁ ont été réalisées pour vérifier la présence des fonctions greffées et les résultats sont présentés dans la figure III.11. Comme pour les échantillons SBA-15 et KIT-6 décrits précédemment, la nature des bandes présentes ici est très similaire. Sur le spectre du matériau parent, une bande intense apparaît à $\approx 3744 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique des vibrations d'élongations des groupements Si-OH isolés, une autre bande à $\approx 3540 \text{ cm}^{-1}$ et $\approx 1643 \text{ cm}^{-1}$ toutes les deux liées aux groupements hydroxyles. A la suite du greffage, des bandes supplémentaires peuvent être observées à $\approx 3369 \text{ cm}^{-1}$ et 3306 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des groupements amines, et à $\approx 2940 \text{ cm}^{-1}$ et 2861 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des groupements alkyles. Enfin, la bande située à $\approx 1596 \text{ cm}^{-1}$ est liée aux vibrations de déformations des groupements amines. Tout comme pour les échantillons fonctionnalisés précédemment caractérisés, une diminution de l'intensité des bandes liées aux groupements

silanols résultant de la fonctionnalisation est observée. Les tests de caractérisation effectués ont permis ainsi de vérifier la conservation de la structure mésoporeuse ordonnée à longue distance et la présence des fonctions greffées sur le matériau SBA-16-NC₁.

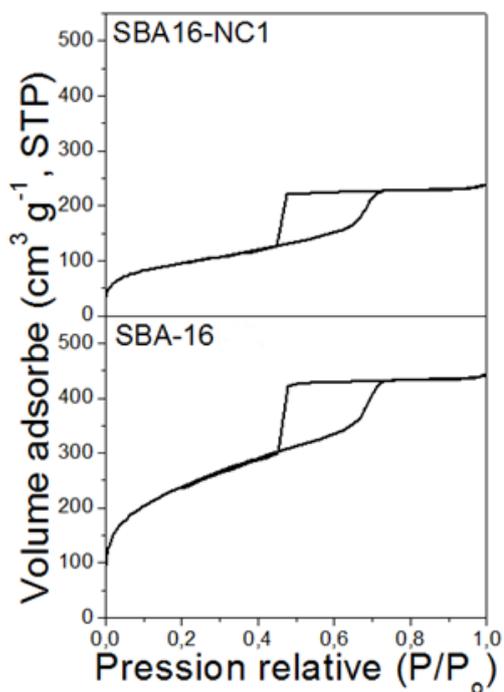


Figure III.10. Isothermes de physisorption d'azote obtenues pour les échantillons SBA-16 et SBA-16-NC₁.

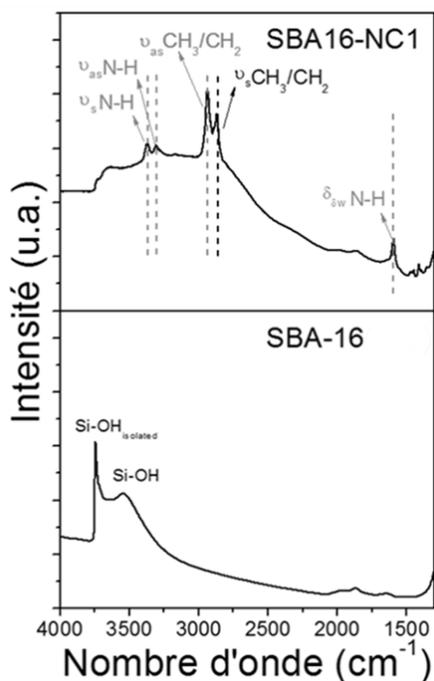


Figure III.11. Spectres infrarouges des échantillons SBA-16 et SBA-16-NC₁.

Concernant la teneur en fonctions $-NH_2$ greffées sur SBA-16-NC₁ obtenue par analyse C-H-N (tableau III.3), plus de fonctions ont pu être greffées sur la SBA-16-NC₁ (1,13 mmol·g⁻¹) que sur la SBA-15-NC₁ en relation avec la plus grande surface spécifique de la SBA-16 par rapport à la SBA-15. Cependant, la densité de fonctions $NH_2 \cdot nm^{-2}$ de la SBA-16-NC₁ (1,98 $NH_2 \cdot nm^{-2}$) reste proche de celle obtenue pour la SBA-15-NC₁ (1,8 $NH_2 \cdot nm^{-2}$) en raison de la grande surface spécifique de l'échantillon SBA-16-NC₁ après greffage.

III.1.4) Carbone mésoporeux par réplique: CMK-3

L'échantillon CMK-3 a été caractérisé dans un premier temps par diffraction de rayons X (Figure III.12). Le diffractogramme de l'échantillon présente 3 pics aux bas angles. Le premier qui est le plus fin et le plus intense correspond à réflexion sur le plan (100) alors que les deux autres qui sont à la fois moins bien définis et moins intenses correspondent aux réflexions sur les plans (110) et (200)²⁴⁴. Ces pics indiquent que le matériau possède une symétrie hexagonale (p6mm) tout comme la SBA-15, qui lui a servi de moule. Le tableau III.4 présente les propriétés structurales de l'échantillon CMK-3.

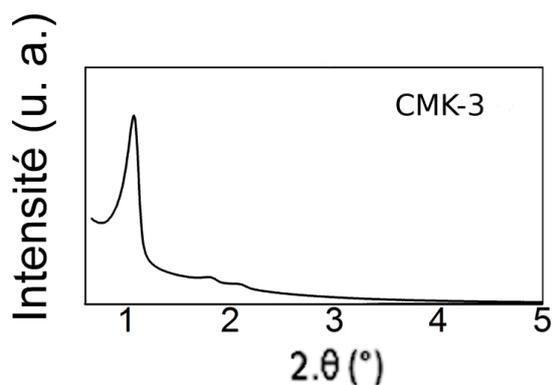


Figure III.12. Diffractogramme des rayons X obtenu pour l'échantillon CMK-3.

Une caractérisation texturale par physisorption d'azote a également été réalisée (Figure III.13). La surface spécifique mesurée pour l'échantillon CMK-3 est de 1027 m²·g⁻¹ avec un volume poreux de 0,953 cm³·g⁻¹, en accord avec ce qui peut être trouvé dans la littérature²⁴⁵. L'isotherme obtenue est de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux. Les données texturales de l'échantillon CMK-3 sont présentées dans le tableau III.4.

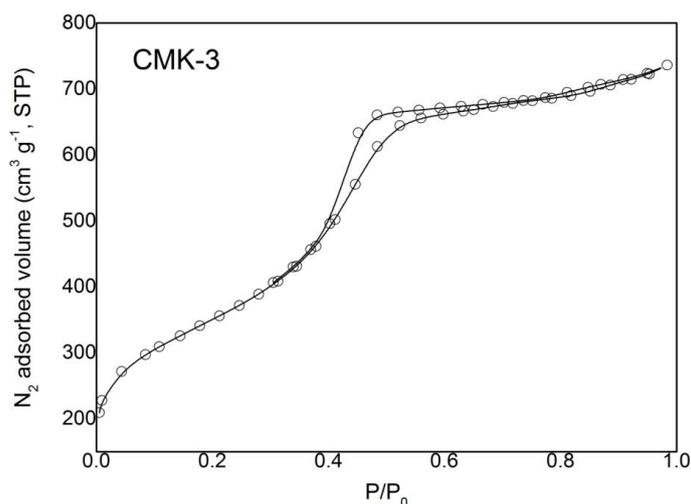


Figure III.13. Isotherme de physiorption d'azote obtenu pour l'échantillon CMK-3.

Tableau III.4. Propriétés structurales et texturales de CMK-3.

Echantillon	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	$d_{(110)}$ (nm) ^b	a (nm) ^b
CMK-3	1140	0,95	8,8	10,2

^a, Propriétés texturales issues de la physiorption d'azote; ^b, caractéristiques de la structure poreuse obtenues à partir des diffractogrammes de rayons X: d_{110} est la distance entre les plans (110), a est le paramètre de maille obtenu à partir de la distance réticulaire d_{110} , en appliquant la formule : $a = 2 \times 3^{-1/2} d_{110}$

III.1.5) Carbone mésoporeux par synthèse directe : FDU-16

Le diffractogramme de l'échantillon FDU-16 après pyrolyse à 1000 °C est présenté dans la figure III.14.

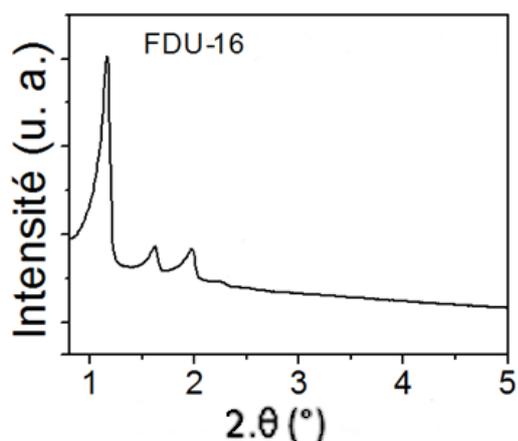


Figure III.14. Diffractogramme des rayons X obtenu pour l'échantillon FDU-16.

Plusieurs raies de diffraction peuvent être observées aux bas angles. Ces pics de diffraction indiquent que le matériau possède une porosité ordonnée de symétrie hexagonale (p6mm). Le premier pic situé à environ $1,15^\circ 2\theta$ correspond au plan (110), le second situé à environ $1,66^\circ 2\theta$ correspond au plan (200) alors que les deux derniers, situés respectivement à $1,95$ et $2,15^\circ 2\theta$ sont liés aux plans (211) et (220). La physisorption d'azote a également été réalisée sur l'échantillon FDU-16 et l'isotherme est présentée dans la figure III.13.

L'isotherme de physisorption d'azote présentée dans la figure III.15 de l'échantillon FDU-16 est de type I, caractéristique des matériaux microporeux. Les propriétés structurales et texturales de l'échantillon FDU-16 sont présentés dans le tableau III.5.

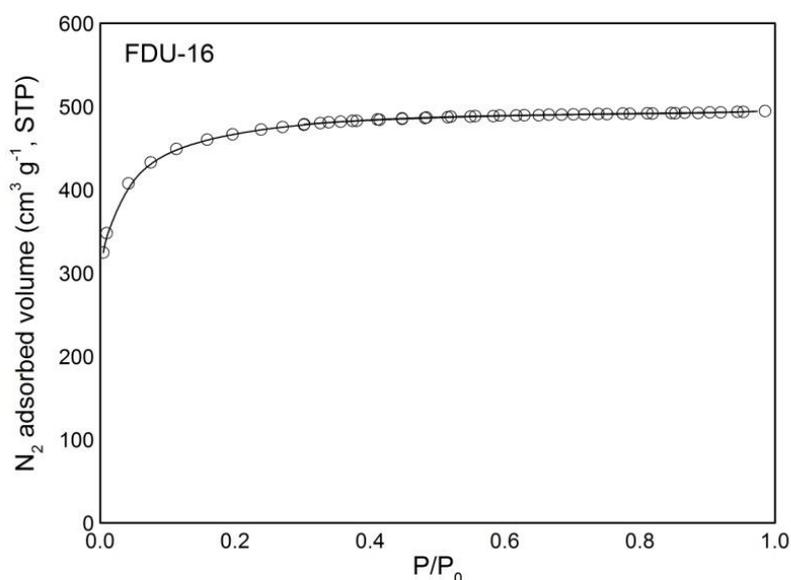


Figure III.15. Isotherme de physisorption d'azote obtenu pour l'échantillon FDU-16.

Tableau III.5. Propriétés structurales et texturales de FDU-16.

Echantillon	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	d_{110} (nm) ^b	a (nm) ^b
FDU-16	1742	0,76	7,7	10,9

^a, Propriétés texturales issues de la physisorption d'azote; ^b, caractéristiques de la structure poreuse obtenues à partir des diffractogrammes de rayons X: d_{110} est la distance entre les plans (110), a est le paramètre de maille obtenu à partir de la d_{110} , en appliquant la formule : $a = d_{110}\sqrt{2}$,

III.2) Propriétés d'adsorption des différents matériaux : pH d'adsorption optimal et capacités d'adsorption (cinétiques d'adsorption)

Les effets du pH sur l'adsorption de U(VI) ainsi que les cinétiques d'adsorption ont été mesurées sur les différents matériaux afin de déterminer le pH optimal d'adsorption, ainsi que la capacité maximale d'adsorption pour chaque matériau durant ces tests

préliminaires. Pour la mesure du pH optimal d'adsorption, le pH est ajusté (pH 3 à 7) avant la mise en contact du solide dans la solution. La valeur du pH ne varie pas ou très peu (<0,05 unité pH) au cours du processus d'adsorption.

III.2.1) Carbones mésoporeux à réseau cubique : CMK-3 et FDU-16

pH optimal d'adsorption : La figure III.16 présente l'évolution de l'adsorption de U(VI) sur les carbones mésoporeux CMK-3 et FDU-16 en fonction du pH entre 3 et 7. Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption de U(VI) sur ces matériaux. En effet, à pH = 3, pratiquement aucune adsorption n'est détectée pour les deux matériaux. A partir de pH = 4, la quantité de U(VI) adsorbée augmente progressivement avec la hausse du pH pour atteindre une valeur maximale à pH = 6, avec une capacité avoisinant $40 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ pour FDU-16 et $56 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ pour CMK-3. Pour les valeurs de pH supérieures à 6, une forte diminution de la quantité de U(VI) adsorbée est observable. Ces résultats obtenus sont en accord avec la littérature dans le cas de CMK-3^{196,246}. Dans le cas de FDU-16, aucun résultat n'a été reporté dans le cas de l'adsorption de U(VI) sur ce matériau. Dans la suite de l'étude, tous les tests réalisés se feront en ajustant la valeur initiale du pH à 6.

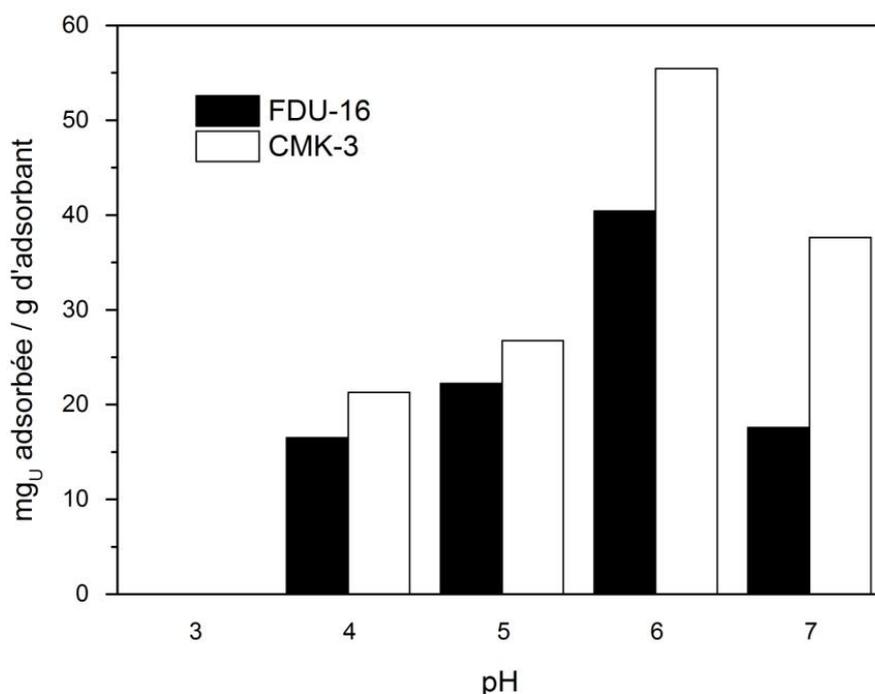


Figure III.16. Effet du pH sur l'adsorption de U(VI) sur les matériaux carbonés FDU-16 et CMK-3. Conditions : ratio m/V de $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, concentration initiale de U = $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, T = $20 \text{ }^\circ\text{C}$, durée du test = 90 min.

Cinétiques d'adsorption : L'effet du temps de contact entre U(VI) et les carbones mésoporeux testés sont présentés dans la figure III.17.

Les résultats expérimentaux obtenus ont pu être affinés à l'aide d'un modèle cinétique de pseudo second ordre (voir section II.5.1) qui est représenté ici par les lignes en pointillés dont les paramètres sont répertoriés dans le tableau III.6.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.11})$$

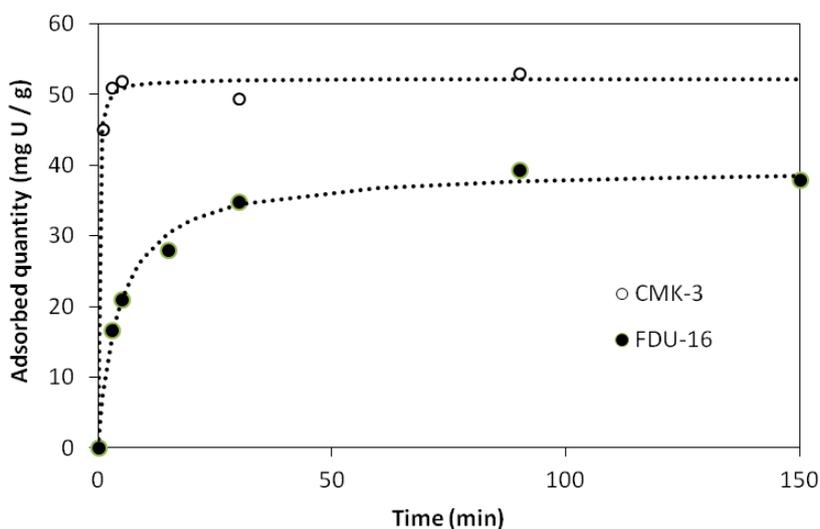


Figure III.17. Effets du temps de contact sur l'adsorption de U(VI) sur les carbonés mésoporeux FDU-16 et CMK-3. Conditions : ratio m/V de 0,1 g.L⁻¹, concentration initiale de U = 50 mg.L⁻¹, T = 20 °C, pH = 6.

Tableau III.6. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre calculés pour FDU-16 et CMK-3 obtenus à pH = 6.

Echantillons	Modèle cinétique				Abattement (%)
	Pseudo-second ordre				
	q _e (mg _U ·g ⁻¹)	k ₂ (g mg min ⁻¹)	R ²	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	
FDU-16	39	5,4·10 ⁻³	0,99	8,6	8
CMK-3	52	133,7·10 ⁻³	0,99	364,9	12

L'adsorption de U(VI) atteint un plateau plus ou moins rapidement selon le matériau. Pour l'échantillon CMK-3, la capacité totale d'adsorption du matériau est atteinte en moins de 15 min, alors que dans le cas de l'échantillon FDU-16, celle-ci n'est atteinte qu'au bout de 30 min. Les capacités d'adsorption mesurées pour les deux types de carbonés mésoporeux sont d'environ 52 mg_U·g⁻¹ pour l'échantillon CMK-3 et de 38 mg_U·g⁻¹ pour FDU-16. La plus faible capacité d'adsorption obtenue pour l'échantillon FDU-16 et aussi sa cinétique moins

rapide peuvent être reliées à sa plus faible surface spécifique par rapport à CMK-3, mais également à sa forte microporosité qui limite ainsi la diffusion de U(VI) dans les micropores et donc à l'ensemble des sites actifs. Il est également intéressant d'observer la valeur de h , taux d'adsorption initial, calculée en suivant la formule suivante :

$$h = k_2 \times q_e^2 \quad (\text{Eq.16})$$

avec h en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, k_2 la constante du modèle cinétique de second ordre en $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ et q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre en $\text{mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$.

Le taux d'adsorption initial obtenu par CMK-3 est supérieur à celui obtenu pour FDU-16, ce qui se traduit par une pente initiale beaucoup plus forte pour la courbe de cinétique obtenue pour CMK-3 par rapport à FDU-16. Enfin, les taux d'abattements obtenus pour CMK-3 et FDU-16 sont de 12 et 8 % respectivement. Le tableau III.7 compare les résultats obtenus avec des données de la littérature. On peut remarquer que la capacité d'adsorption mesurée pour le CMK-3 utilisé est inférieure d'un facteur deux par rapport à la valeur reportée de la littérature. Cette différence étant probablement due à un ratio m/V qui est deux fois moins important dans cette étude par rapport à la littérature.

Tableau III.7. Comparaison des capacités d'adsorption obtenues pour FDU-16 et CMK-3. Comparaison avec des données de la littérature pour CMK-3.

Echantillons	pH	[U] _{initiale} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$)	m/V ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Abattement (%)	Ref
FDU-16	6	50	637	39	0,1	8	-
CMK-3	6	50	1140	52	0,1	12	-
CMK-3	6	60	1143	125	0,2	-	¹⁹⁶

III.2.2) Silices mésoporeuses à réseau hexagonal : SBA-15, SBA-15-NC1, SBA-15-NC2, SBA-15-N₂C₁ et SBA-15-N₂C₁-CS

pH optimal d'adsorption : La figure III.18 présente les effets du pH sur l'adsorption de U(VI) sur la silice mésoporeuse SBA-15 et la version amino-greffée SBA-15-N₂C₁ à des valeurs de pH comprises entre 3 et 7. Les résultats montrent l'importance du pH dans l'adsorption de U(VI). Il est observé qu'à pH = 3, pratiquement aucune adsorption de U(VI) n'est détectée pour l'échantillon SBA-15, alors que dans le cas de SBA-15-N₂C₁, celle-ci est présente mais limitée, avec une quantité de U adsorbée inférieure à 100 $\text{mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$. La quantité de U(VI) adsorbée augmente avec le pH pour atteindre son maximum dans le cas des deux solides à pH = 6. La quantité adsorbée observée pour SBA-15 reste limitée (195 $\text{mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$) par rapport à

SBA-15-N₂C₁ (>550 mg_U.g⁻¹). Au-dessus de pH = 6, une diminution significative de l'adsorption de U(VI) est observable pour les deux matériaux. L'adsorption de U(VI) est optimale à pH = 6, ce qui est en accord avec la littérature que ce soit pour la SBA-15 ou d'autres silices mésoporeuses amino-greffées^{155,157}. Ainsi, les tests d'adsorption de U(VI) sur les silices mésoporeuses greffées ou non, décrits dans la suite de ce manuscrit ont été réalisés à pH 6.

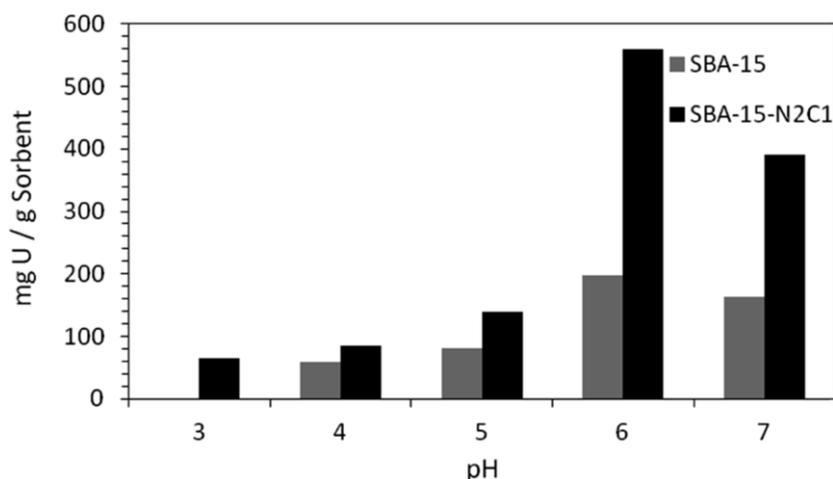


Figure III.18. Effet du pH sur l'adsorption de U(VI) dans le cas des matériaux SBA-15 et SBA-15-N₂C₁. Conditions : ratio m/V de 0,1 g.L⁻¹, [U(VI)]_{initiale} = 100 mg.L⁻¹, T = 20 °C, durée du test = 90 min.

Cinétiques d'adsorption : L'effet du temps de contact de U(VI) avec les échantillons de SBA-15 greffées ou non a été mesuré à pH = 6 et les résultats sont présentés dans la figure III.19. Les résultats expérimentaux obtenus peuvent être interprétés avec un modèle cinétique de pseudo-second ordre et les paramètres cinétiques sont reportés dans le tableau III.8. Les résultats montrent que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 15 min de contact pour tous les échantillons. De plus, les données obtenues montrent également que les fonctions organiques greffées n'occasionnent pas d'encombrement stérique important vis-à-vis des espèces aqueuses de l'uranyle, et que ces espèces peuvent diffuser librement dans la mésoporosité des matériaux greffés. La plus grande capacité d'adsorption a été mesurée pour l'échantillon SBA-15-N₂C₁ avec une valeur maximale de 588 mg_U.g⁻¹, suivi de l'échantillon SBA-15-NC₁ (480 mg_U.g⁻¹) et l'échantillon SBA-15-NC₂ qui possède la capacité d'adsorption la plus faible parmi les échantillons greffés (410 mg_U.g⁻¹). Le matériau SBA-15 parent présente la plus faible capacité d'adsorption dont la valeur est inférieure à 200 mg_U.g⁻¹. Il est également intéressant d'observer la valeur de h, valeur du taux d'adsorption initial, obtenus pour les échantillons SBA-15 greffés et non greffés. En effet, il est possible de voir en comparant les échantillons greffés et non greffés de SBA-15 que le taux d'adsorption initial diminue avec le greffage. En comparant les échantillons greffés entre eux, on remarque que la valeur de h diminue en fonction de la taille de la fonction greffée, NC₁ étant la moins importante avec NC₂ qui ont des tailles identiques et des valeurs de h proches, suivies de N₂C₁ dont la fonction greffée est la plus grande.

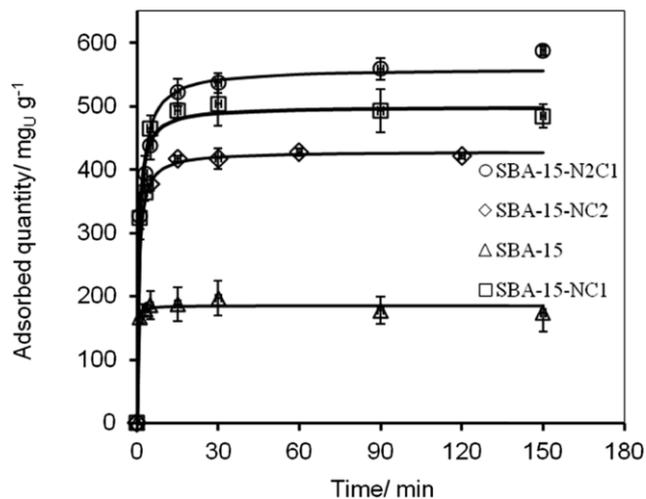


Figure III.19. Cinétique d'adsorption de U(VI) sur l'échantillon SBA-15 greffé et non greffé. . Conditions : ratio m/V de $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration initiale de U = $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, T = $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH = 6. Modélisation par un modèle cinétique de pseudo-second ordre (traits pleins).

Malgré un taux d'adsorption initial plus faible, le greffage n'influence pas significativement ni la cinétique d'adsorption (ou seulement à des temps très court inférieurs à 10 min), ni la capacité d'adsorption à l'équilibre du matériau.

Tableau III.8. Paramètres cinétiques obtenus pour les échantillons SBA-15 greffés et non greffés.

Echantillons	Modèle cinétique				Taux d'abattement (%)
	Pseudo-second ordre				
	q_e ($\text{mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	
SBA-15	185	0,053	0,99	1808	16
SBA-15-NC ₁	480	0,003	0,99	727	48
SBA-15-NC ₂	428	0,003	0,99	667	41
SBA-15-N ₂ C ₁	588	0,001	0,99	622	61

La fonctionnalisation permet donc d'augmenter significativement la capacité d'adsorption vis-à-vis de U(VI) sans modification importante de la cinétique de réaction. Le tableau III.8 compare les résultats obtenus pour SBA-15-N₂C₁ avec des résultats issus de la littérature avec d'autres silices SBA-15 fonctionnalisées. Par comparaison avec les valeurs de capacités d'adsorption issues de la littérature (tableau III.9), la SBA-15-N₂C₁ à pH = 6 présente une capacité d'adsorption ainsi qu'un taux d'abattement intéressants notamment pour un faible ratio m/V (0,1 g. L⁻¹).

Tableau III.9. Comparaison de la capacité d'adsorption obtenue pour SBA-15-N₂C₁ avec celles de la littérature.

Echantillons	pH	q _e (mg _U .g ⁻¹)	[U] _{ini} (mg.L ⁻¹)	m/V (g.L ⁻¹)	Taux d'abattement (%)	Réf.
SBA-15-N ₂ C ₁	6	588	100	0,1	61	-
TBP-SBA-15 ^a	5,5	140	200	1	98	160
CDs/SBA-NH ₂ ^b	5	174	100	0,5	-	158
SBA-15-NH ₂ ^c	5,6	474	204	0,4	95	155
SBAv0.3-P(O)Pr ₂ ^d	5	56	476	1	-	247
g-AO@SBA-15 ^e	6	626	100	0,1	-	248
SBA-15 (DIMS) ^f	5	300	133	0,4	80	153

^a: SBA-15 fonctionnalisée à l'aide de fonctions tributyl phosphate

^b: SBA-15 amino-fonctionnalisée avec la présence de carbon dots

^c: SBA-15 fonctionnalisée à l'aide de fonctions 3-aminopropyl triméthoxysilane (équivalent à SBA-15-NC₁)

^d: SBA-15 fonctionnalisée à l'aide d'oxydes d'alkylphosphines

^e: SBA-15 fonctionnalisée à l'aide de fonctions amidoximes

^f: SBA-15 fonctionnalisée à l'aide de fonctions dihydroimidazole

III.2.3) Silices mésoporeuses à réseau cubique : KIT-6-N₂C₁ et SBA-16-NC₁

Le pH optimal d'adsorption ayant été vérifié dans la section précédente (III.2.1.2) ainsi que l'effet positif du greffage sur l'adsorption de U(VI) sur les silices mésoporeuses, les cinétiques d'adsorption ont été réalisées sur les échantillons KIT-6-N₂C₁ et SBA-16-NC₁ afin de voir si la structure cubique de ces matériaux ainsi que leur plus grande surface spécifique

après greffage pouvaient influencer favorablement l'adsorption de U(VI). De ce fait, les cinétiques d'adsorption de U(VI) ont été réalisées sur ces matériaux et les résultats sont présentés dans la figure III.20.

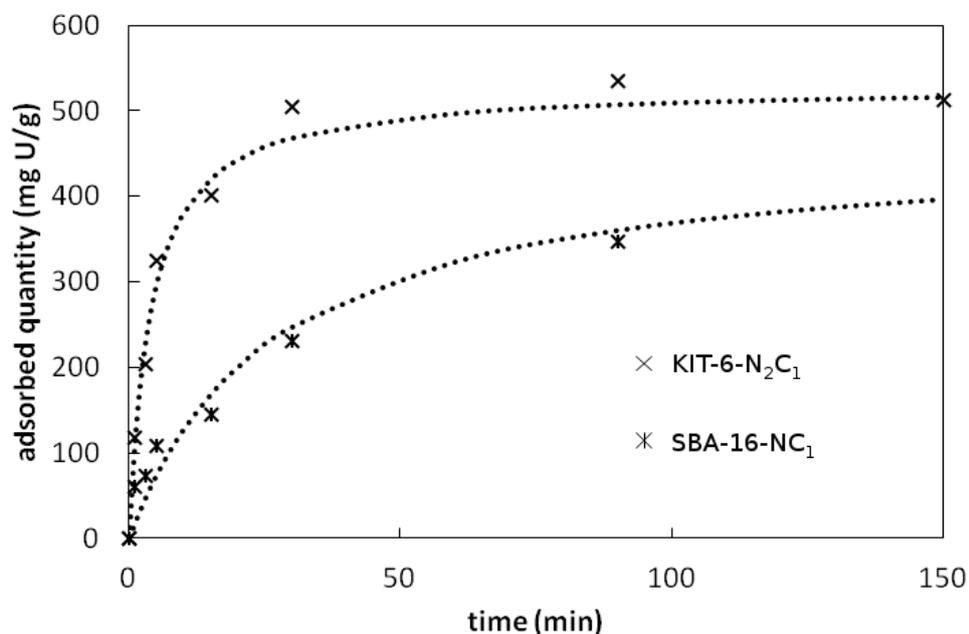


Figure III.20. Cinétique d'adsorption de U(VI) sur les échantillons KIT-6-N₂C₁ et SBA-16-NC₁. Conditions : ratio m/V de 0,1 g·L⁻¹, concentration initiale de U = 100 mg·L⁻¹, T = 20 °C, pH = 6. Modélisation par un modèle cinétique de pseudo-second ordre (traits en pointillés).

Les courbes cinétiques expérimentales ont été interprétées par un modèle cinétique de pseudo-second ordre. Contrairement aux silices SBA-15 greffées et non greffées, l'équilibre est ici atteint après un temps de contact plus long, environ 50 min pour l'échantillon KIT-6-N₂C₁ et plus de 150 min la SBA-16-NC₁.

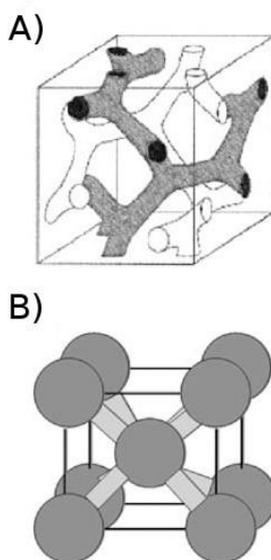


Figure III.21. Représentation schématique de l'organisation de la structure de : A) KIT-6 B) SBA-16²⁴⁹.

Le calcul des paramètres cinétiques (tableau III.10) a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption pour chacun de ces matériaux, soit environ $530 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ pour KIT-6- N_2C_1 et environ $467 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ pour SBA-16- NC_1 . Il est à noter également que le taux d'adsorption initial obtenu pour SBA-16- NC_1 est également plus faible que celui obtenu pour la KIT-6 malgré le fait que le groupement NC_1 soit moins dense que le N_2C_1 . Les différences obtenues pour les résultats de cinétiques d'adsorption pourraient provenir de la structure elle-même de ces matériaux. En effet, La structure de la KIT-6 est de type cubique centrée, de groupe d'espace $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, et peut être décrite comme la juxtaposition de deux réseaux de canaux entrelacés et interconnectés (voir Figure III.21)²⁴⁹. La structure de la SBA-16 est également de type cubique centrée, de groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}\text{m}$, et est constituée de nanocavités. Chaque nanocavité est reliée à 8 autres nanocavités par des canaux de quelques nanomètres^{140,250}. Ce sont ces canaux qui permettent la connexion des cavités mésoporeuses entre elles et qui en limitent l'accès par leurs tailles connues pour être un facteur limitant dans le cas de la diffusion intra particulaire. Cette difficulté d'accès à la mésoporosité pour la SBA-16 expliquerait à la fois la capacité d'adsorption moins importante et la cinétique plus lente de cet échantillon par rapport à la KIT-6.

Tableau III.10. Paramètres cinétiques obtenus pour les échantillons KIT-6- N_2C_1 et SBA-16- NC_1 .

Echantillons	Modèle cinétique				Taux d'abattement (%)
	Pseudo-second ordre				
	q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	
KIT-6- N_2C_1	530	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,99	134,7	55
SBA-16- NC_1	467	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,99	17,47	48

Tableau III.11. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre obtenus pour les échantillons KIT-6- N_2C_1 et SBA-16- NC_1 et comparaison des capacités d'adsorption obtenues avec celles reportées dans la littérature.

Echantillons	pH	$[\text{U}]_{\text{initiale}}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$)	m/V ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Abattement (%)	Ref
KIT-6- N_2C_1	6	100	530	0,1	55	-
SBA-16- NC_1	6	100	467	0,1	48	-
KIT-6-DAPhen ^a	5,5	100	247	0,4	-	²⁴⁰

^a : KIT-6 fonctionnalisé avec des groupements tetradentate phenanthrolineamide

En comparant les résultats obtenus avec ceux mesurés pour les échantillons de SBA-15 greffés, la KIT-6-N₂C₁ ne possède pas une capacité supérieure à celle de l'échantillon SBA-15-N₂C₁ (588 mg_U·g⁻¹). Pour l'échantillon SBA-16-NC₁, celui-ci ne possède pas une capacité d'adsorption supérieure à celle de l'échantillon SBA-15-NC₁ (480 mg_U·g⁻¹) mais présente également une cinétique bien plus lente sans doute à cause de sa structure. Par comparaison à la littérature (tableau III.11), les capacités d'adsorption des matériaux utilisés affichent néanmoins des valeurs satisfaisantes. Les capacités d'adsorptions obtenues pour l'ensemble des matériaux préparés sont résumées dans le tableau III.10. Ces résultats montrent que les silices mésoporeuses et notamment les échantillons de SBA-15 fonctionnalisés par greffage possèdent les capacités d'adsorption les plus élevées, les cinétiques les plus rapides et également les plus hauts taux d'abattement. De ce fait, les études décrites dans la suite de ce manuscrit se focaliseront principalement sur les matériaux SBA-15 et SBA-15 fonctionnalisés.

Tableau III.12. Tableau de comparaison des capacités d'adsorptions obtenues pour les différents matériaux étudiés. Conditions : ratio m/V de 0,1 g.L⁻¹, concentration initiale de U = 100 mg.L⁻¹ (sauf pour FDU-16 et CMK-3, [U]_{ini} = 50 mg.L⁻¹), T = 20 °C, pH = 6.

Echantillons	q _e (mg _U ·g ⁻¹)
FDU-16	39
CMK-3	52
SBA-15	185
SBA-15-NC ₁	480
SBA-15-NC ₂	428
SBA-15-N ₂ C ₁	588
KIT-6-N ₂ C ₁	530
SBA-16-NC ₁	467

III.3) Propriétés d'adsorption des différents matériaux : isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption pour les échantillons SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés ont été réalisés à pH = 6 et sont présentés sur la figure III.22 afin d'obtenir des informations supplémentaires. Les isothermes ont été obtenues en mesurant les capacités d'adsorption des matériaux à différentes concentrations initiales de U(VI) (20 à 100 mg·L⁻¹) pour des temps de contact de 150 min afin de s'assurer d'un état stationnaire.

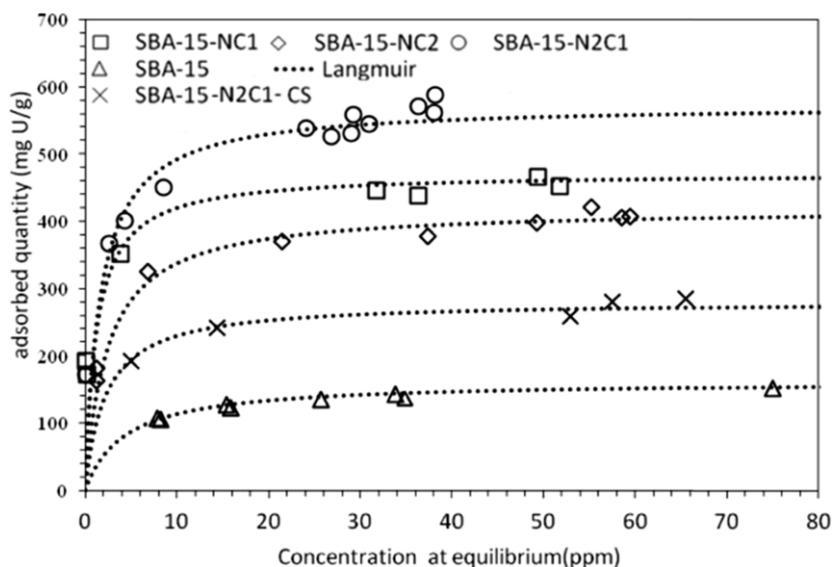


Figure III.22. Isothermes d'adsorption de U(VI) pour les échantillons SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés. Conditions : $m_{\text{ads}}/V_{\text{sol}} = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $t = 150 \text{ min}$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

Toutes les isothermes d'adsorption obtenues sont de forme L selon la classification de Giles²⁵¹. Un plateau, indiquant la saturation de l'adsorbant, est également atteint pour chaque échantillon. Les résultats ont été affinés avec le modèle de Langmuir, couramment utilisé pour reproduire des isothermes de type L. Ce modèle considère que l'adsorbé est adsorbé de façon homogène sur la surface de l'adsorbant dont la surface est énergétiquement homogène, que l'adsorption se produit selon une monocouche sur des sites d'adsorption bien localisés et qu'il n'y a pas d'interaction latérales entre les molécules. Les paramètres de modélisation du modèle de Langmuir sont présentés dans le tableau III.13.

Ces résultats ont permis surtout de calculer les capacités d'adsorption maximales des échantillons de SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés. Ainsi, l'échantillon SBA-15-N₂C₁ ($q_{\text{max}} = 573 \text{ mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$) possède la capacité d'adsorption la plus importante, suivi de l'échantillon SBA-15-NC₁ ($q_{\text{max}} = 471 \text{ mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$), de SBA-15-NC₂ ($q_{\text{max}} = 420 \text{ mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$), SBA-15-N₂C₁-CS ($q_{\text{max}} = 280 \text{ mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$) et de SBA-15 ($q_{\text{max}} = 162 \text{ mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$). Pour les échantillons de SBA-15 greffés, la capacité d'adsorption varie linéairement avec la densité de fonctions NH₂ de surface. (Figure III.23). En absence de fonction -NH₂, la capacité d'adsorption de la SBA-15 reste inférieure à $200 \text{ mg}_U\cdot\text{g}^{-1}$ mettant en évidence que les silanols de surface ne sont pas des sites d'adsorption suffisamment forts pour retenir les espèces uranyles. La capacité d'adsorption augmente avec la densité de fonctions -NH₂ de surface. L'introduction de fonctions basiques dans les mésopores semblent induire une interaction de type acide base permettant de retenir plus efficacement les espèces aqueuses de l'uranium considérées comme des acides. Néanmoins, l'échantillon réalisé par co-condensation SBA-15-N₂C₁-CS possède une capacité d'adsorption plus faible par rapport aux échantillons greffés malgré une densité importante de fonctions. Cette apparente contradiction peut être expliquée par la méthode de synthèse de ce matériau. En effet, la synthèse par co-condensation de silices mésoporeuses hybrides en conditions acides induit des interactions entre les groupements

aminés protonés, le surfactant et les espèces silicatées, conduisant à l'incorporation d'une partie des fonctions organiques à l'intérieur des parois de silice²⁵². De ce fait, toutes les fonctions incorporées ne sont pas accessibles lors du processus d'adsorption. Ceci pourrait expliquer pourquoi l'échantillon SBA-15-N₂C₁-CS ne suit pas la tendance observée pour ses homologues greffés.

Tableau III.13. Paramètres d'affinement selon le modèle de Langmuir pour les échantillons SBA-15 et SBA-15 amino fonctionnalisés.

Echantillons	Modèle de Langmuir		
	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_l (L mg ⁻¹)	R^2
SBA-15	162	0.23	0.98
SBA-15-NC ₁	471	0.80	0.99
SBA-15-NC ₂	420	0.40	0.99
SBA-15-N ₂ C ₁	573	0.64	0.98
SBA-15-N ₂ C ₁ -CS	280	0.45	0.97

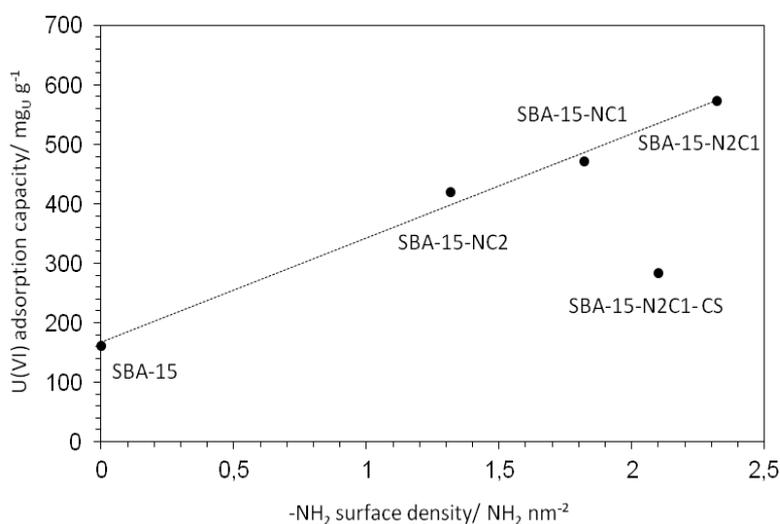


Figure III.23. Capacités d'adsorption de U(VI) pour les échantillons SBA-15 fonctionnalisés et non fonctionnalisés en fonction de la densité de fonctions -NH₂ de surface. Conditions : $m_{\text{ads}}/V_{\text{sol}} = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$, pH = 6, t = 150 min et T = 20°C.

Pour confirmer la relation entre la quantité de U(VI) adsorbé par les matériaux SBA-15 fonctionnalisés par greffage et la densité de surface en fonctions -NH₂, les valeurs de K_d

(coefficient de distribution, voir section II.5.1) calculées pour chaque échantillon de SBA-15 fonctionnalisé ont été normalisées par la densité de fonctions de surface. Les valeurs de K_d ne permettent pas de décrire les mécanismes d'adsorption, mais peuvent être utilisées pour obtenir des informations sur les paramètres (tels que les propriétés des solides, surface spécifique, ...) jouant un rôle sur l'adsorption de U(VI)³⁵. La figure III.24.a montre les valeurs de K_d obtenues expérimentalement en fonction de la concentration initiale en U(VI).

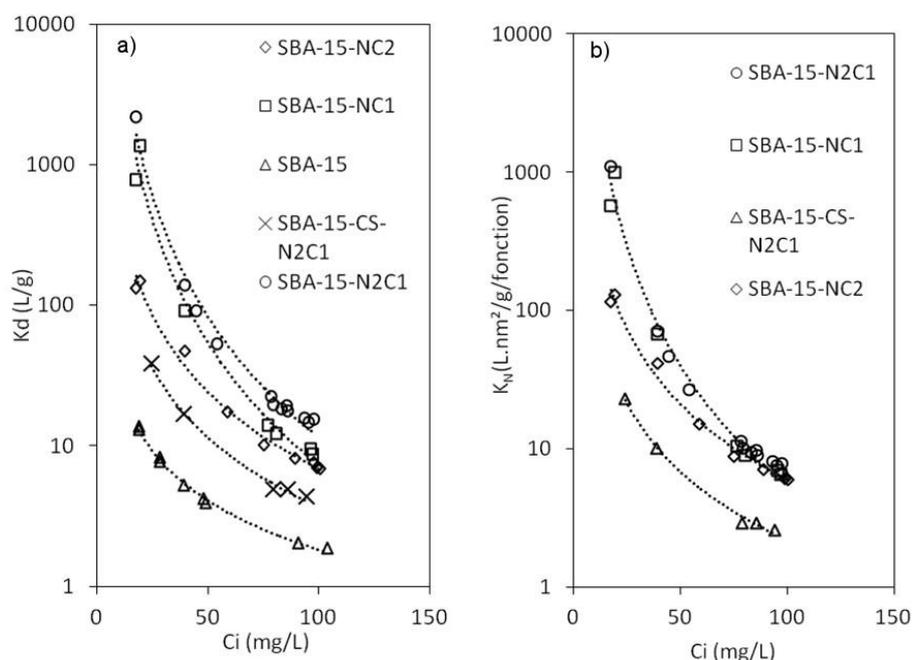


Figure III.24. (a) K_d en fonction de la concentration initiale (C_i) en U(VI) pour les échantillons SBA-15 et SBA-15 fonctionnalisés. (b) K_n en fonction de la concentration initiale (C_i) en U(VI) pour les échantillons SBA-15 fonctionnalisés. Conditions : $m_{ads}/V_{sol} = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $t = 150 \text{ min}$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

Il est observé que les valeurs de K_d diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en U(VI). Cependant, les valeurs de K_d diffèrent pour la même concentration initiale en U(VI) pour les différents matériaux utilisés et divergent lorsque la concentration initiale augmente. Cependant, en normalisant les valeurs de K_d par les valeurs de densité de surface de fonctions NH_2 mesurées en utilisant l'équation 7 (section II.5.1), les valeurs de K_n obtenues convergent lorsque la concentration initiale en U(VI) est supérieure à 40 mg.L^{-1} pour tous les échantillons fonctionnalisés par greffage (figure III.24.b). Ce résultat confirme que la densité de fonctions $-\text{NH}_2$ de surface est bien un paramètre clé contrôlant la capacité d'adsorption, mais également que le type de fonction greffé (nombre de carbone) et la proximité des groupements de surface $-\text{NH}_2$ (sur le même site de surface ou sur deux sites distincts) ne sont pas des paramètres limitants à l'adsorption. Pour l'échantillon SBA-15- N_2C_1 -CS, bien que la densité de fonctions incorporées soit proche de celles obtenues pour les échantillons greffés, la non-convergence est due à la non accessibilité des fonctions incorporées.

III.4) Mécanismes d'adsorptions à l'échelle macroscopique

La section précédente a permis de mettre en évidence que la densité de surface de fonctions $-NH_2$ était le paramètre clé de l'adsorption de U(VI) sur les matériaux étudiés (voir section III.5.1). Dans cette partie, l'étude de la spéciation aqueuse de l'uranium et les mesures de mobilités électrophorétiques des matériaux vont permettre de mieux comprendre les interactions mises en jeu lors de l'adsorption de l'U(VI) en solution aqueuse.

La spéciation aqueuse de U(VI) dans l'eau ultra pure a été déterminée à deux concentrations différentes de U(VI) (voir Figure III.25), 0,5 et 100 $mg.L^{-1}$, en utilisant les conditions physicochimiques représentatives des conditions expérimentales utilisées (voir section II.4 pour la méthode utilisée pour calculer la spéciation aqueuse de l'uranium). Par souci de clarté, seules les espèces dont les proportions sont supérieures à 10 % sont affichées. La figure III.25.a montre que les espèces présentes en majorité lorsque la concentration de U(VI) est à 100 $mg.L^{-1}$, sont les espèces UO_2^{2+} à des valeurs de pH inférieures à 4. Pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 7 (solution légèrement acide à neutre), les espèces aqueuses de l'uranium sont exclusivement cationiques, et forment des complexes hydroxyles polynucléaires tels que $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ et $[(UO_2)_4(OH)_7]^+$ qui deviennent les espèces majoritaires lorsque le pH augmente. Cette condition ($[U]_{ini} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) est représentative des conditions utilisées lors des tests d'adsorption et représente l'eau fortement chargée en U(VI).

Lors de l'adsorption, la concentration aqueuse de U(VI) diminue. Par conséquent, la spéciation aqueuse de l'uranium a été également calculée dans l'eau pure à une concentration bien plus faible, soit 0,5 $mg.L^{-1}$ (Figure III.25.b). Quelques différences dans la nature des espèces aqueuses de l'uranyle sont observables entre les fortes concentrations (100 $mg.L^{-1}$) et les plus faibles (0,5 $mg.L^{-1}$). L'espèce UO_2^{2+} est toujours exclusivement présente à des pH inférieurs à 4. Lorsque le pH augmente, l'espèce majoritaire devient l'espèce UO_2OH^+ jusqu'à pH = 6, puis l'espèce $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ jusqu'à pH = 7. La formation d'espèces neutres $UO_2(OH)_2$ est également observable à partir de pH = 5, dont les proportions augmentent peu à peu jusqu'à pH = 8 avant de diminuer significativement. A partir de pH = 6,8, la formation d'espèces anioniques $[UO_2(OH)_3]^-$ est également observable dont les proportions deviennent majoritaires à partir de pH = 8.

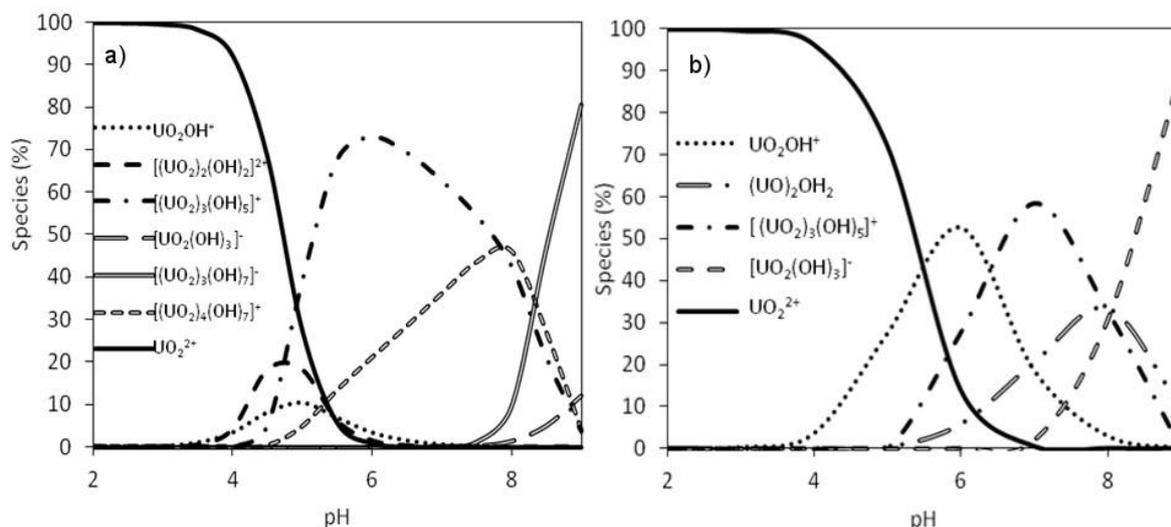


Figure III.25. Distributions des espèces aqueuses de l'uranyle en fonction du pH (de 3 à 9) à deux concentrations de U(VI) et à température fixe ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) : (a) concentration de $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et (b) concentration de $0,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les indices de saturation (IS) pour les différentes phases liées à U(VI) susceptibles de précipiter ont également été calculés à $\text{pH} = 6$, correspondant au pH optimal d'adsorption de U(VI) sur les silices mésoporeuses amino greffées. Le tableau III.14 présente les valeurs des IS pour différentes phases contenant U(VI) calculées en utilisant la base de données thermodynamique de PHREEQC complétée avec la base de données fournie par la Japan Atomic Energy Agency²¹⁹.

Tableau III.14. IS (Indices de Saturation) les plus élevées, calculées à $\text{pH} = 6$ pour les phases liées à U(VI)

Phases liées à U(VI)	(IS)	
	$[\text{U(VI)}] = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{U(VI)}] = 0,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$	0.88	0.08
$\text{UO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{cr})}$	1	0.20

Les calculs montrent qu'une seule phase, $\text{UO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{cr})}$, peut précipiter ($\text{SI} > \text{ou égal à } 1$) lorsque $[\text{U}]_{\text{initiale}} = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Cependant, pour un échantillon aqueux (ne contenant pas de phase solide) de concentration $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et à $\text{pH} = 6$, les mesures expérimentales ont montré que la concentration restait stable à $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ lors de la durée du test d'adsorption (pas de diminution notable de la concentration en 2,5 h), suggérant ainsi l'absence de précipitation de phase d'U(VI) pendant les tests d'adsorption.

Lors de l'adsorption en phase aqueuse, les surfaces des adsorbants présentent également des chimies de surface différentes liées au pH du milieu. Cet état de surface pour un pH donné doit être également pris en compte lors de l'adsorption. Afin d'avoir des

informations sur la charge globale de surface, les mobilités électrophorétiques des matériaux SBA-15 et SBA-15 greffées ont été mesurées en fonction du pH (Figure III.26)

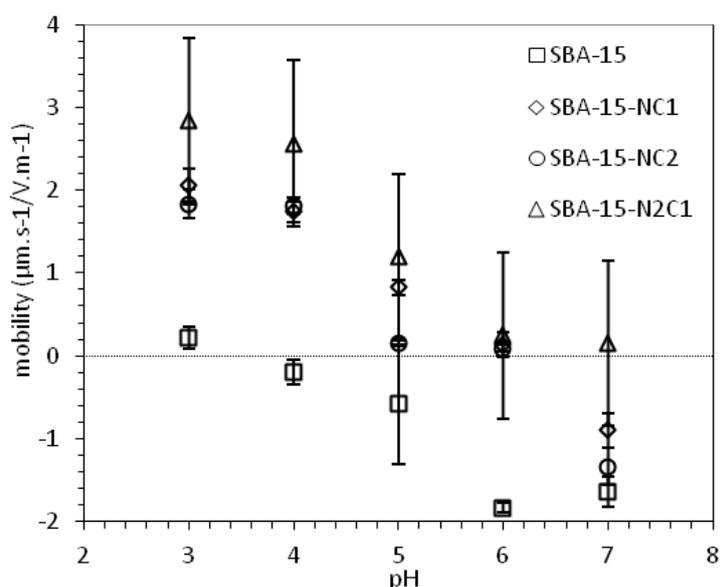


Figure III.26. Mobilités électrophorétiques des échantillons SBA-15 et SBA-15 amino greffés en fonction du pH. Conditions : $m_{ads}/V_{sol} = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$, eau ultra pure, pH ajusté par ajout de $(\text{NaOH})_{aq}$ ou $(\text{HNO}_3)_{aq}$.

L'échantillon SBA-15 présente un point isoélectrique à une valeur de pH situé entre 3 et 4, en accord avec ce qui peut être reporté dans la littérature²⁵³. Lorsque le pH est supérieur à 3,5, la surface de la silice SBA-15 devient chargée négativement due à la déprotonation des groupements silanols formant des groupements silanoates (Si-O^-). Pour les matériaux amino greffés, la surface est positive dans cette gamme de pH, montrant la prédominance des groupements amines protonés à la surface des matériaux en ces conditions acides, ce qui est en accord avec le pKa des groupements aminopropyles de 9,8²²⁷. La surface des matériaux amino greffés est neutre à des pH proches de 6. Pour SBA-15- N_2C_1 , la mobilité électrophorétique n'évolue pratiquement pas entre pH = 6 et 7, alors que celle-ci devient négative pour les échantillons SBA-15- NC_1 et SBA-15- NC_2 pour des pH > 6.5 environ. Cette forte diminution de la mobilité électrophorétique peut être attribuée aux groupements silanols résiduels qui deviennent chargés négativement lorsque le pH augmente, et également à la présence d'espèces zwitterioniques de type amino propyl-silanoate présents sur les échantillons SBA-15- NC_1 et SBA-15- NC_2 . Le fait que le matériau SBA-15- N_2C_1 soit encore neutre à pH = 7, pourrait être dû à la plus grande densité de surface de fonctions amines protonnées.

A pH = 6, l'adsorption des espèces aqueuses de l'uranyle sur le matériau SBA-15 se fait sur les silanols qui sont sous leurs formes négatives (silanoates). Pour les échantillons greffés, le processus d'adsorption à pH = 6 se déroule sur la surface de particules qui sont globalement neutres ou légèrement chargées positivement. Le fait que la quantité adsorbée en U(VI) est supérieure avec les échantillons de SBA-15 greffés, montre que des interactions

électrostatiques ne sont pas les mécanismes principaux régissant l'adsorption de U(VI) sur ces matériaux étant donné que les principales formes aqueuses de U(VI) à pH=6 sont chargées positivement (voir Figure III. 25).

Un modèle simple non électrostatique prenant en compte la spéciation aqueuse de l'uranium et la densité de sites de surface a été développé avec le logiciel PHREEQC afin d'apporter une meilleure compréhension sur les mécanismes d'adsorption. La simulation a été réalisée à pH = 6, et a considéré qu'un équilibre était atteint entre le solide et la phase aqueuse contenant U(VI). Ces calculs ont été réalisés pour différentes concentrations aqueuses de U(VI) variant de 20 à 100 mg.L⁻¹; valeurs correspondantes aux concentrations mesurées à l'équilibre. La modélisation a été réalisée en (i) fixant la constante de protonation/déprotonation des groupements fonctionnels à une valeur déterminée par rapport à la littérature^{227,238} (pKa = 9,8), et (ii) en déterminant la constante de complexation entre les espèces aqueuses majeures de l'uranium (notamment (UO₂)₃(OH)₅]⁺) et les groupements fonctionnels. Pour une même valeur de constante de protonation/déprotonation utilisée pour tous les matériaux greffés, différentes stœchiométries entre les espèces aqueuses de l'uranium et les groupements fonctionnels (tels que 1 :1, 1 :2) ont été testés. En restant sur ces hypothèses de mécanismes, il n'a pas été possible d'interpréter correctement les résultats expérimentaux. Notons que le fait d'ajuster les valeurs des constantes de protonation/déprotonation n'a pas permis de mieux interpréter les données.

Tableau III.15. Estimation du nombre de complexes liés à U(VI) adsorbé à l'équilibre sur les fonctions greffées.

Echantillons	Teneur -NH ₂ (mmol.g ⁻¹)	U _{eq} adsorbé (mg _U .g ⁻¹)	U / f ^a
SBA-15	-	162	-
SBA-15-NC ₁	0.98	480	2.1
SBA-15-NC ₂	0.76	410	2.3
SBA-15-N ₂ C ₁	1.03	588	2.4

^a, ratio des complexes liés à U(VI) adsorbés sur la teneur de fonctions greffées :

$$U/f = \frac{U \text{ adsorbé à l'équilibre (mol. g}^{-1}\text{)}}{\text{Teneur - NH}_2 \text{ (mol. g}^{-1}\text{)}}$$

Ceci nous a confirmé que le mécanisme mis en jeu était bien plus complexe que l'adsorption d'une espèce aqueuse unique (tel que (UO₂)₃(OH)₅]⁺), suivant une stœchiométrie simple (1 :1 ; 1 :2) et la formation d'un seul type de complexe possible. De ce fait, une estimation du nombre de complexes liés à U(VI) adsorbés par le nombre de

fonctions greffées (U/f) a été calculée à partir des données expérimentales. Ces valeurs sont présentées dans le tableau III.15, confirmant la stœchiométrie complexe qui devait exister entre les groupements fonctionnels du solide et les espèces aqueuses de l'uranium.

III.5) Mécanismes d'adsorption : Spectroscopie et observations microscopiques

III.5.1) Etude spectroscopique

Une étude spectroscopique *in situ* a été utilisée (voir section II.4 pour la méthode utilisée) afin d'obtenir plus de détails sur les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption de U(VI) sur les matériaux SBA-15 greffés. De ce fait, une étude spectroscopique ATR-IR *in situ* a été réalisée sur l'échantillon SBA-15-N₂C₁ mis en contact avec des solutions chargées en U(VI) à pH = 6 à différentes concentrations : 0, 2,38, 11,9 et 95,2 mg.L⁻¹ sous atmosphère d'azote. Les valeurs de concentrations en U(VI) et de pH ont été sélectionnées pour être en accord avec les conditions utilisées durant les tests d'adsorptions réalisés précédemment (voir section III.2). Les spectres enregistrés sont présentés dans la figure III.27, et ont été obtenus par la soustraction des spectres réalisée en présence de U(VI) aux différentes concentrations du spectre réalisé avec le blanc ([U]_{ini} = 0 mg.L⁻¹).

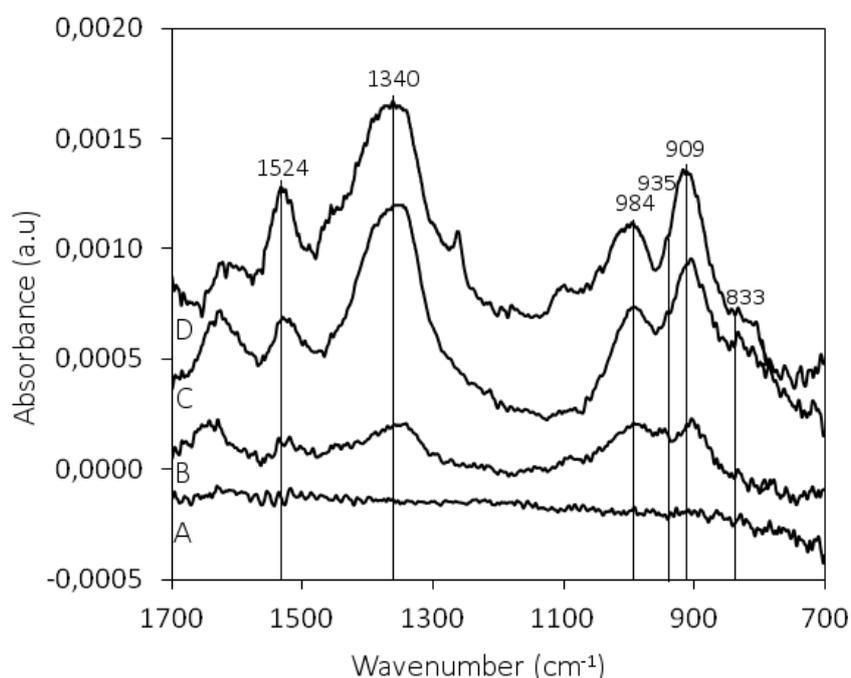


Figure III.27. Spectres ATR FT-IR de SBA-15-N₂C₁ en contact avec des solutions chargées en U(VI). Conditions : atmosphère dégazée sans CO₂, pH = 6, température ambiante. Concentrations en U(VI) : (A) 0, (B) 2,38, (C) 11,9 et (D) 95,2 mg.L⁻¹.

Tous les échantillons chargés en U(VI) présentent des bandes d'adsorption à des fréquences comparables, situées à $\approx 1524, 1340, 984$ et 909 cm^{-1} . Les intensités de ces

bandes augmentent avec la concentration aqueuse de U(VI). La bande située $\approx 1340 \text{ cm}^{-1}$ peut être assignée est attribuée aux nitrates²⁵⁴, et augmente également en intensité avec la concentration en U(VI). Les nitrates proviennent du sel d'uranium utilisé, à savoir le nitrate d'uranyle. La bande localisée à 984 cm^{-1} est attribuée aux perturbations de surface du matériau liées au processus d'adsorption²⁵⁵. Enfin, la bande située aux alentours de 909 cm^{-1} , qui possède un épaulement à 935 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongations anti symétriques des espèces aqueuses de l'uranium adsorbées à la surface de SBA-15- N_2C_1 ²⁵⁶. Pour ce dernier signal, un déplacement de 909 à 895 cm^{-1} est également observable lorsque la concentration aqueuse en U(VI) diminue de $95,2$ à $2,38 \text{ mg.L}^{-1}$. De plus, un épaulement à 833 cm^{-1} est aussi visible dans le cas des tests réalisés à forte concentration. Ce déplacement et cet épaulement observés résultent vraisemblablement de l'adsorption de différentes espèces aqueuses de l'uranium sur le matériau. Les résultats obtenus lors du calcul de spéciation aqueuse de U(VI) (voir figure III.21) indiquent qu'à $\text{pH} = 6$, les espèces majoritairement présentes en solution sont soit $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ et $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ou principalement $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, selon la concentration en U(VI) résiduelle en solution. Les espèces aqueuses $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ et $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ libres en solution sont caractérisées par des bandes IR respectivement situées à 923 et 936 cm^{-1} ^{257,258}. Ces bandes ne sont pas présentes sur le spectre du solide sur lequel U(VI) est adsorbé. Cependant, l'adsorption de ces espèces ne peut être exclue étant donné que l'adsorption de ces espèces à la surface du matériau devrait entraîner un léger déplacement de leur bande vers un nombre d'onde plus faible²⁵⁹, résultant de l'affaiblissement de la liaison $\text{U}=\text{O}$ lors de la formation d'un complexe de sphère interne entre l'espèce uranyle et la surface du matériau. Néanmoins, la bande observée à 909 cm^{-1} pourrait aussi être due à la présence des espèces aqueuses $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, qui sont caractérisés par une bande exactement centrée sur cette valeur²⁵⁸ et qui sont présentes à faible concentration dans notre système, comme le montrent les calculs de spéciation aqueuse de U(VI). Si l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ est adsorbée sur la surface du matériau, le processus se ferait vraisemblablement par formation d'un complexe de sphère externe compte tenu de l'absence de déplacement de la bande IR. Les fréquences IR caractéristiques des solides qui auraient pu précipiter tels que $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ sont observés à 950 et 970 cm^{-1} dans la littérature^{259, 260}, et ne sont donc pas présents sur les spectres enregistrés, confirmant l'absence de ces phases. A ce niveau, une attribution de la bande située à 909 cm^{-1} à une espèce aqueuse de l'uranyle précise ne peut être réalisable.

Afin de compléter cette étude, les spectres Raman des échantillons de SBA-15- N_2C_1 avant et après adsorption de U(VI) et séchage à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ont été enregistrés et sont représentés sur la figure III.28. L'échantillon de SBA-15- N_2C_1 avant adsorption de U(VI) (spectre A), présentent des bandes situées à $\approx 490, 800$ et 980 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations liées aux anneaux siloxanes, aux ponts siloxanes et aux groupements silanols résiduels²⁶¹. Les bandes situées entre 1300 et 1500 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformations des groupements CH_2 , alors que les bandes situées à $\approx 2970, 2895$ et 2930 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongations des groupements alkyles²⁶². Pour l'échantillon

après adsorption de U(VI) (spectre B), deux bandes situées à 827 et 1047 cm^{-1} sont nettement visibles.

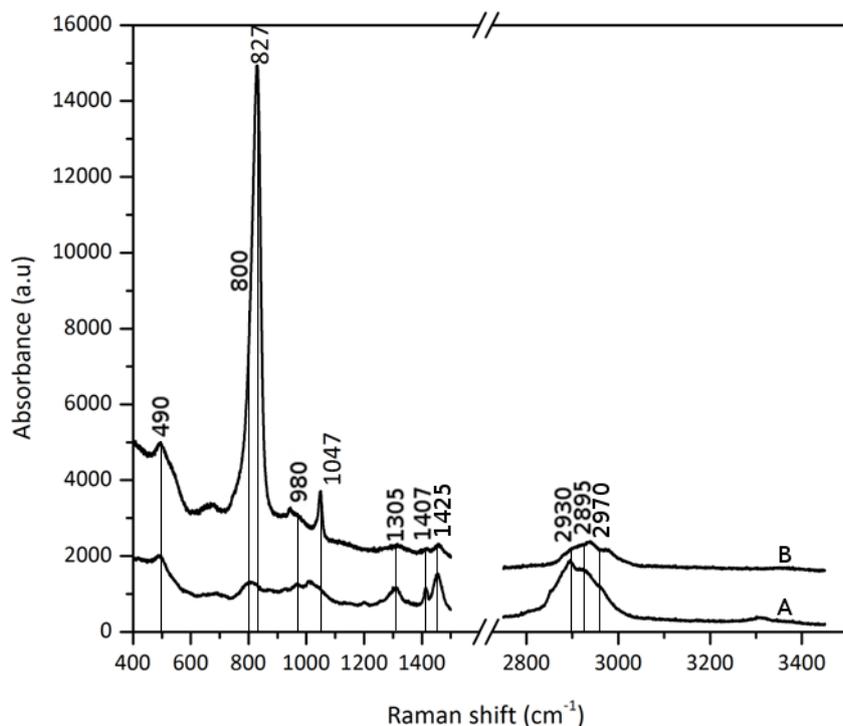


Figure III.28. Spectres Raman du matériau SBA-15-N₂C₁ (A) avant adsorption et (B) après adsorption. Conditions d'adsorption : atmosphère dégazée sans CO₂, pH = 6, température ambiante. Concentration en U(VI) de 100 mg.L⁻¹.

Le signal situé à 1047 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongations des nitrates alors que la bande située à 827 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations symétriques de la liaison U=O des espèces aqueuses de l'uranium adsorbées à la surface du matériau²⁶³. Les données de la littérature montrent que la présence des espèces aqueuses (UO₂)₃(OH)₅⁺ and UO₂(OH)⁺ libres en solution induisent des bandes localisées respectivement à 835 et 848 cm^{-1} sur les spectres Raman^{257, 258}. La bande observée à 827 cm^{-1} pourrait être la résultante de la contribution des espèces uranyles adsorbées par formation de complexes de sphère interne sur la surface du matériau. Ces résultats ainsi que ceux obtenus en ATR FT-IR in situ (voir figure III.23) révèlent la complexité de la nature des espèces aqueuses de l'uranium adsorbées sur la surface des SBA-15-N₂C₁. Cependant, les déplacements de nombre d'ondes observés lors des deux analyses spectroscopiques, en comparaison avec les signatures des espèces aqueuses de l'uranium libres, montrent que les interactions entre les espèces aqueuses de l'uranyle et l'adsorbant se font très probablement par formation de complexes de sphère interne, et non par liaisons électrostatiques.

III.5.2) Observation au MET : localisation des espèces aqueuses de l'uranium adsorbé

La figure III.29 présente les images obtenues aux MET avec l'échantillon SBA-15-N₂C₁ après adsorption de U(VI), tests réalisés avec 10 mg d'adsorbant et un volume de 100 mL de solution avec $[U]_{\text{initiale}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$. A faible et fort grossissement, l'arrangement ordonné des mésopores ($6 \text{ nm} < \text{tailles de pores} < 7 \text{ nm}$) est observé sur les phases de silice (Figures III.29A, 29B, 29C et 29D), et les images montrent que la mésostructure n'a pas été affectée significativement par adsorption de U(VI). L'uranium adsorbé est facilement localisable sur l'échantillon par un fort contraste provenant de la forte densité électronique. Les images MET mettent en évidence que l'uranium adsorbé est exclusivement localisé dans le réseau poreux de la silice. Les analyses EDXS montrent également que l'uranium peut être présent à des concentrations différentes à l'intérieur des pores. Dans ces conditions d'expérimentation, la capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis de U(VI) est d'environ 550 mg.U.g^{-1} . Pour les figures III.29A, 29B et 29C, les régions en noires représentent les zones fortement concentrées en uranium, montrant ainsi que les mésopores ne sont pas complètement remplis. Lorsque l'uranium est présent sur les échantillons en forte quantité, celui-ci est sous forme cristallisée comme le montre la figure III.29E, où les plans réticulaires sont clairement visibles. Dans d'autres zones moins chargées en uranium, ce dernier forme une couche annulaire sur la surface du mésopore d'une épaisseur d'environ 1 nm, constituée d'uranium non cristallisé (Figure III.29C). Le fait que l'uranium recouvre la surface des mésopores de façon uniforme (Figure III.29D) suggère qu'il y a bien une interaction forte entre les espèces aqueuses de l'uranium et les fonctions greffées durant l'adsorption.

La cristallisation de l'uranium à l'intérieur des pores du matériau peut avoir plusieurs origines. Une des hypothèses serait que la précipitation a eu lieu pendant l'étape de séchage sous vide lors de la préparation de l'échantillon pour l'observation au MET. Une autre hypothèse serait que la précipitation aurait eu lieu à cause de l'élévation du gradient de concentration en U(VI) due à l'adsorption à l'intérieur des mésopores, induisant alors un changement de la spéciation de U(VI) et finalement la précipitation des espèces aqueuses de l'uranium dans ces environnements confinés. De ce fait, l'adsorption de U(VI) pourrait s'être déroulée en deux étapes : (i) U(VI) est adsorbé à l'intérieur des pores (par interaction avec les fonctions greffées) ; puis (ii) lorsque la concentration en U(VI) adsorbé atteint un certain seuil, la précipitation se produit à l'intérieur des mésopores. De plus, une étude récente suggère qu'il existe également une différence de pH entre celui caractérisant le système poreux interne et celui de la solution aqueuse ; différence due à l'adsorption de U(VI) dans les mésopores²⁶⁴. De ce fait, la précipitation pourrait être due à la fois au gradient de concentration en U(VI) et de pH entre le système poreux interne et la solution aqueuse externe.

Quelle que soit l'hypothèse de la cristallisation des espèces d'U(VI), les observations aux MET ont permis de localiser les espèces aqueuses de l'uranium dans la porosité, et l'interaction de l'adsorbat avec les fonctions organiques greffées. Des analyses en diffraction des rayons X ont aussi été réalisées pour tenter d'identifier la phase cristallisée de l'uranium.

Cependant, aucun signal n'a été observé, probablement à cause de la trop petite quantité de matière cristallisée formée. Tel qu'il a été vu pour les résultats de spectroscopie Raman (voir Figure III.28), la précipitation des espèces aqueuses de $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ne peut être exclue. A fort grossissement, quand l'uranium est fortement concentré, et quand les plans réticulaires sont bien visibles (Figure III.25E), une distance réticulaire d'environ 3,14 Å est mesurée. Cette distance ne correspond pas à une distance (hkl) d'une phase unique liée à U : $\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ (JCPDS file n°010721084), $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ (JCPDS file n°010721468) ou $\gamma\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ (JCPDS file n°980002845). Bien que l'identification de la phase formée n'ait pas pu être faite, U(VI) a pu être localisé exclusivement à l'intérieur des mésopores, avec une distribution très hétérogène dans les pores du support.

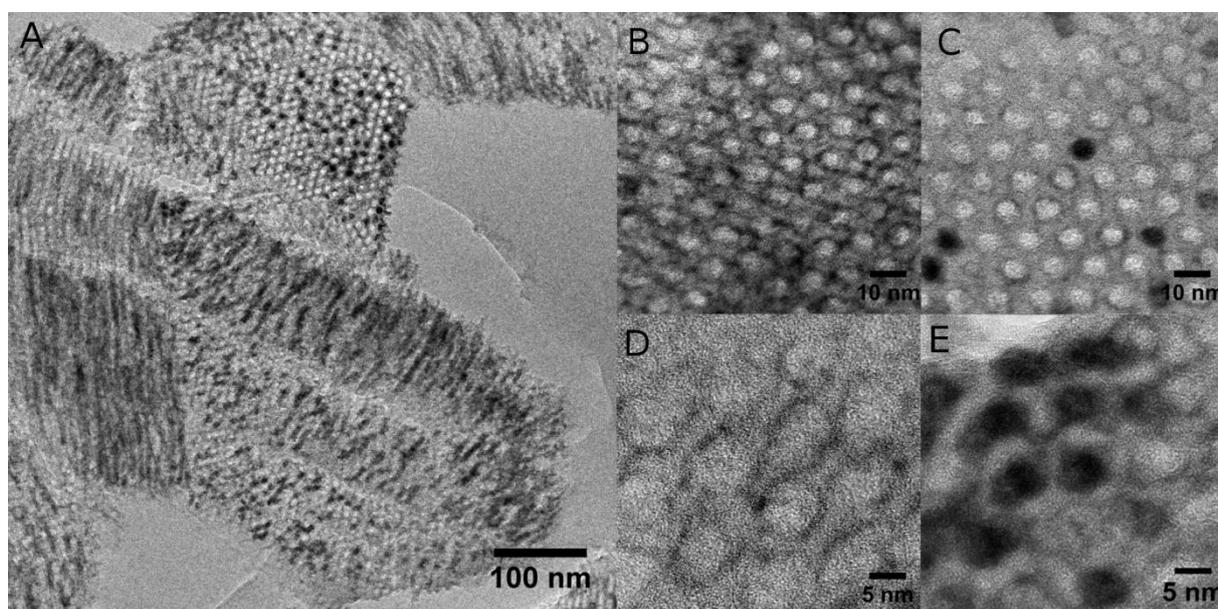


Figure III.29. Images MET de U(VI) adsorbé sur le matériau SBA-15-N₂C₁. Conditions : $m_{\text{ads}}/V_{\text{sol}} = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$, pH = 6, T = 20 °C. (A) Faible grossissement. (B) à (E) Fort grossissement (voir détails dans le texte).

III.6) Etude la désorption de U(VI) et de la régénération du matériau SBA-15-N₂C₁

La régénération de SBA-15-N₂C₁ a été testée durant 4 cycles d'adsorption-désorption. L'étape d'adsorption est réalisée dans les mêmes conditions que les tests précédents avec $[\text{U}]_{\text{ini}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, alors que l'étape de désorption est réalisée par variation de pH (pH = 3). La Figure III.30 reporte les résultats concernant l'évolution de la capacité d'adsorption de SBA-15-N₂C₁ en fonction du nombre de cycles effectués (un cycle étant constitué d'une étape d'adsorption à pH=6 et d'une étape de désorption à pH=3).

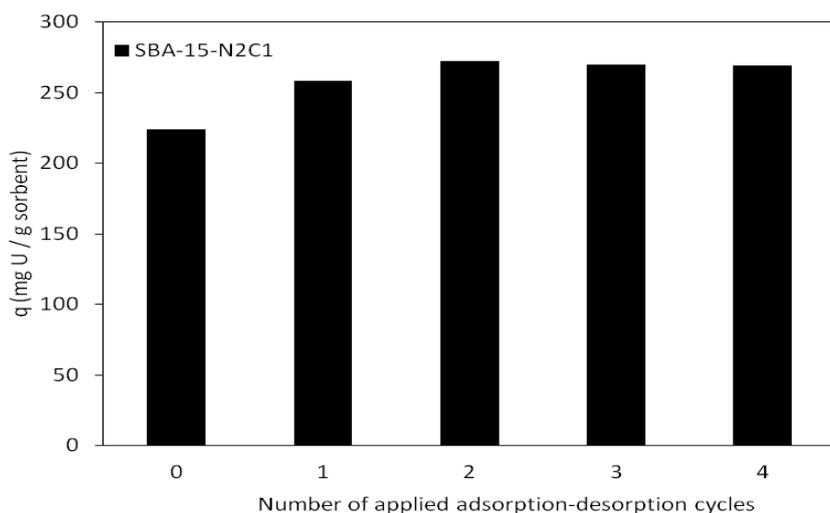


Figure III.30. Capacité d'adsorption de SBA-15-N₂C₁ à pH = 6 en fonction du nombre de cycle adsorption/désorption réalisé. Chaque cycle consiste en une étape d'adsorption à pH = 6, et une étape de désorption à pH = 3. Conditions : [U]_{ini} = 50 mg.L⁻¹, T = 20 °C, atmosphère dégazée sans CO₂, t_{ads} = 60 min, t_{dés} = 30 min.

Durant la première étape d'adsorption, une capacité d'adsorption d'environ 220 mg_U.g⁻¹ est obtenue. Après le premier cycle d'adsorption-désorption, la capacité d'adsorption augmente jusqu'à 260 mg_U.g⁻¹ et reste à peu près constante après application de 4 cycles. Ces résultats montrent clairement que le matériau SBA-15-N₂C₁ continue de présenter une excellente capacité d'adsorption même après plusieurs cycles d'adsorption-désorption. Ceci n'est pas surprenant étant donné :

- (i) la stabilité du support (vérifié par caractérisation du matériau après adsorption),
- (ii) les propriétés des sites d'adsorption que sont les fonctions -NH₂ de surface, qui sont connus pour être stable en conditions acides²²⁷,
- (iii) la grande solubilité de U(VI) en conditions acides.

Ces tests ont montré qu'U(VI) peut être récupéré par désorption par mise en contact de l'adsorbant chargé avec une solution acide (pH = 3), et également que l'adsorbant peut être régénéré et réutilisé sans perte significative de sa capacité d'adsorption.

De la spectroscopie XPS a également été réalisée sur les échantillons SBA-15-N₂C₁ avant adsorption, après adsorption et après désorption à [U]_{ini} = 100 mg_U.L⁻¹ pour confirmer l'état de l'uranium adsorbé ainsi que celle des fonctions azotées après adsorption de U(VI) et après désorption de U(VI). Les résultats sont présentés dans la Figure III.31. Le spectre de l'échantillon SBA-15-N₂C₁ avant adsorption (A) indique par la bande située aux énergies de liaison de 399,8 eV, que l'azote présent sur l'échantillon est principalement sous forme C-NH₂. Après adsorption (B), deux bandes de fortes intensités apparaissent attribuées à l'uranium. Les énergies de liaison des électrons 4f_{5/2} et 4f_{7/2} sont trouvées respectivement à 382,4 eV et 392,8 eV. Ces énergies sont caractéristiques de U(VI)¹⁸. Ces résultats confirment

bien qu'U(VI) est adsorbé sur le matériau (1,9 %_{at}). La forte intensité du signal de la région U 4f ne permet plus de détecter et d'identifier la phase liée à l'azote. Après désorption de U(VI) (C), l'uranium n'est détecté qu'à l'état de trace (environ 0,01 %_{at}) indiquant que la majorité de l'uranium a bien été désorbée de l'échantillon.

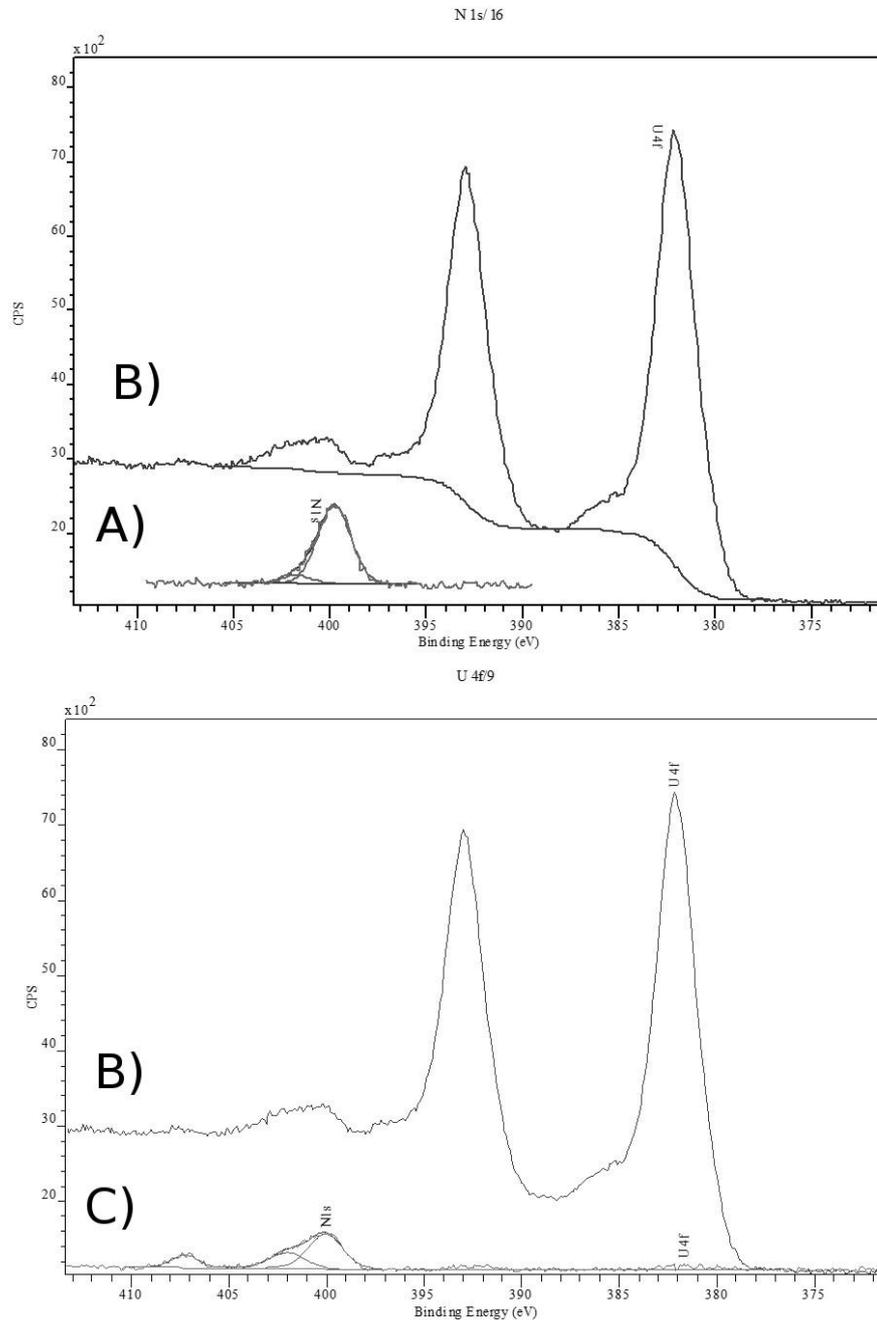


Figure III.31. Spectres XPS des régions U 4f et N 1s de l'échantillon SBA-15-N₂C₁ : A) avant adsorption B) après adsorption (premier cycle) C) après 1 cycle adsorption-désorption de U(VI). Chaque cycle consiste en une étape d'adsorption à pH = 6, et une étape de désorption à pH = 3. Conditions : [U]_{ini} = 100 mg.L⁻¹, T = 20 °C, atmosphère dégazée sans CO₂, t_{ads} = 60 min, t_{dés} = 30 min.

Enfin, l'azote est détecté dans la région N 1s, aux alentours de 400,0 eV qui peut se décomposer en : 57 % sous la forme de C-NH₂ (signal à 400 eV), 26 % sous la forme de C-NH₃⁺ (signal à 402 eV) et 13 % sous la forme de nitrate (signal à 407,2 eV)²⁶⁵. La présence de nitrates peut être liée à la fois à l'utilisation de nitrate d'uranyle comme source de U(VI) lors des tests d'adsorption, mais également d'acide nitrique pour abaisser le pH à 3 (pH de désorption). Les résultats montrent que les groupements azotés ont été affectés par la plus forte présence de groupements C-NH₃⁺ par rapport à l'échantillon avant adsorption qui comportait essentiellement des groupements C-NH₂. Cependant, au vu des mesures de l'évolution des capacités d'adsorption (Figure III.30), bien que les fonctions de surface soient affectées, celles-ci sont capables d'adsorber U(VI) à pH = 6 ; pH qui permet probablement aux fonctions protonées de reprendre majoritairement leur forme C-NH₂.

Dans cette partie, plusieurs adsorbants ont été synthétisés et caractérisés. Parmi les adsorbants utilisés, la silice mésoporeuse SBA-15 amino greffée de type SBA-15-N₂C₁ s'est révélée comme étant l'adsorbant le plus efficace pour adsorber l'uranium aqueux. Plusieurs méthodes de fonctionnalisation ont également été testées sur la silice mésoporeuse SBA-15 pour voir leur impact sur l'adsorption de U(VI). La première méthode de fonctionnalisation a été réalisée par greffage post synthèse en conditions anhydres des fonctions aminopropyles. La seconde méthode a été réalisée par co-condensation, c'est à dire l'incorporation des fonctions aminopropyles durant la synthèse. Les matériaux SBA-15 fonctionnalisés ont montré des capacités d'adsorption supérieures par rapport au matériau SBA-15 de base. Alors qu'une capacité d'environ 200 mg_U.g⁻¹ a été obtenue pour la SBA-15, une capacité allant d'environ 400 à 600 mg_U.g⁻¹ a été obtenue pour les matériaux fonctionnalisés. Il a été également observé que les capacités d'adsorption des matériaux fonctionnalisés dépendaient linéairement du taux de fonctions amines incorporées (sauf pour l'échantillon fonctionnalisé par co-condensation qui possède une capacité d'adsorption plus faible par rapport aux matériaux amino greffés). Il a également été vu que la capacité d'adsorption dépendait fortement du pH de la solution, étant donné que celui-ci affecte : (i) la charge de surface de l'adsorbant, et (ii) la spéciation aqueuse de U(VI). Les caractérisations par spectroscopie ont montré que les interactions entre les espèces aqueuses de l'U(VI) et les ligands en surface de l'adsorbant devaient être fortes (déplacement des bandes par rapport à celles des espèces aqueuses libres); interactions probablement liées aux fortes capacités d'adsorption mesurées. Les espèces aqueuses de l'uranium adsorbées ont été observées exclusivement dans la mésoporosité du matériau greffé. L'uranium aqueux adsorbé se présente soit sous la forme d'un film fin recouvrant la surface du mésopore, soit sous une forme cristallisée remplissant entièrement le pore. Une étape de précipitation de l'uranium dans la porosité serait également envisageable pendant l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N₂C₁ due à l'élévation de la concentration de U(VI) dans les mésopores. Enfin il a été montré que l'uranium adsorbé sur le matériau SBA-15-N₂C₁ pouvait être facilement récupérable, et que le matériau était régénérable et réutilisable sans perte significative de sa capacité à adsorber U(VI).

**Chapitre IV : adsorption de l'uranium aqueux en conditions
dynamiques sur SBA-15-N₂C₁**

Chapitre IV : adsorption de l'uranium aqueux en conditions dynamiques sur SBA-15-N₂C₁

Au cours de la partie précédente (voir partie III), l'adsorption de l'uranium aqueux a été testée sur plusieurs matériaux dont la SBA-15-N₂C₁ qui a présenté de bonnes capacités d'adsorption en condition « batch » dans un système comprenant l'uranium aqueux dans l'eau ultra pure, en absence d'ions compétiteurs et de CO₂ atmosphérique. Dans cette partie, l'objectif sera de tester l'adsorption de l'uranium aqueux sur ce même matériau en conditions dynamiques, conditions plus proches des processus utilisés pour la dépollution des eaux et mieux adaptées que le mode « batch » pour l'étude des faibles concentrations. Un autre objectif sera de travailler avec une eau naturelle, i.e. l'eau d'exhaure de la mine de Bellezane, qui est à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique, est faiblement chargée en uranium (< 0,5 ppm) et contient d'autres ions qui seront potentiellement compétiteurs des espèces de l'uranium pour l'adsorption. Les résultats d'adsorption du matériau SBA-15-N₂C₁ dans ces conditions seront également comparés à ceux obtenus avec d'autres matériaux, i.e. une résine échangeuse d'ion et des extrudés de silices, qui sont des matériaux peu coûteux et peuvent être utilisés à l'échelle industrielle. L'étude de l'effet des ions compétiteurs sera également abordée ici par le biais d'utilisation de solutions reconstituées en laboratoire et d'étude sur la spéciation aqueuse de U(VI) au sein de ces solutions. Une étude de régénération du matériau sera également réalisée pour vérifier la facilité de désorption de l'uranium.

IV.1) Caractérisations des adsorbants

Les adsorbants utilisés dans cette partie sont la silice mésoporeuse SBA-15-N₂C₁, les extrudés de silices amino greffés notés Si-rod-N₂C₁ ainsi que la résine échangeuse d'ions AR-6200 (DOW). Dans le chapitre précédent, il a été montré que le greffage de fonctions aminopropyles n'affectait pas significativement la structure du matériau. De ce fait, les caractérisations réalisées dans ce présent chapitre se sont concentrées sur les propriétés texturales des matériaux par physisorption d'azote et la quantification des fonctions greffées par ATD-ATG (voir partie III.1).

Les échantillons SBA-15-N₂C₁ et Si-rod-N₂C₁ ont été caractérisés par physisorption d'azote et les résultats sont présentés dans la figure IV.1. Les données texturales calculées à partir des isothermes sont détaillées dans le tableau IV.1. Le matériau SBA-15-N₂C₁ utilisé dans cette partie est issu du même matériau parent SBA-15 utilisé dans la partie précédente. De ce fait, ses propriétés texturales sont très proches de celles du matériau SBA-15-N₂C₁ utilisé dans la partie précédente avec une surface spécifique de 298 m².g⁻¹, un volume poreux de 0,61 cm³.g⁻¹ et un diamètre moyen de pore de 6,2 nm (voir tableau III.1). Pour l'échantillon Si-rod-N₂C₁, l'échantillon présente une isotherme également de type IV, avec une hystérèse de type H1, indiquant une structure mésoporeuse ainsi qu'une distribution

étroite de la taille des pores. A partir de l'isotherme, une surface spécifique de $193 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a été calculée pour l'échantillon Si-rod- N_2C_1 . Son volume total poreux est de $0,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et la taille moyenne des mésopores est estimée à $9,6 \text{ nm}$.

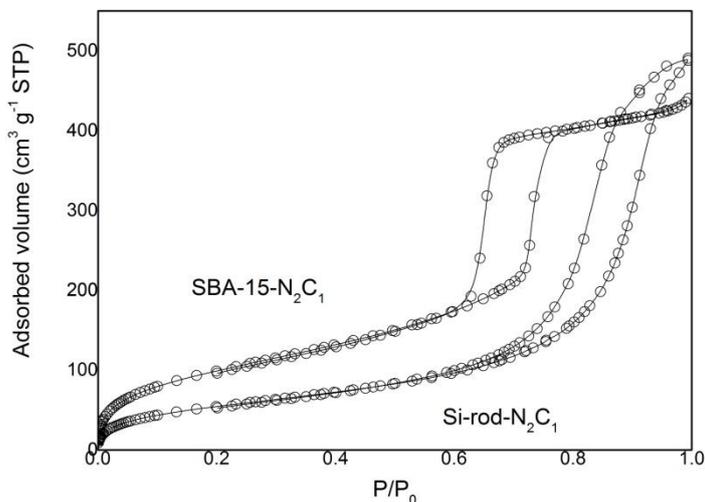


Figure IV.1. Isothermes de physiorption d'azote obtenues pour les échantillons SBA-15- N_2C_1 et Si-rod- N_2C_1 .

La quantification des groupements aminopropyles greffés sur les échantillons SBA-15- N_2C_1 et Si-rod- N_2C_1 ont été déterminés par ATD-ATG en prenant en compte la perte de masse située entre 126 et $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Les courbes issues de l'analyse thermogravimétrique (figure IV.2) représentent les pertes de masses pour les échantillons SBA-15- N_2C_1 et Si-rod- N_2C_1 en fonction de la température. Il est observé une perte de masse dès $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'échantillon SBA-15- N_2C_1 dû à l'eau physiorbée chassée par le flux d'air. La perte de masse observée pour les 2 échantillons à environ 125°C correspond au départ de molécules d'eau liées aux fonctions hydroxylées. Une troisième perte de masse est mesurée entre environ 125 et $650 \text{ }^\circ\text{C}$ qui correspond au départ des fonctions organiques greffées. A partir de cette troisième perte de masse, la teneur de fonctions $-\text{NH}_2$ greffées a pu être déterminée et les résultats sont présentés dans le tableau IV.1. En comparant les teneurs de fonctions $-\text{NH}_2$ greffées sur les deux matériaux, il est observé qu'environ deux fois plus de fonctions ont pu être greffées sur les matériaux SBA-15- N_2C_1 ($1,32 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) que sur le matériau Si-rod- N_2C_1 ($0,66 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$). Cette différence vient du fait que la quantité de silanols présents à la surface des deux matériaux initiaux (matériaux parents) est très différente (voir tableau IV.1). Les échantillons extrudés Si-rod ont été vraisemblablement traités à haute température et présentent une densité de silanols nettement inférieures à celle du matériau SBA-15. De plus, en comparant la densité des groupements silanols par rapport à la teneur de fonctions NH_2 greffées, il est intéressant de constater qu'il y a pratiquement autant de moles de fonctions greffées par moles de silanols pour Si-rod- N_2C_1 , alors que pour SBA-15- N_2C_1 , il y a une mole de fonctions greffées pour environ 2 et 3 moles de groupements silanols. La littérature

montre qu'il existe en outre plusieurs orientations possibles du groupement aminopropyle greffé en fonction du nombre de moles de fonctions greffés par rapport au nombre de moles de silanols²⁶⁵. Les densités de fonctions de surface ont également été calculées avec la surface spécifique obtenue par physisorption d'azote. Les valeurs obtenues pour les deux matériaux restent proches, avec 2,6 fonctions/nm² pour SBA-15-N₂C₁ et 2,4 fonctions /nm² pour Si-rod-N₂C₁. Le fait que ces valeurs soient très proches malgré un plus petit nombre de fonctions -NH₂ greffés sur Si-rod-N₂C₁, est dû à la plus faible surface spécifique de Si-rod-N₂C₁ par rapport à SBA-15-N₂C₁.

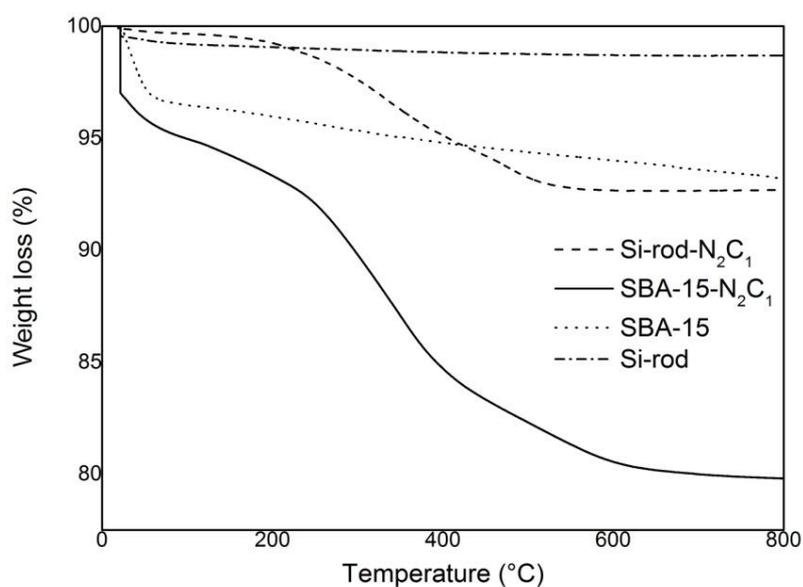


Figure IV.2. Analyses thermogravimétriques enregistrées sur les échantillons SBA-15-N₂C₁ et Si-rod-N₂C₁ entre 25 et 800 °C.

Tableau IV.1. Propriétés texturales des matériaux SBA-15-N₂C₁ et Si-rod-N₂C₁.

Echantillons	S_{BET}^a (m ² g ⁻¹)	V_p^a (cm ³ g ⁻¹)	D_{BJH}^a (nm)	Teneur SiOH du matériau parent (mmol.g ⁻¹)	Teneur NH ₂ ^b (mmol.g ⁻¹)	f^b (NH ₂ .nm ⁻²)
SBA-15-N ₂ C ₁	298	0,61	6,2	3,44	1,32	2,6
Si-rod-N ₂ C ₁	193	0,76	9,6	0,53	0,52	2,4

^a, Propriétés texturales issues de la physisorption d'azote; ^b f est la densité de fonctions de surface obtenue via la formule:

$$f = \frac{NH_2 \text{ content} * Avogadro \text{ number}}{S_{BET} * 10^{21}}$$

IV.2) Adsorption de U(VI) en conditions dynamiques à partir de l'eau de Bellezane (eau de mine) sur SBA-15-N₂C₁, Si-rod-N₂C₁ et AR6200

IV.2.1) Courbes de percées

L'adsorption de U(VI) a été étudiée en conditions dynamiques sur les matériaux SBA-15-N₂C₁, Si-rod-N₂C₁ et AR6200 comme le montre la figure IV.3 avec des conditions expérimentales reportées dans le tableau IV.2.

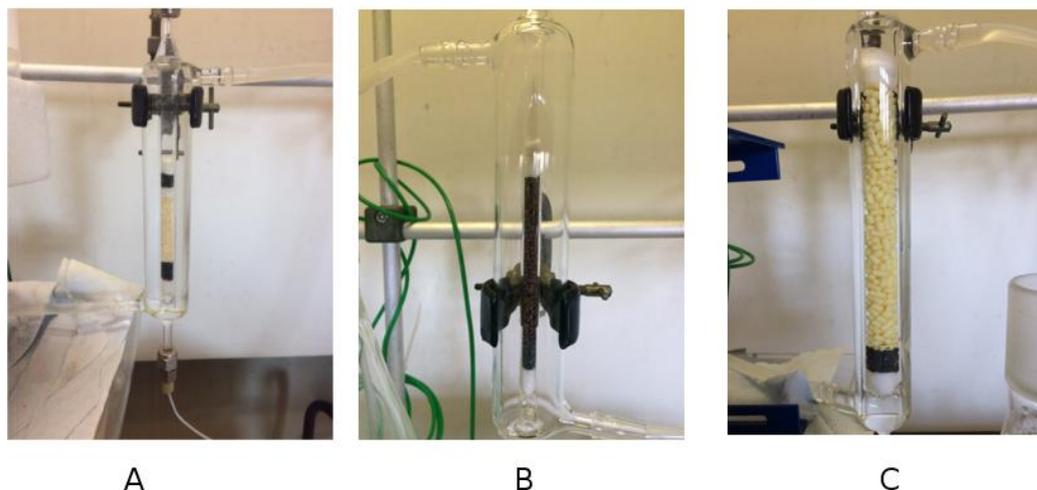


Figure IV.3. Colonnes utilisées pour l'adsorption de U(VI) en conditions dynamiques, avant adsorption : A) SBA-15-N₂C₁ B) AR6200 C) Si-rod-N₂C₁ non broyé (non grinded).

Tableau IV.2. Conditions expérimentales et données issues de l'adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane en condition dynamique.

Matériaux	[U] _i (mg.L ⁻¹)	Masse d'adsorbant (mg)	Diamètre lit (cm)	Hauteur lit (cm)	Volume lit (cm ³)
SBA-15-N ₂ C ₁	0.35	500	0.7	4	1.5
Si-rod-N ₂ C ₁ non broyé (non grinded)	0.16	5000	1.5	10.3	18.2
Si-rod-N ₂ C ₁ broyé (grinded)	0,34	900	0,7	8,5	3,3
AR6200	0.24	900	0.7	7	2.7

Les courbes de percées obtenues lors des expériences d'adsorption de U(VI) en conditions dynamiques sur les différents matériaux à partir de l'eau de Bellezane, réalisées à pH = 6, sont présentées dans la figure IV.4.A. Ces courbes de percées présentent à la fois les points expérimentaux et les points issus de la modélisation (voir méthode : section II.5.3) (trait en tirets). Compte tenu des fortes différences de capacités massiques d'adsorption des différents matériaux, de la faible concentration en uranium des eaux analysées, les conditions expérimentales ont dûes être ajustées pour chaque matériau. Ainsi, les masses d'adsorbant utilisées et par conséquent les longueurs de colonne, de même que la concentration initiale en uranium varient d'une expérience à une autre. Seul le débit dans la colonne reste constant et est égal à 0,8 mL/min. Les courbes de percées présentées dans la figure IV.4.A, présentent le rapport de la concentration mesurée en U(VI) aqueux divisée par la concentration aqueuse initiale en U(VI) (C/C_0), en fonction du volume de solution élué (v). Notons que ces courbes sont difficilement comparables compte tenu des différences dans les conditions expérimentales. Aussi, les résultats ont été normalisés par rapport à la masse d'uranium engagé par gramme d'adsorbant. Les courbes obtenues ainsi que les données issues de la modélisation des courbes de percées compte tenu de cette normalisation sont présentées dans la figure IV.4.B et le tableau IV.4.

L'adsorption de U(VI) a été réalisée sur Si-rod-N₂C₁ à la fois sous forme d'extrudés non broyés (Si-rod-N₂C₁ (non grinded)) et sous forme broyés (Si-rod-N₂C₁ (grinded)). En effet, la capacité d'adsorption obtenue avec Si-rod-N₂C₁ non broyé (non grinded) est beaucoup plus faible par rapport aux autres solides car le perçage est très rapide. La valeur observée de μ_1 (moment où $C/C_0 = 0,5$) pour Si-rod-N₂C₁ non broyé (non grinded) est sensiblement plus faible que celles de tous les autres matériaux testés. Cette faible capacité d'adsorption est sans doute due à la présence importante de vide dans la colonne liée à la trop grande taille des extrudés pour le diamètre de colonne utilisé, qui n'est visiblement pas adaptée à l'utilisation de ces extrudés (figure IV.3). Le broyage et tamisage des échantillons entre 0,2-0,4 mm vont permettre de s'affranchir des problèmes de dimensionnement sans pour autant modifier les caractéristiques d'adsorption de l'échantillon. Ainsi, après broyage et tamisage, la courbe de percée de l'échantillon Si-rod-N₂C₁ broyé (grinded) devient comparable aux autres montrant que le vide entre les extrudés est bien responsable de la plus faible capacité d'adsorption observée pour l'échantillon Si-rod-N₂C₁ non broyé (non grinded). Les courbes expérimentales obtenues sont correctement reproduites par le modèle cinétique décrit dans la partie expérimentale. Les capacités d'adsorption déterminées par intégration des courbes de percée (partie II.5.3) et les temps de percée à $C/C_0 = 0,05$ sont reportées dans le tableau IV.3.

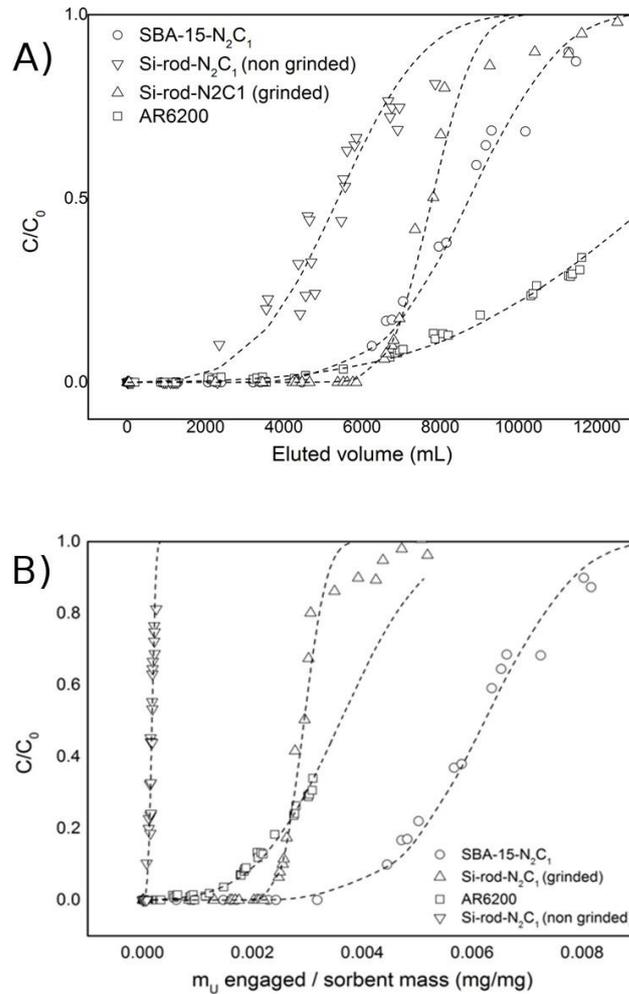


Figure IV.4. Courbes de percées obtenues pour l’adsorption de U(VI) à partir de l’eau de Bellezane à pH 6 sur les différents adsorbants en condition dynamique. A) C/C_0 en fonction du volume élué. B) C/C_0 en fonction du rapport de la masse en uranium engagée sur la masse d’adsorbant. Conditions : pH = 6, débit : $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, diamètre colonne : SBA-15- N_2C_1 /Si-rod- N_2C_1 broyé (grinded)/AR6200 = $0,7 \text{ cm}$ – Si-rod- N_2C_1 non broyé (non grinded) = $1,5 \text{ cm}$; masse adsorbants : $m_{\text{SBA-15-N}_2\text{C}_1} = 500 \text{ mg}$ - $m_{\text{Si-rod-N}_2\text{C}_1 \text{ broyé (grinded)}} = 900 \text{ mg}$ - $m_{\text{AR6200}} = 900 \text{ mg}$ – $m_{\text{Si-rod-N}_2\text{C}_1 \text{ non broyé (non grinded)}} = 5000 \text{ mg}$.

Les capacités d’adsorption obtenues pour AR6200 et Si-rod- N_2C_1 broyé sont relativement proches. Néanmoins, le temps de percée est beaucoup plus grand pour Si-rod- N_2C_1 broyé que pour la résine AR6200, comme le montre à la fois la plus forte valeur de μ_1 observée pour Si-rod- N_2C_1 broyé (grinded) mais également la plus grande masse d’uranium engagée par masse d’adsorbant lorsque $C/C_0 = 0,05$ (paramètre caractérisant le moment du début du perçage). En comparant les valeurs de σ^2 des échantillons Si-rod- N_2C_1 broyé (grinded) et AR6200, qui est une donnée relative à l’étalement du front de percée (pente de la courbe verticale), il est observé que le front de percée est beaucoup plus étalé pour AR6200, avec une valeur de σ^2 plus forte, que pour Si-rod- N_2C_1 broyé (grinded). Ceci montre que le perçage s’étend sur des temps plus longs après $C/C_0 = 0,05$ pour AR6200, signifiant

une plus grande dispersion des espèces uranyles dans la colonne, et donc une adsorption de U(VI) moins favorable par la résine par rapport à Si-rod-N₂C₁ broyé (grinded). Enfin, la capacité d'adsorption et le temps de percée les plus élevés sont obtenus pour l'échantillon SBA-15-N₂C₁. La plus forte capacité d'adsorption de U(VI) pour SBA-15-N₂C₁ par rapport à Si-rod-N₂C₁ est certainement liée à la plus grande proportion de fonctions greffées sur la SBA-15-N₂C₁. Pour vérifier cette hypothèse, les données des courbes de percées des solides SBA-15-N₂C₁ et Si-rod-N₂C₁ ont été normalisées par rapport à la masse d'uranium engagée, la masse d'adsorbant et la teneur de fonctions –NH₂ greffées, étant donné que les deux matériaux ne possèdent pas la même surface spécifique à l'origine. Ces données sont présentées dans la figure IV.5. Les courbes obtenues sont très proches, démontrant que la teneur de fonctions greffées –NH₂ influe fortement sur l'adsorption de U(VI) pour ces deux matériaux. De ce fait, il est sans doute possible d'obtenir des capacités d'adsorption similaires pour ces deux matériaux si le même nombre de fonctions –NH₂ sont mis en jeu. De plus, les profils des deux courbes de percée sont néanmoins différents. En effet, l'échantillon Si-rod-N₂C₁ présente un front de percée beaucoup moins étalé par une valeur σ^2 de plus faible, par rapport à la SBA-15-N₂C₁, indiquant une moins grande dispersion des espèces uranyles dans la colonne.

Tableau IV.3. Paramètres expérimentaux issues de la modélisation des courbes de percées de l'adsorption de U(VI) sur différents matériaux à partir de l'eau de Bellezane en condition dynamique.

Matériaux	μ_1 (mg _U engagé / mg adsorbant)	σ^2	m_U engagé / m adsorbant à $C/C_0 = 0,05$ (mg _U .mg ⁻¹)	Capacités d'adsorption (mg _U .g ⁻¹)
SBA-15-N ₂ C ₁	$6,27.10^{-3}$	$3,06.10^6$	$4,1.10^{-3}$	6.1
Si-rod-N ₂ C ₁ non broyé (non grinded)	$1,71.10^{-4}$	$2,89.10^6$	$7,3.10^{-5}$	0.2
Si-rod-N ₂ C ₁ broyé (grinded)	$2,9.10^{-3}$	$6,4.10^5$	$2,4.10^{-3}$	2,9
AR6200	$3,6.10^{-3}$	$2,025.10^7$	$1,5.10^{-3}$	2,8

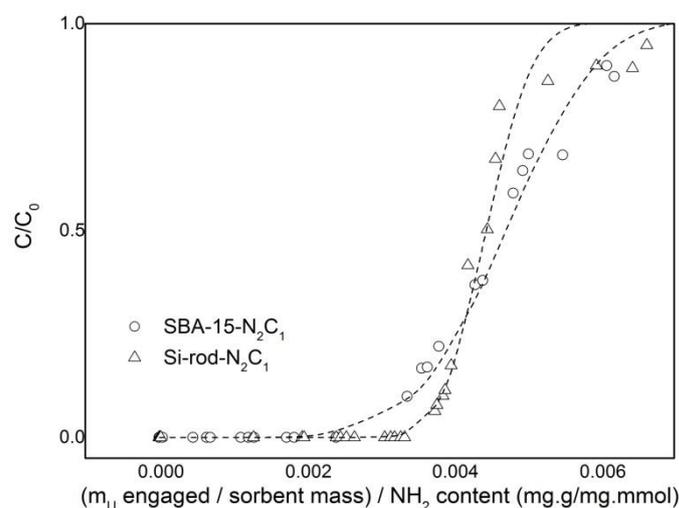


Figure IV.5. Courbes de percées obtenues lors de l'adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane à pH = 6, sur SBA-15-N₂C₁ et Si-rod-N₂C₁ broyé (grinded) en condition dynamique. Ces courbes sont normalisées en fonction de la masse d'uranium engagée, la masse d'adsorbant et la teneur de fonctions –NH₂ greffées.

IV.2.2) Spéciation de U(VI) dans l'eau de Bellezane

La composition de l'eau de Bellezane étant beaucoup plus complexe que celle étudiée dans le chapitre III (voir section II.2), il est nécessaire de connaître la spéciation de U(VI) dans cette eau afin de déterminer les espèces uranyles susceptibles de s'adsorber sur les différents adsorbants. Les résultats de spéciation aqueuse de U(VI) dans l'eau de Bellezane à des valeurs de pH comprises entre 3 et 11 sont présentés dans la figure IV.8 (pH ajusté par ajout de HNO₃ ou NaOH de concentration 1 mol.L⁻¹). Par soucis de clarté, seules les espèces aqueuses liées à U(VI) dont les proportions sont supérieures à 10 % sont représentées. La figure IV.8 montre que pour des valeurs de pH inférieures ou égales à 5, l'espèce majoritaire est UO₂F⁺ (> 60%) suivie d'autres espèces telles que UO₂²⁺, UO₂F₂ et UO₂(SO₄) dont les proportions sont comprises entre 10 et 15 %. Lorsque le pH est supérieur à 5, les proportions des espèces précédemment citées diminuent de manière importante. A partir de pH = 5,5, l'espèce neutre liée aux carbonates UO₂(CO₃) devient majoritaire et atteint sa proportion maximale à pH = 6. A des valeurs de pH supérieures, la proportion de UO₂(CO₃) diminue. A partir de pH = 6,5, l'espèce liée à la fois au calcium et aux carbonates (Ca)₂(UO₂)(CO₃)₂ est majoritaire jusqu'à pH = 11. Par ailleurs, les indices de saturation à pH = 6 de l'eau par rapport aux différentes phases pouvant contenir de l'U(VI) ont également été calculés, et les résultats ont montré qu'aucune phase de l'uranium n'était susceptible de précipiter.

En comparaison avec le chapitre précédent (section III.3), la spéciation est ici plus complexe compte tenu de la présence de nombreux anions et cations pouvant former des

complexes avec U(VI) tels que les ions fluorures à pH acide, les ions carbonates à pH neutre et basique et les ions calcium à pH très basique. Ainsi, dans les conditions d'expérimentations utilisées dans cette étude (pH = 6), les espèces aqueuses liées à U(VI) majoritairement présentes et adsorbées, devraient être les espèces neutres ou chargées négativement liées aux carbonates telles que $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$ et $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$ qui peuvent représenter environ 60 et 20 % respectivement de la spéciation de l'uranium dissous.

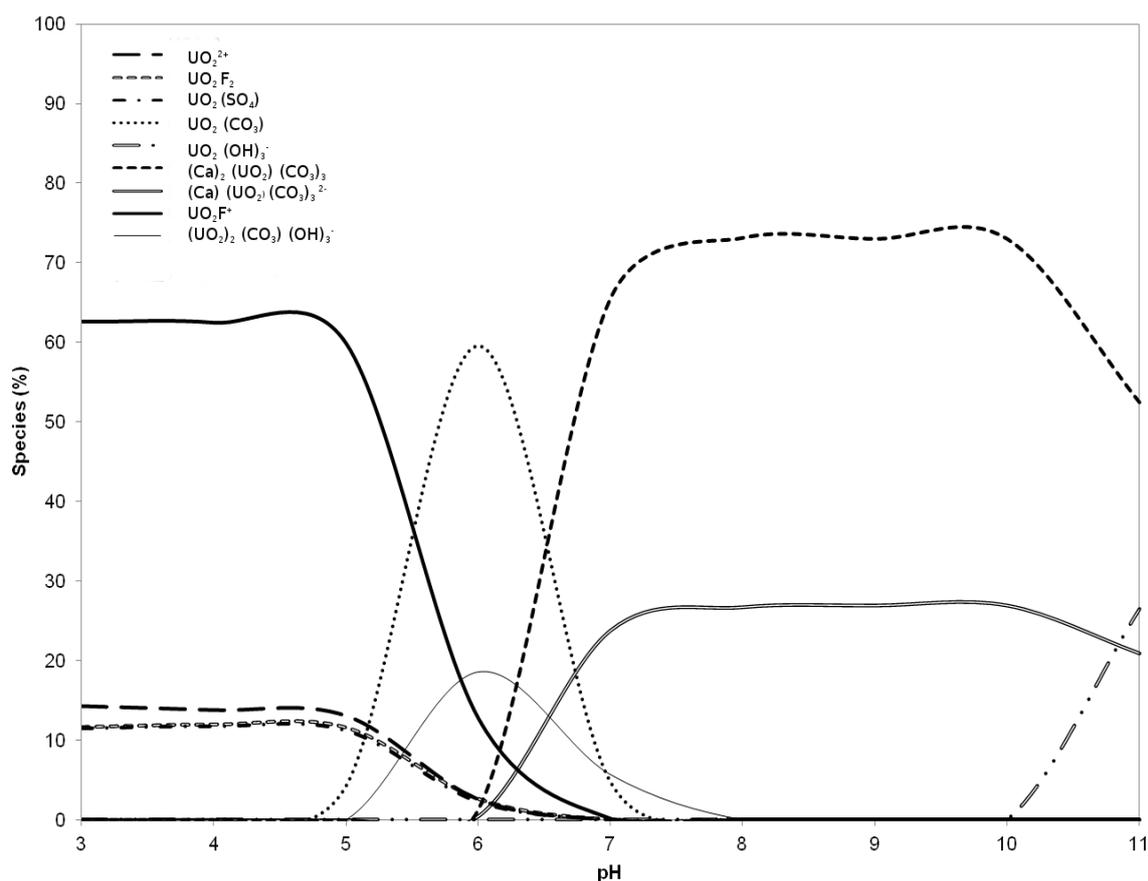


Figure IV.6. Spéciation de U(VI) dans l'eau de Bellezane en fonction du pH. (Le pH initial de l'eau de Bellezane est proche de 6,2).

IV.2.3) Etats des fonctions $-\text{NH}_2$ greffées et de l'uranium adsorbé à partir de l'eau de Bellezane

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les interactions entre les espèces uranyles adsorbées et la phase solide, les échantillons de $\text{SBA-15-N}_2\text{C}_1$ ont été analysés par XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry) dans les régions N 1s et U 4f avant et après adsorption de U(VI) provenant de l'eau de Bellezane. Les résultats sont présentés dans la figure IV.6. Pour l'échantillon $\text{SBA-15-N}_2\text{C}_1$ avant adsorption, l'azote est détecté à une énergie de liaison de 399,8 eV caractéristique des fonctions C-NH_2 présentes dans les groupements aminopropyles greffés sur le matériau et non à la présence de surfactant résiduel, vérifié par spectroscopie IR^{266,267}. La forme étalée de la bande liée aux groupements

azotés montre que celle-ci comprend également des composantes situées à environ 402,4 eV et 400,9 eV correspondant respectivement aux hydrogènes liés aux groupements NH_2 , et aux groupements NH_2 dit « libres » (non liés aux hydrogènes)^{265,268}. Après adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane, l'uranium adsorbé est détecté en faible quantité par une bande de faible intensité à une énergie de liaison de 382,4 eV^{269,270}. Concernant l'azote, celui-ci est détecté aux énergies de liaison de 400,3 eV, ce qui correspond à sa forme C-NH₂ avec une proportion estimée à environ 44 %, mais également à des énergies de liaison de 402,4 eV correspondant à la forme C-NH₃⁺/R₄-N⁺ (R = alkyle) avec une proportion de 56 %.

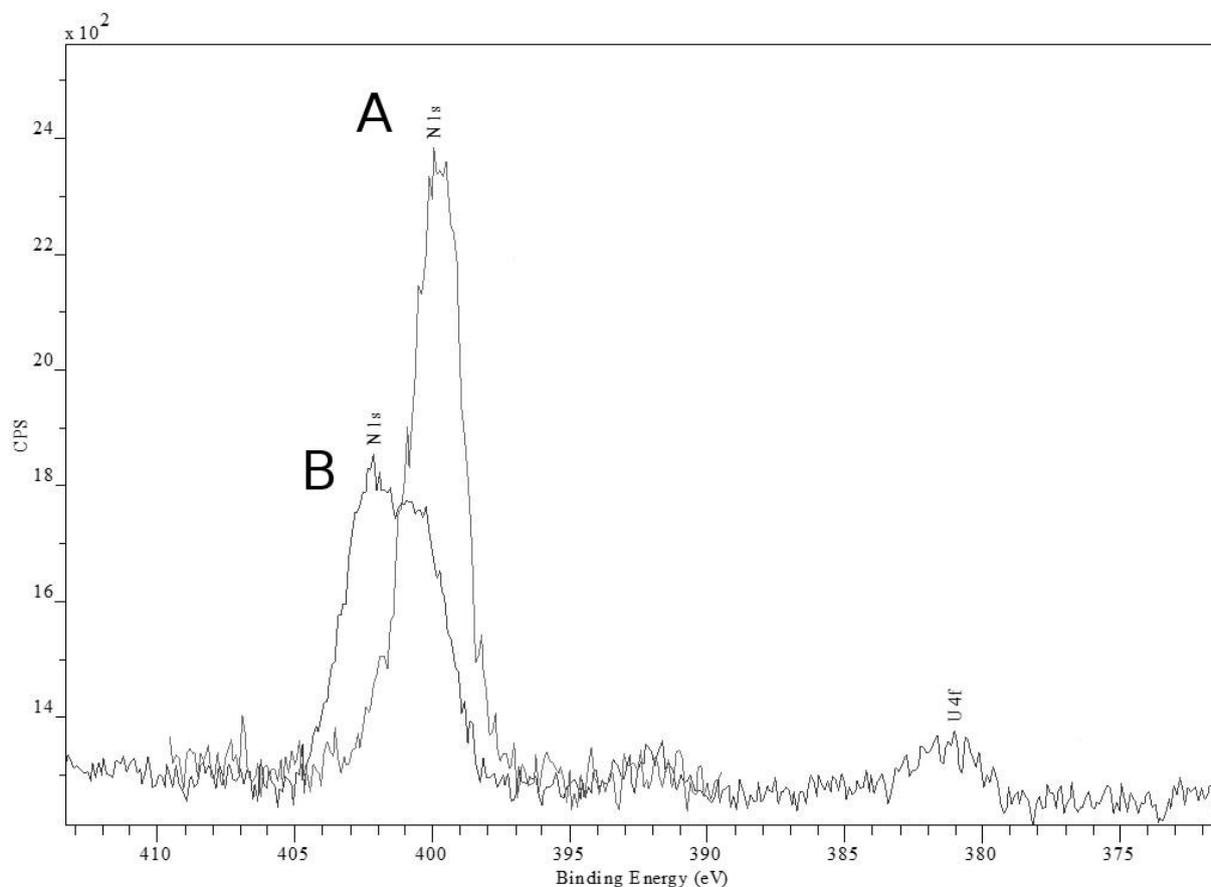


Figure IV.7. Spectres XPS obtenus dans les régions U 4f et N 1s de l'échantillon SBA-15-N2C1 : A) avant adsorption B) après adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane en conditions dynamiques à pH = 6.

Ces résultats montrent que les groupements azotés n'ont pas tous été occupés par U(VI), et que ceux-ci peuvent être sous plusieurs formes : soit neutres (C-NH₂), soit protonés (C-NH₃⁺) ou bien chargés positivement (R₄-N⁺). Même si ces résultats montrent bien que l'uranium est adsorbé sur le matériau, ils ne peuvent confirmer la nature du complexe lié à U(VI) qui est adsorbé sur le matériau, qui selon la spéciation devrait être un complexe U(VI) lié aux carbonates. Le fait que le signal dû à l'uranium soit beaucoup moins présent par rapport à ce qui a été observé en mode « batch » (voir figure III.31) provient du fait que les concentrations en U(VI) utilisés en condition dynamique sont bien inférieures, que

la masse d'adsorbant utilisé est bien supérieure et que les sites actifs du matériau sont bien moins saturés en U(VI) qu'en mode « batch ».

IV.2.4) Evolution des concentrations aqueuses des ions majeurs (cations et anions) de l'eau de Belzanne mesurées en sortie de colonne après adsorption de U(VI) sur les matériaux amino greffés

L'évolution des concentrations des cations et anions présents dans l'eau de Bellezane en sortie de colonne a été suivie par chromatographie ionique et ICP-OES afin de savoir si ces espèces s'adsorbaient également sur les différentes silices greffées (SBA-15-N₂C₁ et Si-rod-N₂C₁).

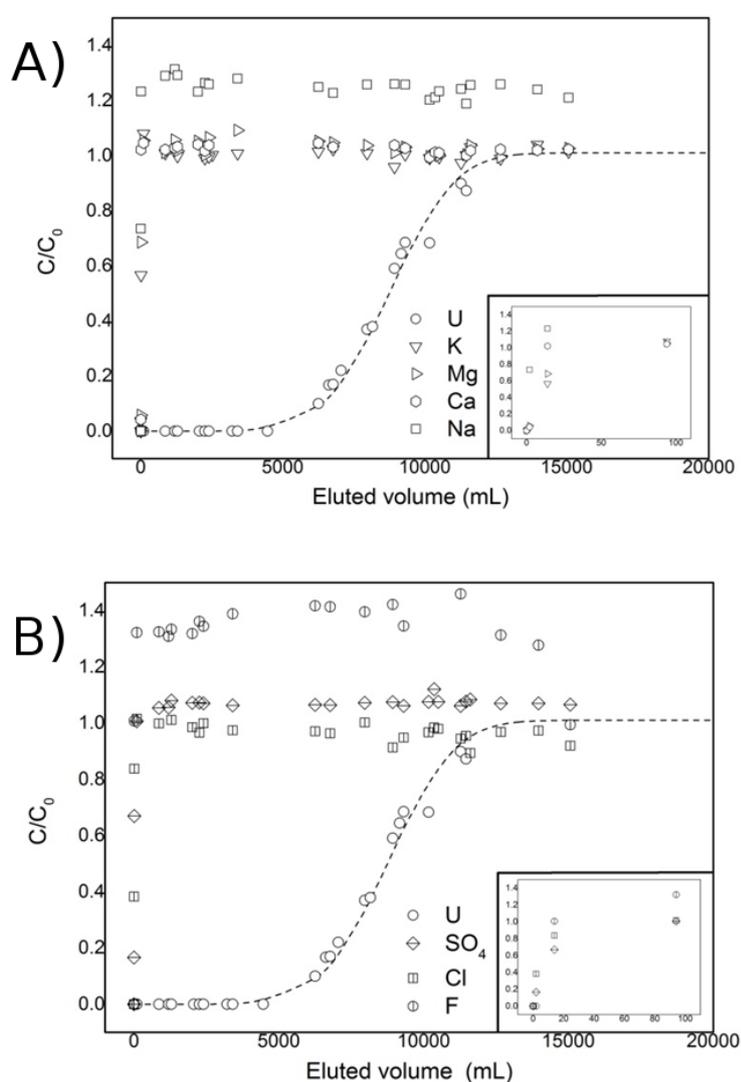


Figure IV.8. Evolution des concentrations aqueuses des cations (A) et des anions (B) mesurées en sortie de colonne pendant l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N₂C₁ en condition dynamique à partir de l'eau de Bellezane à pH = 6. Les résultats (C/C_0) sont normalisés par rapport aux concentrations initiales présentes dans l'eau de Belzanne.

La figure IV.8 montre l'évolution des concentrations aqueuses des cations (A) et des anions (B) mesurées en sortie de colonne en parallèle de l'adsorption de U(VI) en condition dynamique à partir de l'eau de Bellezane sur la silice SBA-15-N₂C₁. D'une manière générale, que ce soit pour les cations ou anions présents en solution, les temps de percée sont très courts (< 60 min) puisque après un volume élué de seulement 50 mL, les valeurs de C/C₀ sont en général toutes proches de 1. L'encart de la figure IV.8 A semble indiquer l'ordre d'élution suivant pour les cations : Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ et K⁺. Dans le cas des anions, les ions fluorures percent les premiers, suivis des ions chlorures et sulfates. Ces résultats indiquent que ces ions s'adsorbent très peu sur le matériau SBA-15-N₂C₁ et n'entrent pas significativement en compétition avec les espèces uranyles pour l'adsorption. De plus, on remarque que les concentrations des ions sodium et fluorure atteignent des concentrations anormalement élevées (C/C₀>1). Ceci pourrait être dû à une contamination possible externe, ou à une mesure du C₀ trop basse. En effet, la différence des concentrations mesurées pour le fluor et le sodium (différence entre les valeurs de C et C₀), sont au maximum de l'ordre de 2 et 4 mg.L⁻¹ respectivement. Le fait que les concentrations présentent dans la solution soient faibles (de l'ordre de la dizaine de mg.L⁻¹), est probablement donc à l'origine du rapport C/C₀ > 1.

L'analyse de l'évolution des concentrations des cations et anions présents dans l'eau de Bellezane par chromatographie ionique a également été réalisée pour l'échantillon Si-rod-N₂C₁ broyé (grinded) et les résultats sont présentés dans la figure IV.9. Les résultats montrent également que les cations (figure IV.9.A) et anions (figure IV.9.B) percent très rapidement comme dans le cas de la SBA-15-N₂C₁, mettant en évidence que ces derniers ne sont pas ou très peu adsorbés sur le matériau. Les concentrations anormalement élevées en ions sodiums et fluorures sont également détectées ici, bien que les tests aient été réalisés dans les mêmes conditions.

Au cours de cette partie, il a été montré que les matériaux aminogreffés (i) possédaient une capacité d'adsorption en U(VI) intéressante à faible concentration en présence de l'eau de Bellezane, et (ii) qu'ils étaient également très sélectifs vis-à-vis de U(VI) puisqu'ils n'adsorbaient pas la majorité des cations et anions majeurs présents dans l'eau de Bellezane.

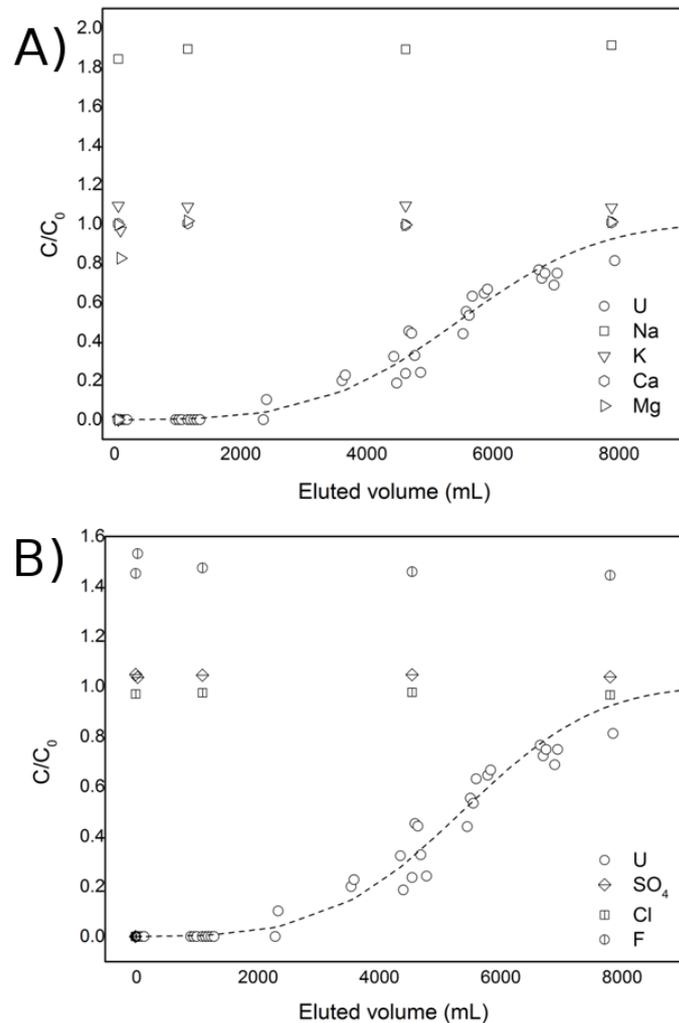


Figure IV.9. Evolution des concentrations aqueuses des cations (A) et des anions (B) mesurées en sortie de colonne pendant l'adsorption de U(VI) sur Si-rod- N_2C_1 non broyé (non grinded) en condition dynamique à partir de l'eau de Bellezane réalisée à pH = 6. Les résultats (C/C_0) sont normalisés par rapport aux concentrations initiales présentes dans l'eau de Bellezane.

IV.3) Adsorption de U(VI) en conditions dynamiques à partir de solutions reconstituées

Etant donné qu'aucun des cations et anion majeurs de l'eau de Bellezane ne semble interagir significativement avec les matériaux utilisés pour les expériences colonne, la section suivante s'intéressera à l'effet des ions carbonates, dont les concentrations n'ont pas pu être mesuré par chromatographie ionique (i.e., l'éluant utilisé étant constituée de carbonate de sodium), sur l'adsorption de U(VI). En effet, la littérature met en évidence que les ions carbonates agissent de manière négative sur l'adsorption de U(VI) quel que soit le matériau à des pH supérieurs à 5^{271,272}. Cependant, peu d'études ont été réalisées sur les

mécanismes d'adsorption de U(VI) sur SBA-15 aminogreffée en présence d'ions carbonates et à faibles concentrations en U(VI). De ce fait, l'adsorption de U(VI) a été étudiée sur la SBA-15-N₂C₁ en conditions dynamiques en utilisant les mêmes paramètres d'adsorptions que celles utilisées pour les expériences précédentes (débit, diamètre et volume de colonne, pH) et en utilisant deux solutions différentes : une première solution (solution A) qui est chargée en U(VI), calcium et sulfates avec des concentrations comparables à celles de l'eau de Bellezane, et une seconde solution (solution B) chargée en U(VI) et en carbonates et en sodium à des concentrations également proches de celles de l'eau de Bellezane (voir composition dans la section II.2.2).

IV.3.1) Courbes de percées.

Les courbes de percées obtenues à pH = 6 pour U(VI) avec les solutions reconstituées A et B sur SBA-15-N₂C₁, sont représentées dans la figure IV.10. Celles-ci sont exprimées cette fois-ci en C/C₀ en fonction de m_U engagée étant donné que la même masse de solide est utilisée pour chaque test.

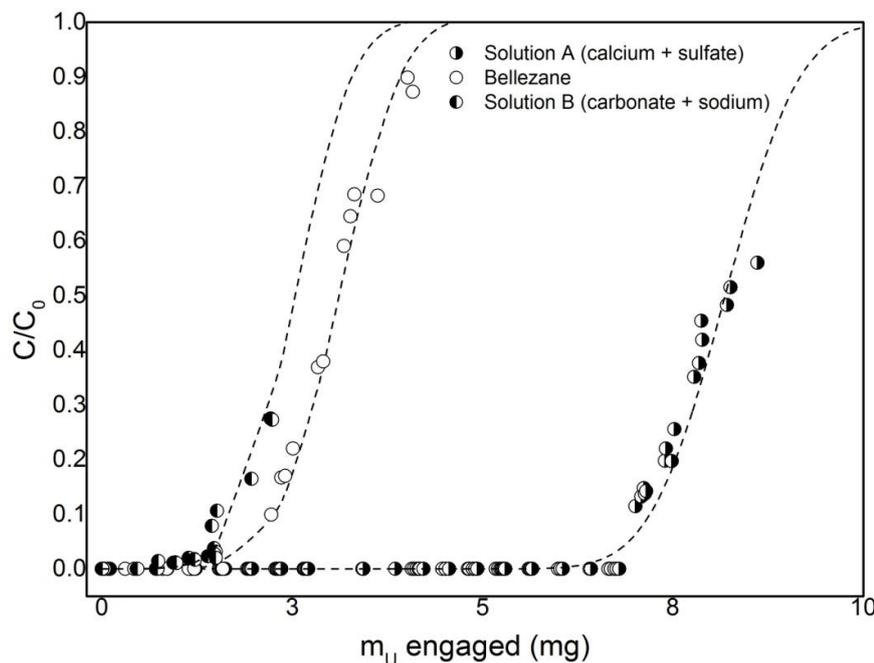


Figure IV.10. Comparaison des courbes de percées de l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N₂C₁ à partir des solutions reconstituées A (calcique et sulfatée) et B (carbonatée et sodique) avec celle obtenue pour l'eau de Bellezane (qui à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique). Conditions : pH = 6, débit = 0,8 mL.min⁻¹, diamètre colonne = 0,7 cm, mSBA-15-N₂C₁ = 500 mg.

Il est à noter que les courbes de percées réalisées avec la solution A et l'eau de Bellezane ont été obtenues avec des adsorbants tamisés entre 0,2 et 0,4 mm, alors que celles obtenues avec la solution B ont été obtenues avec des adsorbants tamisés entre 1 et 1,4 mm. Ce tamisage à plus grande taille a été choisi pour compenser le colmatage de la colonne qui est probablement dû à la précipitation du carbonate de sodium, due elle-même à la création d'un gradient de concentration de ces composés dans la colonne au cours de l'adsorption, lorsque l'adsorbant était tamisé à des tailles granulométriques inférieures. Cependant, ce tamisage à plus grande taille de l'adsorbant ne devrait pas impacter significativement l'adsorption étant donné que la taille de la colonne d'adsorbant ne varie pas fortement (voir tableau IV.4). En comparant les courbes obtenues par rapport à celle obtenue avec l'eau de Bellezane, la capacité d'adsorption de U(VI) de la SBA-15-N₂C₁ lorsque la solution A (sulfate et calcium) est utilisée est fortement supérieure à celles obtenues avec l'eau de Bellezane et la solution B (carbonate et sodium). En effet, dans le cas de la solution A, la courbe de percée atteint une valeur de C/C₀ de 0,05 pour une masse d'uranium engagée d'environ 7 mg, alors que celle-ci n'est que d'environ 2,1 mg dans le cas de l'eau de Bellezane et de 1,6 mg pour la solution B. Le fait que la courbe de percée réalisée avec la solution B (carbonate et sodium) soit au même niveau que celle obtenue avec l'eau de Bellezane montre clairement que la présence de carbonates dissouts joue un rôle limitant sur l'adsorption de U(VI) sur la SBA-15-N₂C₁ à pH = 6. Les données issues de l'exploitation des courbes de percées de l'adsorption de U(VI) sur la SBA-15-N₂C₁ à partir des solutions reconstituées A et B, sont reportées dans le tableau IV.4. La capacité d'adsorption mesurée pour SBA-15-N₂C₁ lorsque la solution A est utilisée est de 16,4 mg_U.g⁻¹, une valeur supérieure à celles obtenues avec l'eau de Bellezane (6,1 mg_U.g⁻¹) et la solution reconstituée B (5 mg_U.g⁻¹).

Tableau IV.4. Données issues de l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N₂C₁ à partir des solutions reconstituées A (eau calcique et sulfatée) et B (eau carbonatée et sodique) en condition dynamique (les données obtenues avec l'eau de Bellezane sont également reportées).

Solutions	[U] _i (mg/L)	Masse d'adsorbant (mg)	Diamètre lit (cm)	Hauteur lit (cm)	Volume lit (cm ³)	m _U engagé à C/C ₀ = 0,05 (mg _U)	Capacités d'adsorption (mg _U .g ⁻¹)
Solution A	0,32	500	0,7	3,9	1,5	6,9	16,4
Solution B	0,208	500	0,7	4,2	1,6	1,6	5,0
Bellezane	0,35	500	0,7	4	1,5	2,1	6,1

IV.3.2) Evolution de la concentration des cations et anions majeurs lors de l'adsorption de U(VI) en conditions dynamiques à partir de la solution A sur SBA-15-N₂C₁

L'évolution de la concentration des ions présents dans la solution A au cours de l'adsorption de U(VI) réalisée à pH = 6, a également été suivie par chromatographie ionique et est représentée dans la figure IV.11. Les résultats indiquent des comportements pour les ions qui sont semblables à ceux obtenus avec l'eau de Bellezane (voir figure IV.9) : en effet, les concentrations des ions sodium, sulfates et calcium atteignent très rapidement leur concentration initiale par rapport à U(VI), indiquant dans ce cas que ces ions ne s'adsorbent pas ou très peu sur la SBA-15-N₂C₁.

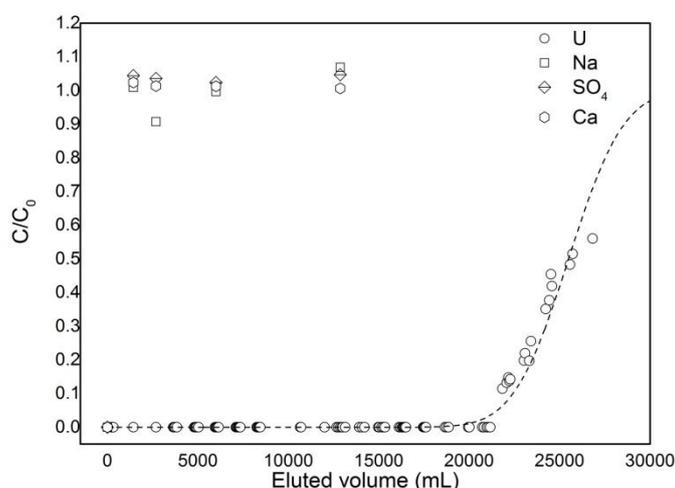


Figure IV.11. Evolution de la concentration des cations et des anions principaux pendant l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N₂C₁ en condition dynamique à partir de la solution A (eau calcique sulfatée). Les résultats (C/C₀) sont normalisés par rapport aux concentrations initiales présentes dans la solution A.

IV.3.3) Détermination de la spéciation de U(VI) dans les solutions reconstituées

Pour comprendre le rôle des ions carbonates sur l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N₂C₁, la spéciation de U(VI) a été déterminée dans le cas des solutions A et B, et également pour une solution ne contenant que U(VI) ([U(VI)] = 0,35 mg.L⁻¹) et à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique (P_{CO₂} = 3.2.10⁻⁴ atm). Les spéciations calculées sont représentées dans la figure IV.12. La figure IV.12.A présente la spéciation de U(VI) ([U(VI)] = 0,321 mg.L⁻¹) dans la solution A qui est chargée majoritairement en ions sulfates et calcium, et à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique (P_{CO₂} = 3.2.10⁻⁴ atm). Il est observé qu'à des valeurs de pH inférieures à 5, les espèces UO₂(SO₄) et UO₂²⁺ sont majoritaires et à des proportions proches. A pH = 6, les proportions des espèces UO₂(SO₄) et UO₂²⁺ diminuent et l'espèce UO₂OH⁺ devient

majoritaire. C'est également aux alentours de pH 6 que des espèces liées aux carbonates apparaissent telles $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$ et $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$. Lorsque les valeurs de pH augmentent, l'espèce hydrolysée liée aux carbonates $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$ devient majoritaire jusqu'à environ pH 9,5, et l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ domine à des pH plus basiques. Ces résultats montrent que les ions sulfates n'interviennent fortement dans la spéciation que pour des pH inférieurs à 5⁴¹. Les ions calcium qui sont connus dans la littérature pour se complexer avec les espèces U(VI) liés aux carbonates à des pH supérieurs à 7 ne semblent pas intervenir significativement dans la spéciation²⁷³.

La faible présence de ces complexes U(VI) liés aux ions carbonates et calciums à des pH supérieurs à 7 ($\%_{\text{max}} = 4,5\%$ à pH 9) est probablement dû à une concentration trop faible en carbonates dissous pour former des complexes tels que $(\text{Ca})_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2$. Ces calculs de spéciation complètent les résultats obtenus en chromatographie ionique des ions calciums et sulfates dont les concentrations initiales étaient atteintes rapidement (voir figure IV.8) et montraient que ces derniers ne s'adsorbaient pas ou peu sur le matériau à pH = 6. A partir de ces résultats, l'espèce majoritaire à pH 6 et qui s'adsorberait sur les matériaux SBA-15- N_2C_1 dans la solution A, pourrait être l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})^+$.

La figure IV.12.B décrit l'évolution des espèces aqueuses de U(VI) en fonction du pH dans la solution B qui est composé essentiellement de carbonate et de sodium (apportés par dissolution de Na_2CO_3 et de U(VI) ($[\text{U(VI)}] = 0,331 \text{ mg.L}^{-1}$), et en présence de CO_2 atmosphérique ($P_{\text{CO}_2} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$). Les résultats montrent qu'à des valeurs de pH inférieures à 5, l'espèce UO_2^{2+} est majoritaire. A partir de pH = 5 jusqu'à pH = 6, l'espèce majoritaire est une espèce aqueuse de U(VI) liée aux carbonates, i.e. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$. A des valeurs de pH plus importantes, l'espèce aqueuse liée à U(VI) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ est majoritaire jusqu'à pH 8,5. Entre pH 8,5 et 10,5, l'espèce aqueuse $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ est majoritaire, alors qu'à des valeurs de pH supérieurs à 10,5, l'espèce majoritaire est $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$. En comparaison avec la spéciation obtenue avec la solution A (eau calcique sulfatée à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique), ces résultats montrent que, lorsque la concentration en carbonates est assez élevée, ces derniers affectent fortement la spéciation de U(VI) à des valeurs de pH comprises entre 5 et 10,5 par la prédominance de complexes de U(VI) liés aux carbonates. De ce fait, lors de l'expérience d'adsorption de U(VI) sur SBA-15- N_2C_1 réalisée à pH = 6 avec la solution B, l'espèce $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$ est l'espèce dominante de l'U(VI) en solution. Il est également intéressant de comparer les espèces majoritaires à pH = 6 des spéciations aqueuses de U(VI) de l'eau de Bellezane et de la solution B. En effet, dans les deux cas, il est montré que l'espèce aqueuse de U(VI) majoritaire est l'espèce $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$, qui pourrait donc être l'espèce de U(VI) adsorbée en majorité. De plus, la présence de carbonates dissous pourrait expliquer la plus faible capacité d'adsorption de U(VI) de la SBA-15- N_2C_1 lorsque la solution B et l'eau de Bellezane sont utilisées par rapport à la solution A (Tableau IV.4).

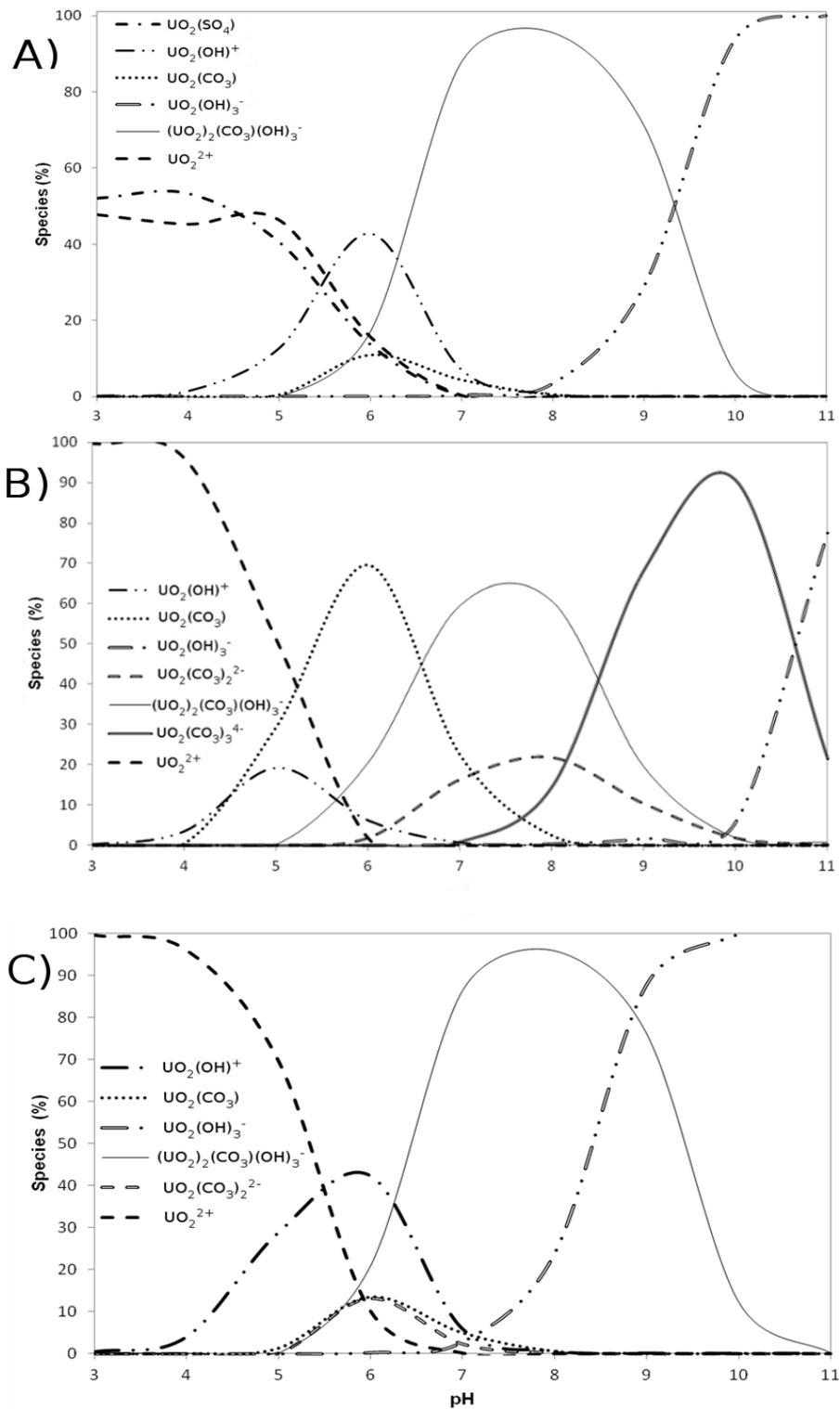


Figure IV.12. Spéciations de U(VI) calculées pour des systèmes dont les compositions correspondent à A) Solution A (eau calcaïque sulfatée en équilibre avec le CO_2 atmosphérique); B) Solution B (eau carbonatée et sodique en équilibre avec le CO_2 atmosphérique) et C) U(VI) = 350 ppb (à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique) ($P_{\text{CO}_2} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ atm).

Il est confirmé par la spéciation aqueuse de U(VI) que les ions carbonates agissent sur l'adsorption de U(VI) sur les groupements aminopropyles en formant des complexes avec U(VI). En outre, il se peut également que les carbonates « libres » (non liés à U(VI)) réduisent aussi l'adsorption de U(VI) en occupant les groupements -NH_2 présents sur les matériaux. En effet, dans des études d'adsorption en phase gaz du CO_2 sur des matériaux amino fonctionnalisés, il a été montré qu'en présence d'eau, se formaient des espèces carbonatées de type $\text{(HCO}_3^-)$ qui diminuait l'adsorption du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ en interagissant avec les groupements aminopropyles²⁷⁴⁻²⁷⁶. Dans le cas de l'adsorption de U(VI), l'hypothèse serait que les ions carbonatés, qui sont également sous la forme HCO_3^- dans les conditions d'adsorption utilisées ($\text{pH} = 6$), occuperaient aussi les sites actifs et diminueraient ainsi la capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis de U(VI).

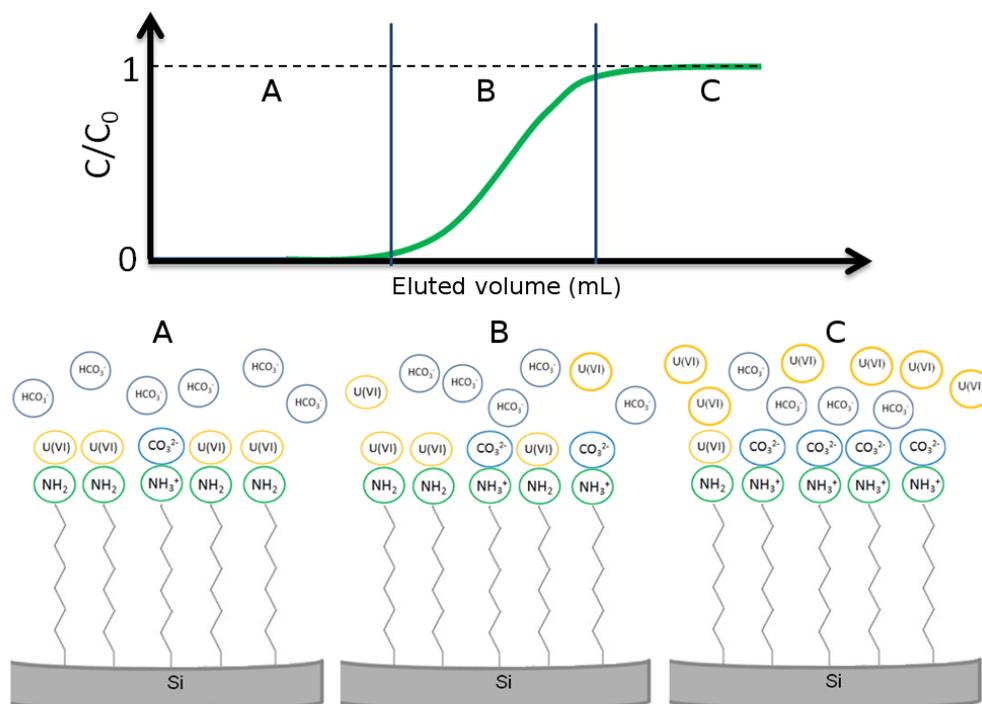


Figure IV.13. Schéma de l'adsorption de U(VI) et des carbonates dissous sur la surface d'une silice mésoporeuse amino greffée en conditions dynamiques, en fonction du volume élué.

La figure IV.13 montre une représentation schématique des mécanismes d'adsorption possibles de U(VI) et des ions carbonatés sur la surface d'une silice amino greffée, en conditions dynamiques et en fonction du volume élué. En divisant la courbe de percée en 3 parties, dans un premier temps (A), la totalité des ions U(VI) serait adsorbé ainsi que quelques ions carbonatés sur les sites d'adsorption présents sur la surface du matériau. Le second temps (B) interviendrait lorsqu'une grande partie des sites actifs seraient occupés par U(VI) et les ions carbonatés. Ceci induirait une absence de l'adsorption de la totalité des ions U(VI) présents en solution dû à la diminution progressive en sites d'adsorption « libres »,

expliquant une augmentation de la concentration en solution de U(VI) en fonction du volume de solution éluée. Enfin, le troisième temps (C) interviendrait lorsque la quasi-totalité des sites d'adsorption auraient été occupées par U(VI) et les ions carbonates impliquant une quasi-absence d'adsorption de U(VI).

La spéciation aqueuse de U(VI) présentée dans la figure IV.12.C a été réalisée pour une eau contenant U(VI) à une concentration de $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$ et à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique ($P_{\text{CO}_2} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$). Les calculs montrent qu'à des pH inférieurs à 5, l'espèce UO_2^{2+} est dominante. L'espèce aqueuse hydrolysée liée à U(VI), i.e. $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ devient alors majoritaire entre pH 5,5 et 6,3. Puis, à partir de pH 6,3 l'espèce $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$ devient dominante jusqu'à pH = 9. Pour des pH supérieurs à 9, l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ est majoritaire. La spéciation calculée ici montre une forte ressemblance à celle calculée pour la solution A (eau calcique sulfatée à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique) à des pH supérieurs à 5. De ce fait, il serait très probable d'obtenir des capacités d'adsorption de U(VI) proches pour (i) la solution A (eau calcique sulfatée à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique) et (ii) cette solution (U(VI) à une concentration de $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$ et à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique ($P_{\text{CO}_2} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$)).

Les spéciations calculées en présence des trois solutions de compositions différentes ont permis de confirmer l'impact limitant des ions carbonates sur l'adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane, en se complexant avec les ions U(VI) et occupant potentiellement les sites $-\text{NH}_2$ présents sur le matériau aminogreffé. De plus, il a été confirmé également que les ions sulfates fortement présents dans l'eau de Bellezane, bien que formant un complexe majoritaire avec U(VI) à des pH < 5 et en proportion minoritaire à pH = 6, n'impactaient pas significativement l'adsorption de U(VI) à pH = 6. La même conclusion peut être émise concernant la présence d'ions calcium, qui auraient pu fortement impacter l'adsorption de U(VI) sur les matériaux amino greffés à des pH supérieurs à 6 en présence de carbonates dissous (présence de complexes tels que $(\text{Ca})_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2$).

IV.4) Etude de la régénération SBA-15- N_2C_1 après adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane

Des expériences de désorption de U(VI) adsorbé à partir de l'eau de Bellezane sur l'échantillon SBA-15- N_2C_1 ont été réalisées en conditions dynamiques à l'aide d'une solution HNO_3 à 1 mol.L^{-1} . Les résultats sont présentés dans la figure IV.14. Les résultats montrent qu'une forte quantité d'uranium est désorbée dès les 15 premiers mL de solution acide ayant traversés la colonne. Au-delà de 15 mL de solution éluée, la quantité d'U(VI) désorbée devient plus faible. Il est intéressant de voir que la masse d'uranium désorbée dans les 15 mL de volume élué est de 2,8 mg. Cette valeur est à comparer avec la masse totale adsorbée pendant l'adsorption à partir de l'eau de Bellezane à pH = 6 qui était d'environ 3 mg. De ce

fait, plus de 90 % de l'uranium adsorbé a pu être désorbé et reconcentré dans les premiers 15 mL de solution éluée. Cette expérience a pu montrer que la désorption de l'U(VI) adsorbé à partir de l'eau de Bellezane était donc possible pour le matériau SBA-15-N₂C₁.

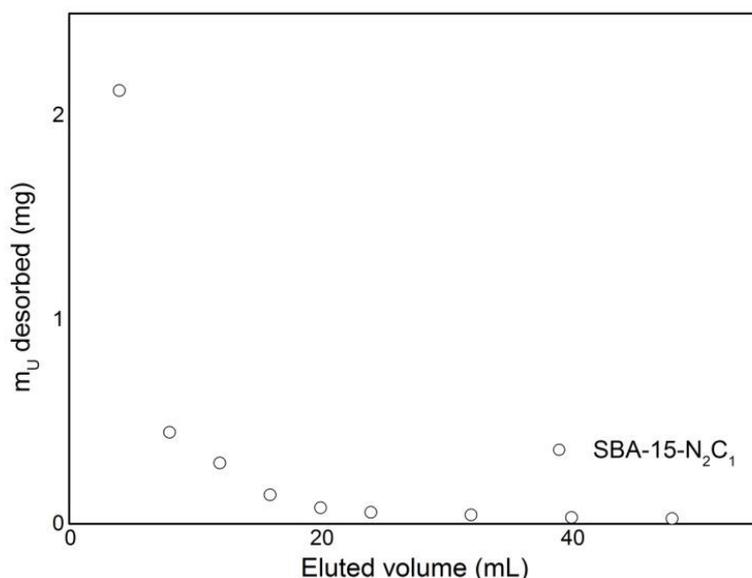


Figure IV.14. Courbe de désorption obtenue en conditions dynamiques réalisée sur SBA-15-N₂C₁ après adsorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane (la désorption est réalisée par percolation d'une solution de HNO₃ (1 M)).

L'échantillon SBA-15-N₂C₁ après désorption de U(VI) a également été enregistré en spectroscopie XPS afin de voir l'état des groupements azotés et détecter la présence éventuelle d'U(VI) résiduelle sur la surface du matériau (Figure IV.15). Après désorption, la bande liée à U(VI) n'est plus visible aux alentours de 382,4 eV, indiquant de ce fait que l'uranium n'est pas détecté sur l'échantillon et est donc présent en très faible quantité. L'azote est détecté aux énergies de liaison de 399,9 eV correspondant à sa forme C-NH₂ avec une proportion de 66 %, 401,8 eV correspondant à sa forme C-NH₃⁺ avec une proportion de 21 % et également à 406,9 eV pour les nitrates avec une proportion de 13 %. Ces résultats sont pratiquement identiques à ceux obtenus après désorption de l'uranium en mode « batch » (voir section III.5). En effet, la plupart des groupements azotés après désorption sont sous forme NH₂ avec la présence de groupements NH₃⁺, déjà présents dans le matériau greffé de départ (voir partie caractérisation infrarouge : section III.1.1) et de nitrates NO₃⁻ liés à l'utilisation d'acide nitrique.

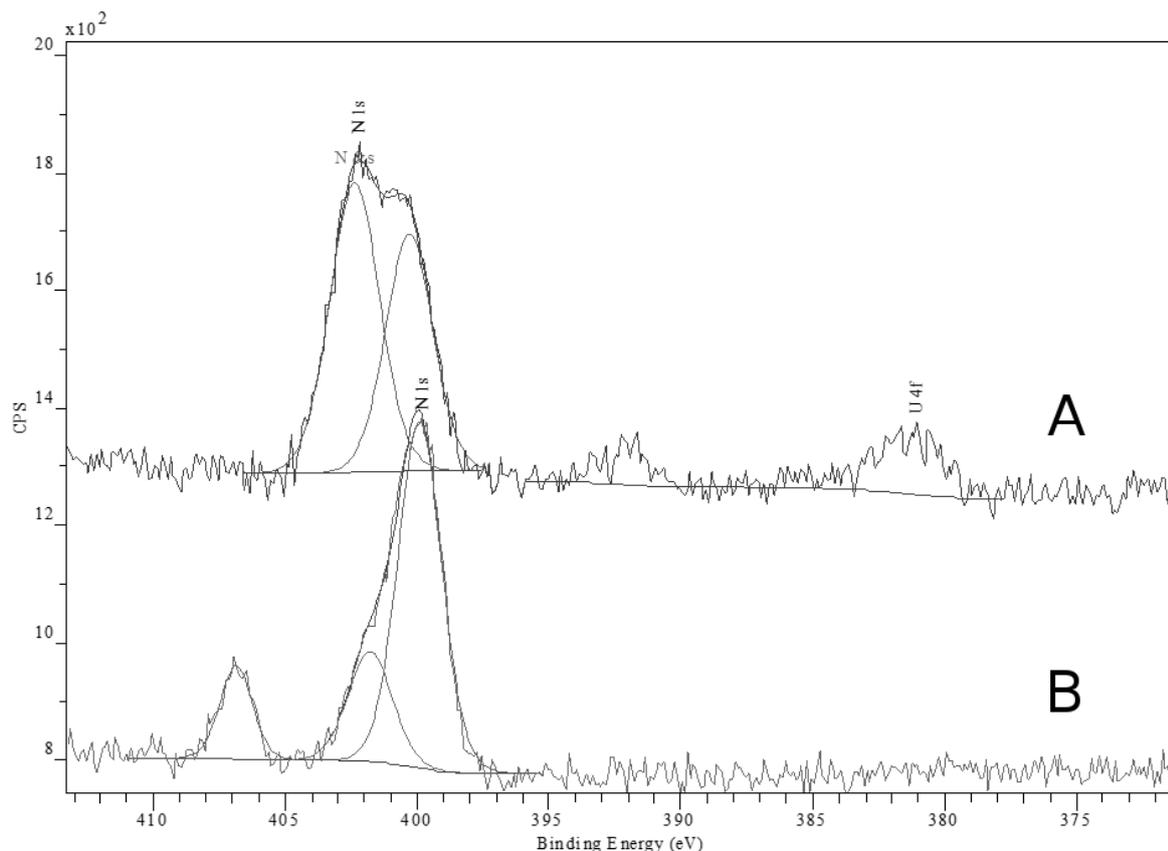


Figure IV.15. Spectres XPS obtenus dans les régions U 4f et N 1s de l'échantillon SBA-15-N₂C₁ après mise en contact avec l'eau de Bellezane en conditions dynamiques: A) Après adsorption de U(VI), B) après désorption de U(VI).

De plus, les résultats obtenus lors des expériences de désorption en méthode « batch » avaient montrés que le matériau pouvait être réutilisé pour l'adsorption de U(VI) après désorption de celui-ci, sans subir de malus sur sa capacité d'adsorption pour au moins 4 cycles adsorption-désorption. De ce fait, le matériau SBA-15-N₂C₁ pourrait également être réutilisé en condition dynamique pour adsorber U(VI) à partir de l'eau de Bellezane sans subir pour autant de perte significative de sa capacité d'adsorption lors de plusieurs cycles adsorption-désorption.

Ce chapitre a pu montrer que les matériaux silicatés aminogreffés Si-rod-N₂C₁ et SBA-15-N₂C₁ sont capables d'adsorber U(VI) à partir de l'eau de Bellezane en conditions dynamiques. De plus, il a été également montré que, dans la chimie de l'eau de Bellezane, seuls les ions carbonates jouent un rôle de compétiteurs dans l'adsorption de U(VI) à pH = 6 sur les matériaux aminogreffés. Les ions majoritaires, sulfates et calcium, ne semblent ni se complexer avec U(VI), ni s'adsorber sur les sites -NH₂ présents sur le matériau dans ces conditions de pH. De plus, il a été montré qu'il était possible de désorber l'uranium adsorbé sur les matériaux aminogreffés afin de le reconcentrer dans un très faible volume (e.g. 15 mL). L'étude des fonctions de surface montre également que le matériau est

potentiellement réutilisable en condition dynamique pour plusieurs cycles d'adsorption et désorption de U(VI) à partir de l'eau de Bellezane, sans perte significative de capacité d'adsorption.

Chapitre V : Adsorption de l'uranium aqueux sur oxydes de magnésium dans l'eau pure

Chapitre V : Adsorption de l'uranium aqueux sur oxydes de magnésium dans l'eau pure

Récemment, plusieurs études se sont intéressées à l'utilisation de l'oxyde de magnésium comme adsorbant potentiel de U(VI)^{178, 179}. De ce fait, des expériences d'adsorption ont été réalisées avec trois oxydes de magnésium différents : (1) MgO R issu d'une synthèse par double réplification, (2) MgO C qui est un oxyde de magnésium commercial et (3) MgO Ca, issu d'une synthèse par méthode hydrothermale. Les échantillons ont été caractérisés dans un premier temps par diffraction des rayons X et par physisorption d'azote, avant d'être soumis à des expériences d'adsorption de U(VI) dans l'eau pure (les contre ions étant les ions nitrates).

V.1) Caractérisation des matériaux

L'échantillon MgO C est un échantillon commercial synthétisé par calcination à partir de Mg(OH)₂, tel que la brucite ou de précipité à partir de l'eau de mer, et par décomposition thermique à partir de MgCO₃, tel que la magnésite^{167, 277}. L'échantillon MgO Ca est un échantillon provenant du laboratoire du professeur Mansoor Barati de l'université de Toronto qui a été synthétisé par une méthode « template free » par voie hydrothermale et calciné à une température 560°C pendant 2 heures. Ce type de synthèse permet d'augmenter la porosité du matériau par rapport à la déshydratation¹⁶⁵. La figure V.1 présente les diffractogrammes de rayons X des échantillons MgO C (figure V.1.A) et MgO Ca (figure V.1.B). L'absence de pic de diffraction aux bas angles indique que les échantillons ne sont pas mésostructurés. La présence de pics intenses et bien définis aux grands angles montre que les échantillons sont bien cristallisés. Les pics situés à 36,9, 42,91, 62,3, 74,7 et 78,6° en 2θ (i.e. 2,43, 2,10, 1,48, 1,27 et 1,21 Å), ont permis d'identifier une phase périclase prédominante, correspondant à la forme cubique de l'oxyde de magnésium²⁷⁷⁻²⁷⁹. Le paramètre de maille « a » a également été mesuré pour les deux échantillons à environ 4,2.10⁻¹ nm ce qui est en accord avec la base de données JCPDS pour la forme cubique de MgO (JCPDS 45-0946). Pour l'échantillon MgO Ca, des pics de très faibles intensités relatives repérés vers 18,3 et 58,7 ° en 2θ correspondent à une phase de brucite en faible quantité, tandis que les pics situés vers 26,6 et 29,4° en 2θ doivent provenir d'impuretés issues de la synthèse.

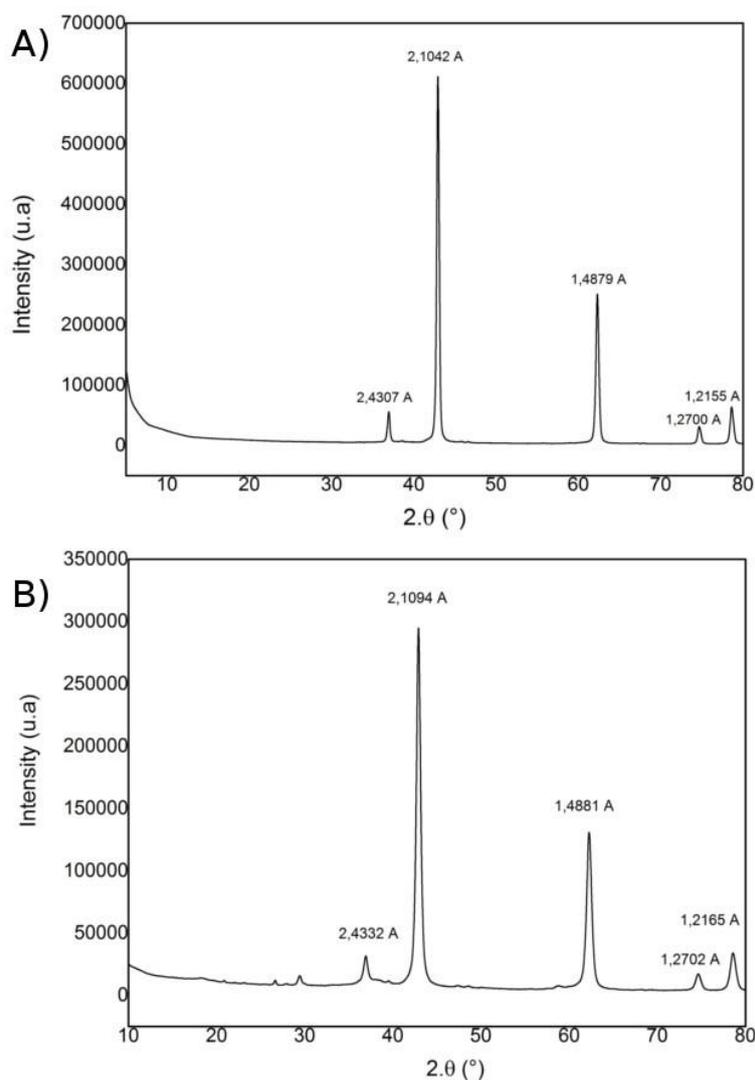


Figure V.1. Diffractogrammes des rayons X à grands angles des échantillons : A) MgO C, B) MgO Ca.

L'échantillon MgO R est issu d'une synthèse par réplcation à partir du carbone mésoporeux CMK-3 (voir chapitre III.1.4) qui est lui-même issu d'une réplcation à partir de la silice mésoporeuse SBA-15. L'échantillon MgO R est donc la réplique positive de la SBA-15 initialement synthétisée. Ce type de synthèse est utilisé afin de contrôler les paramètres structuraux du matériau synthétisé¹⁶⁶. La figure V.1 présente les diffractogrammes de rayons X enregistrés aux bas angles sur le matériau MgO R et les matériaux parents utilisés comme matrice pour sa synthèse : SBA-15 et CMK-3. La présence de pics aux bas angles sur les trois matériaux montre que la porosité ordonnée à longue distance a bien été conservée au cours des réplcations. Les pics correspondant aux plans (110) et (200) biens visibles sur la SBA-15 sont moins bien définis sur les échantillons CMK-3 et MgO R, indiquant une diminution partielle de la porosité ordonnée lors des étapes de réplcations¹⁶⁶. Une analyse par DRX aux grands angles sur cet échantillon montre la présence de pics larges et de faibles intensités indiquant la présence de l'oxyde de magnésium cristallisé. Les pics vers 42, 62, 74 et 78 ° en 2θ peuvent être attribués à la phase périclase²⁸⁰ alors que le large pic situé vers 20 ° en 2θ

résulterait plutôt de la présence d'une phase de type brucite²⁸¹. Néanmoins, compte tenu des intensités, la majorité de l'oxyde de magnésium semble se trouver sous une forme amorphe.

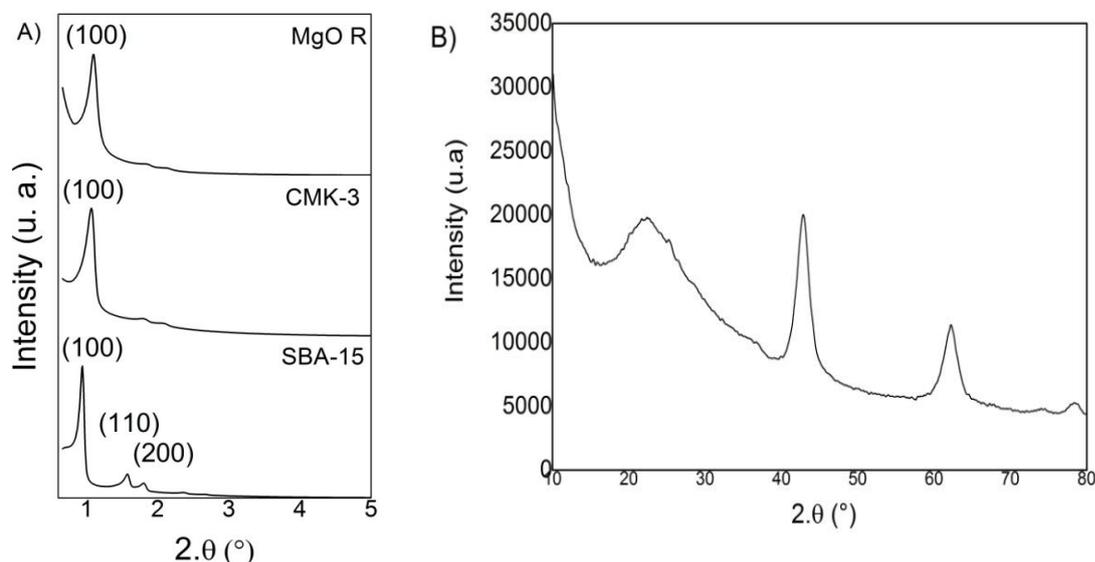


Figure V.2. Diffractogrammes de rayons X des échantillons SBA-15, CMK-3 et MgO R enregistrés aux bas angles (A) et diffractogramme de rayons X de l'échantillon MgO R enregistré aux grands angles (B).

Les échantillons ont également été caractérisés par physisorption d'azote et les résultats sont présentés dans la figure V.3. Les isothermes obtenues pour les échantillons MgO Ca et MgO R (voir figure V.3.A) sont de type IV avec une hystérèse de type H1, indiquant une structure mésoporeuse avec une distribution étroite de la taille des mésopores. La figure V.3.B représente les distributions BJH pour les échantillons MgO Ca et MgO R. Ces deux matériaux possèdent des tailles de pores très différentes. L'échantillon MgO R possède des mésopores de diamètre 5,6 nm alors que ceux de l'échantillon MgO Ca sont beaucoup plus grands (22,5 nm). Un isotherme de type II a été obtenue pour MgO C et présente les caractéristiques d'un échantillon non poreux. Les données texturales calculées à partir des isothermes de physisorption d'azote sont détaillées dans le tableau V.1. Une surface spécifique de $304 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a pu être calculée pour l'échantillon MgO R, $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'échantillon MgO C et $62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'échantillon MgO Ca. La plus faible surface spécifique et volume poreux de MgO R par rapport au matériau parent SBA-15 est dû à la fois à la diminution de la structure ordonnée au cours des étapes de réplcation et à la présence de phase non poreuse dans le matériau. Il est également observé pour l'échantillon MgO R que le diamètre des pores et l'épaisseur des murs sont également inférieurs en comparaison des valeurs obtenues pour SBA-15. Ceci serait dû au non remplissage total des pores de la SBA-15 lors de la première réplcation par le carbone CMK-3, impactant donc la seconde réplcation et la synthèse de l'oxyde de magnésium^{166, 282}.

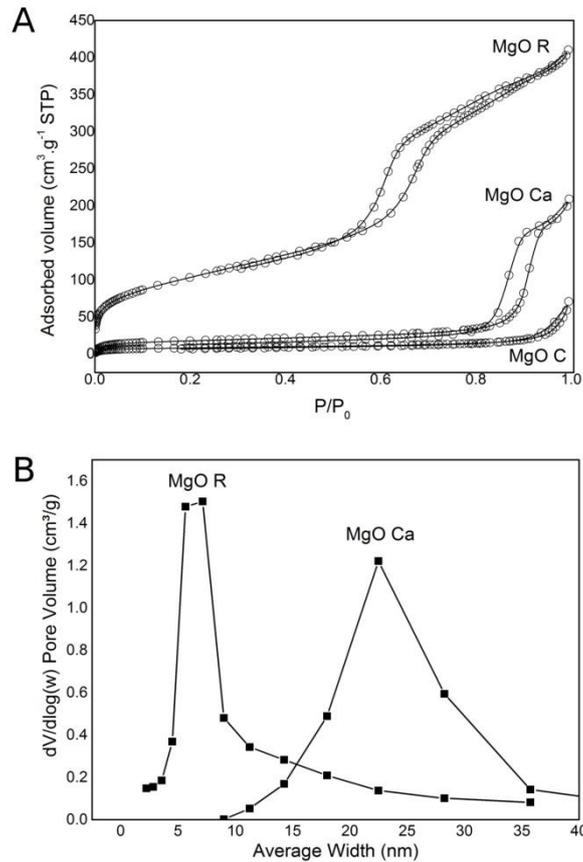


Figure V.3. Résultats issus de la physisorption d'azote obtenus pour les échantillons MgO R, MgO Ca et MgO C : A) Isothermes d'adsorption des échantillons MgO R, MgO Ca et MgO C, B) Distribution de la taille des pores des échantillons MgO R et MgO Ca (absence de mésoporosité pour MgO C).

Tableau V.1. Propriétés structurales et texturales des matériaux MgO R, MgO C, MgO Ca et SBA-15

Echantillons	S_{BET}^a (m ² g ⁻¹)	V_p^a (cm ³ g ⁻¹)	D_{BJH}^a (nm)	d_{hkl}^b (nm)	a^b (nm)	w^b (nm)
SBA-15	535	1.05	7.5	$d_{(100)} = 9.6$	11.1	3.6
MgO R	304	0,63	5,6	$d_{(100)} = 8,1$	9,3	1,2
MgO C	28	0,11	-	$d_{(200)} = 0,2$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	-
MgO Ca	62	0,32	22,5	$d_{(200)} = 0,2$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	-

^a, Propriétés texturales issues de la physisorption d'azote; ^b, caractéristiques de la structure poreuse obtenues à partir des diffractogrammes de rayons X: d_{100} et d_{200} sont les distances soit entre les plans (100) ou les plans (200), a est le paramètre de maille obtenu soit à partir de la d_{100} , en appliquant la formule : $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$, soit à partir de la d_{200} avec la formule $\frac{1}{d_{\text{hkl}}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2}$, w est l'épaisseur des parois obtenue via l'équation : $w = a - D_{\text{BJH}}$

La surface spécifique et le volume poreux observés pour l'échantillon MgO C et MgO Ca sont inférieurs aux valeurs mesurées pour l'échantillon MgO R. Ces différences résultent de leur calcination à haute température entraînant la deshydroxylation des groupements hydroxyles de surface du matériau de départ et la formation de phases cristallines¹⁶⁷.

V.2) Propriétés d'adsorption des matériaux de type oxyde de magnésium vis à vis de U(VI) : pH d'adsorption optimal, cinétique d'adsorption, évolution du pH, capacités d'adsorption et stabilité du matériau

Les effets du pH initial sur l'adsorption de U(VI) ont été mesurés dans un premier temps sur les différents échantillons de MgO afin de déterminer le pH optimal d'adsorption et de connaître la capacité d'adsorption de ces matériaux pour chaque valeur du pH initial. Pour cela, le pH initial de la solution de nitrate d'uranyle ($[U(VI)]_{ini} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$) a été ajusté entre 3 et 7, avant la mise en contact du solide avec la solution ($m/V = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$). La figure V.4 présente les résultats obtenus pour les matériaux MgO C, MgO Ca et MgO R. Dans le cas des matériaux de type MgO, le pH est un facteur important influant sur le processus d'adsorption de U(VI) sur ces matériaux. Pour le matériau MgO R, pratiquement aucune adsorption n'est détectée à pH 3 alors que celle-ci atteint une valeur maximale d'environ $350 \text{ mg}_U.\text{g}^{-1}$ à pH 4 et demeure importante jusqu'à pH 6, pour enfin diminuer rapidement pour des pH supérieurs ou égaux à 7. Pour l'échantillon, MgO C, l'adsorption est maximale entre pH 3 et 5 avec une capacité d'adsorption légèrement supérieure à $300 \text{ mg}_U.\text{g}^{-1}$. Aux valeurs de pH supérieures à 5, une forte diminution de la quantité de U(VI) adsorbée sur MgO C est observée. Pour l'échantillon MgO Ca, l'adsorption de U(VI) est observée entre pH 3 et 5 avec une capacité d'adsorption stable d'environ $330 \text{ mg}_U.\text{mg}^{-1}$. La capacité d'adsorption maximale de MgO Ca est détectée à pH 6 avec une capacité d'adsorption d'environ $360 \text{ mg}_U.\text{mg}^{-1}$. A des pH supérieurs à 6, la capacité d'adsorption de MgO Ca diminue également. Les capacités d'adsorption obtenues sont cependant difficilement comparables à celles reportées dans la littérature, compte tenu des différences au niveau des concentrations initiales en U(VI) et des rapports m/V utilisés^{164,178,179}.

Quels que soient le pH d'adsorption et le type de solide utilisés, il a été remarqué que les masses de solides récupérées après les expériences étaient toujours bien plus faibles que les masses initiales engagées. De ce fait, les concentrations de magnésium dans les solutions issues des expériences d'adsorption ont été mesurées pour quantifier la dissolution des matériaux. Les résultats sont présentés dans la figure V.5 en pourcentages massiques. Il est observé que tous les solides MgO utilisés subissent une dissolution d'une proportion de 20 % au minimum. Entre pH 3 et 7, pour les matériaux MgO C et MgO Ca, la proportion de MgO dissous est maximale à pH 3 et peut atteindre 50 %. Puis, celle-ci diminue fortement à pH 4 pour atteindre 25 % pour MgO C et environ 30 % pour MgO Ca. Pour les pH supérieurs à 4, le pourcentage de dissolution diminue très lentement.

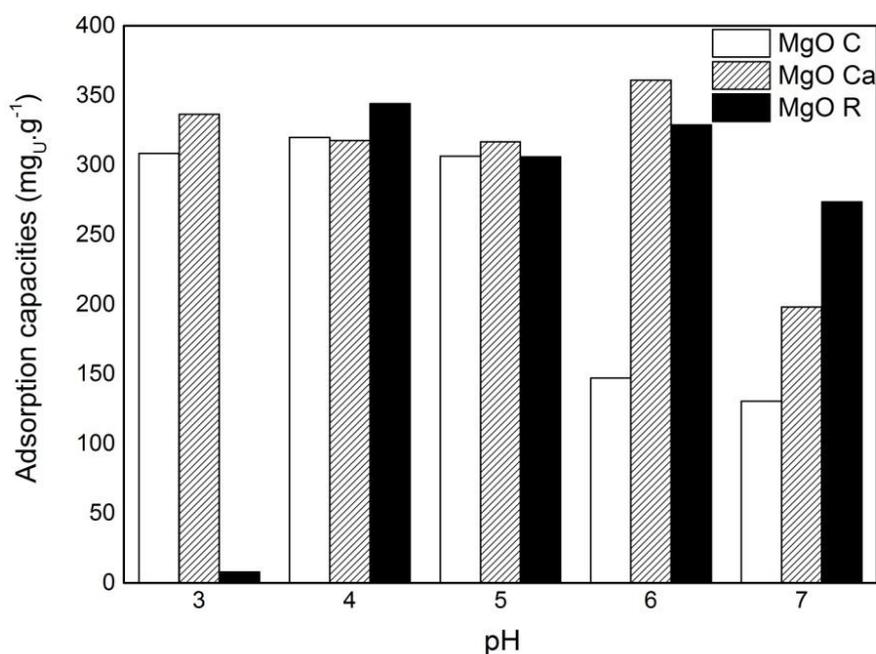


Figure V.4. Evolutions des capacités d'adsorption de U(VI) en fonction du pH obtenues en mode « batch », pour les matériaux MgO C, MgO R et MgO Ca. ($[U(VI)] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 10 \text{ mg}$, $V = 100 \text{ mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 150 \text{ min}$).

Pour le matériau MgO R, la plus grande proportion de MgO dissous est observée à pH 3 mais à des valeurs beaucoup faibles que ses homologues (environ 30 %), et la quantité de MgO dissous diminue faiblement avec l'augmentation du pH. Il a été montré que l'hydratation de MgO en Mg(OH)_2 est directement liée à leurs solubilités dans l'eau et à la précipitation de Mg(OH)_2 qui en résulte. Ces fortes solubilités sont dues à l'interaction des protons avec la surface du matériau, et est accentuée en cas de réaction de surface (comme l'adsorption de U(VI)) induisant le relargage en solution d'ions Mg^{2+} et OH^- ^{283,284}. Ceci explique pourquoi la dissolution augmente avec l'acidité du pH initial.

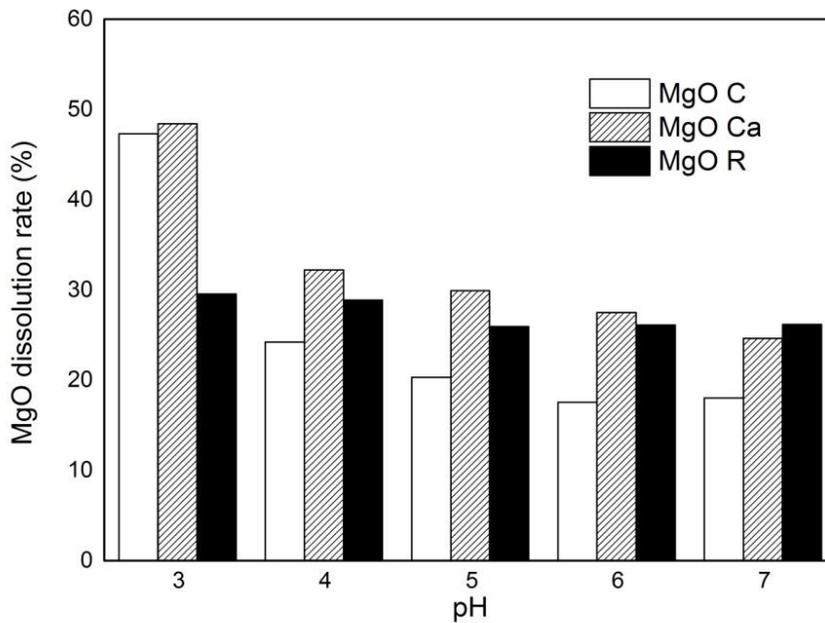


Figure V.5. Evolutions des taux de dissolution massiques des matériaux MgO C, MgO R et MgO Ca mesurés lors de l'adsorption de U(VI) en fonction du pH en mode « batch ». ([U(VI)] = 50 mg.L⁻¹, m = 10 mg, V = 100 mL, T = 20°C, t = 150 min).

On peut remarquer que malgré des propriétés structurales assez différentes, la capacité d'adsorption maximale des trois matériaux reste relativement proche. Cependant, ces différences structurales semblent jouer un rôle plus important dans la stabilité du matériau, notamment vis-à-vis du pH. De ce fait, plusieurs méthodes ont été expérimentées en vue de diminuer la dissolution du matériau tout en tentant de préserver sa capacité d'adsorption. Compte tenu des bonnes performances obtenues pour le matériau MgO C et des grandes quantités disponibles de ce matériau, les expériences présentées dans la partie suivante seront faites sur cet échantillon à pH 4; pH où les capacités d'adsorption en U(VI) de tous les matériaux sont élevées.

La cinétique d'adsorption de U(VI) et l'évolution du pH en fonction du temps ont pu être évaluées simultanément. Les résultats sont présentés dans la figure V.6. La cinétique d'adsorption de U(VI) sur MgO C a été affinée à l'aide d'un modèle cinétique de pseudo second ordre (Eq.11), et est représentée dans la figure V.6 par une courbe en pointillés dont les paramètres cinétiques sont reportés dans le tableau V.2.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.11})$$

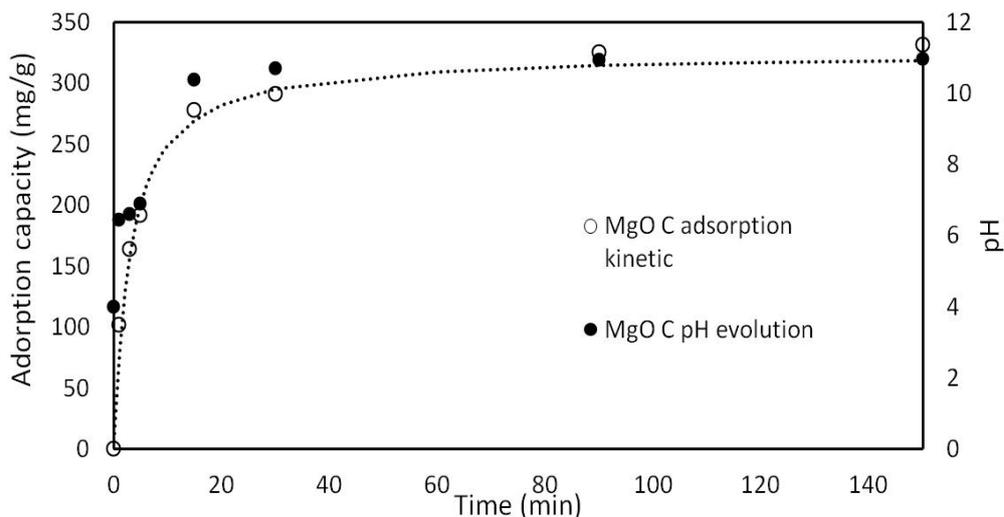


Figure V.6. Evolution de la capacité d'adsorption vis-à-vis de U(VI) et du pH en fonction du temps pour l'échantillon MgO C. ($m = 10 \text{ mg}$, $V = 100 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{ini}} = 4$, $[\text{U(VI)}]_{\text{ini}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

Les résultats de cinétique d'adsorption de U(VI) sur MgO C montrent que l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement, soit environ 20 minutes après la mise en contact. La capacité d'adsorption déterminée au plateau est de 325 mg.U.g^{-1} . Il est également observé qu'en solution, le pH, dont la valeur initiale est de 4, évolue également au cours du temps. En effet, celui-ci augmente rapidement dès la mise en solution de l'adsorbant, et atteint une valeur maximale d'environ 11 après environ 20 min de réaction. Cette augmentation du pH est liée à la dissolution partielle de l'hydroxyde de magnésium qui est un hydroxyde basique. Compte tenu qu'une forte augmentation de pH peut entraîner la précipitation de U(VI) (sous forme notamment d'hydroxyde), nous avons vérifié, en absence d'adsorbant, si les espèces uranyles à une concentration égale à 50 mg.L^{-1} à $\text{pH} = 11$ ne précipitaient pas durant le temps de l'expérimentation ($t = 150 \text{ min}$). Pour cela, le pH de la solution de nitrate d'uranyle, de concentration de 50 mg.L^{-1} a été fixé à 11, à l'aide d'une solution de NaOH (1 M) durant 150 min. Puis, la solution a été filtrée à $0,4 \mu\text{m}$, et mesurée à l'ICP-OES pour observer une éventuelle précipitation. Les résultats ont montré que la concentration d'uranium restait constante à 50 mg.L^{-1} durant ce laps de temps, montrant que U(VI) avait peu de chance de précipiter durant les expérimentations réalisées en mode « batch ». Le taux de dissolution du matériau lors de l'adsorption de U(VI) à pH 4 a également été mesuré en fonction du temps. Ces résultats ont ensuite été comparés aux taux de dissolution de MgO dans l'eau pure (sans uranyle) dont le pH avait été ajusté à 4 (avec HNO_3) ou non ajusté ($\text{pH} = 6,8$). Ces comparaisons sont présentées dans la figure V.7. Les résultats des cinétiques montrent que dans l'eau sans uranyl, la différence de pH entre 4 et 6,8 n'augmente pas significativement la dissolution de MgO C, qui atteint respectivement les valeurs de 14 et 18 %. Cependant, ils montrent que dans le cas de l'adsorption de U(VI) pour un pH initial égal à 4, la dissolution de MgO C est bien plus importante et atteint environ 28 %.

Tableau V.2. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre calculés pour MgO C obtenus à pH = 4, $[U(VI)]_{ini} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$.

Echantillon	Modèle cinétique				Abattement (%)
	Pseudo-second ordre				
	q_e ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2 (g mg min^{-1})	R^2	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	
MgO C	325	0,001	0,99	105,6	69,5

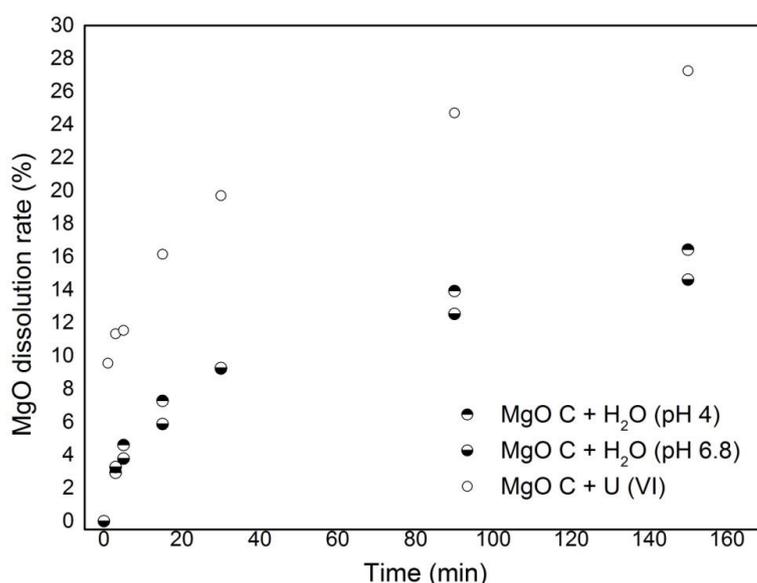


Figure V.7. Cinétique de dissolution de MgO C dans une solution de nitrate d'uranyle ($\text{pH}_{ini} = 4$, $[U(VI)]_{ini} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 10 \text{ mg}$, $V = 100 \text{ mL}$), et dans l'eau ultra pure (pH ajusté = 4 ou pH non ajusté = 6,8, $m = 10 \text{ mg}$, $V = 100 \text{ mL}$).

Il est reporté dans la littérature que la dissolution de MgO se fait par la formation d'une couche aqueuse à la surface du matériau qui contribue alors à la formation de feuilletts Mg(OH)_2 . Lorsque la couche aqueuse devient saturée en Mg(OH)_2 , celui-ci précipite^{285, 286}. De ce fait, lorsque MgO est mis en contact avec de l'eau, celui-ci se dissout progressivement pour former Mg(OH)_2 par le relargage d'ions Mg^{2+} et $(\text{OH})^-$. Le relargage en solution d'ions $(\text{OH})^-$ contribue à augmenter le pH de la solution et ainsi à limiter la dissolution de MgO dû à la diminution de l'interaction entre les protons et la surface du matériau, mais également à modifier la spéciation de U(VI) en solution. D'après la spéciation obtenue dans la figure III.25 et la figure IV.6, celle-ci évoluerait fortement durant l'adsorption de U(VI) sur MgO, dû aux fortes évolutions de pH (augmentation du pH de 4 à 11 en 20 minutes). De ce fait, l'espèce

aqueuse liée à U(VI) présente avant mise en contact avec MgO à pH 4, et qui doit être l'espèce UO_2^{2+} , est différente de celle présente en solution à l'équilibre, pH = 11, et qui est une espèce hydroxylée et chargée négativement. Ce changement de spéciation aqueuse pourrait être le facteur limitant de l'adsorption de U(VI) sur ce matériau dont les propriétés de surface ne pourraient plus favoriser l'adsorption de U(VI) à un pH alcalin. L'augmentation de la dissolution de MgO C en présence de U(VI) aqueux en comparaison avec l'eau ultra pure (sans uranyl), montre clairement qu'une interaction se produit entre la surface du matériau et U(VI). Cependant, les résultats obtenus jusqu'à présent ne permettent pas de mettre clairement en évidence la nature de l'interaction, ni sous quelle forme U(VI) est adsorbé sur le matériau dû au changement de spéciation durant la réaction. Une étude de la littérature a tenté d'expliquer les mécanismes d'adsorption de U(VI) sous sa forme UO_2^{2+} sur la surface de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par simulation de dynamique moléculaire¹⁸⁰. Cependant celle-ci ne prend pas en compte la dissolution du matériau et donc l'évolution du pH, et donc le changement de spéciation de U(VI).

V.3) Identification de la phase liée à l'uranium adsorbée sur MgO C par diffraction de rayons X et microscopie électronique

Après adsorption de U(VI) sur l'échantillon MgO C en mode « batch » à $[\text{U}(\text{VI})] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ pendant 150 min, l'échantillon a été caractérisé par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission afin de tenter de localiser et d'identifier la phase liée à l'uranium adsorbé. Le diffractogramme des rayons est présenté dans la figure V.8.

Aux grands angles, plusieurs pics peuvent être observés. En comparaison avec le diffractogramme des rayons X du même matériau avant adsorption de U(VI) (Figure V.1), les pics situés à 36,9, 42,91, 62,3, 74,7 et 78,6° en 2θ (i.e. 2,43, 2,10, 1,48, 1,27 et 1,21 Å) sont attribués à la phase périclase. De nouveaux pics apparaissent donc après adsorption de l'uranium qui sont situés aux alentours de 18,4, 27,6 et de 38,1 (i.e. 4,79, 3,21 et 2,36 Å). Le pic situé à 38,1° en 2θ (2,36 Å), de très faible intensité, est lié à l'hydrolyse de MgO en solution en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et à la transformation progressive de la phase de type périclase vers une phase de type brucite^{287, 288}. Le fait que les pics liés à la phase de type périclase soient encore bien définis montrent que le matériau est toujours majoritairement sous forme MgO.

Les pics situés aux alentours de 18,4 et 27,6° en 2θ (i.e. 4,79 et 3,21 Å) correspondent aux phases de l'uranium adsorbé. La présence du pic à 18,4° en 2θ de très faible intensité laisse penser à la présence d'une phase de type Schoepite hydratée ($\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) qui possède également un pic aux alentours de 27° en 2θ ²⁸⁹. Cependant, l'étalement du pic situé vers 27,6° en 2θ (i.e. 3,21 Å), et également la mauvaise résolution de la région allant de 45 à 60° en 2θ , probablement dû à une très faible taille des particules formées, ne permettent pas de confirmer la nature de la phase formée. Dans la littérature, la phase UO_2 présente un pic d'intensité maximale aux alentours de 27,6° en 2θ (i.e. 3,21 Å). Cependant, cette phase correspond à une forme d'U(IV) et non U(VI), et aucune espèce réductrice n'est présente en

solution pendant l'adsorption de U(VI). Il est donc très improbable que le signal enregistré $27,6^\circ$ en 2θ ($3,21 \text{ \AA}$) soit dû à UO_2 .

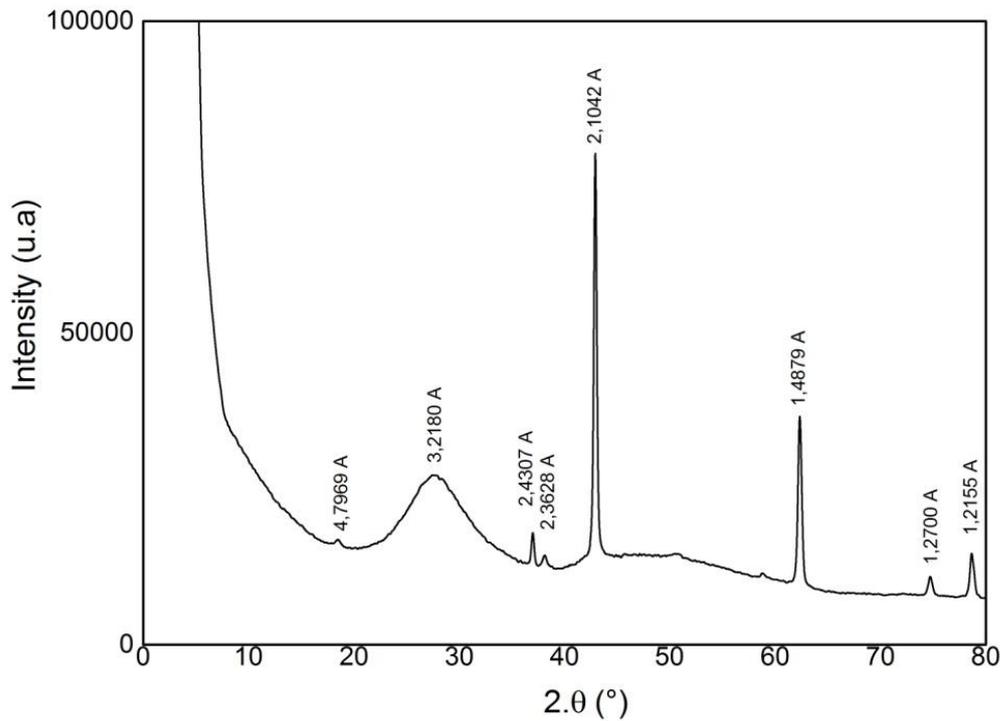


Figure V.8. Diffractogramme des rayons X enregistré aux grands angles de l'échantillon MgO C après adsorption de U(VI) ($\text{pH} = 4$, $[\text{U(VI)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

Afin de compléter l'identification de la phase liée à l'uranium adsorbé, l'échantillon MgO C après adsorption de $[\text{U(VI)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ pendant 150 min, a été observé au STEM et MET. Les images issues de l'observation de MgO C après adsorption de U(VI) en STEM (Scanning Transmission Electronic Microscopy) sont présentées dans la figure V.9. Afin de localiser l'uranium adsorbé sur le matériau, des clichés STEM ont été enregistrés (voir figure V.9). La figure V.9.A montre l'échantillon avant analyse, alors que les figures V.9.B et C.9.C montrent les répartitions du magnésium et de l'uranium sur l'échantillon. Ces images montrent que le magnésium et l'uranium sont présents sur la totalité de la surface du matériau.

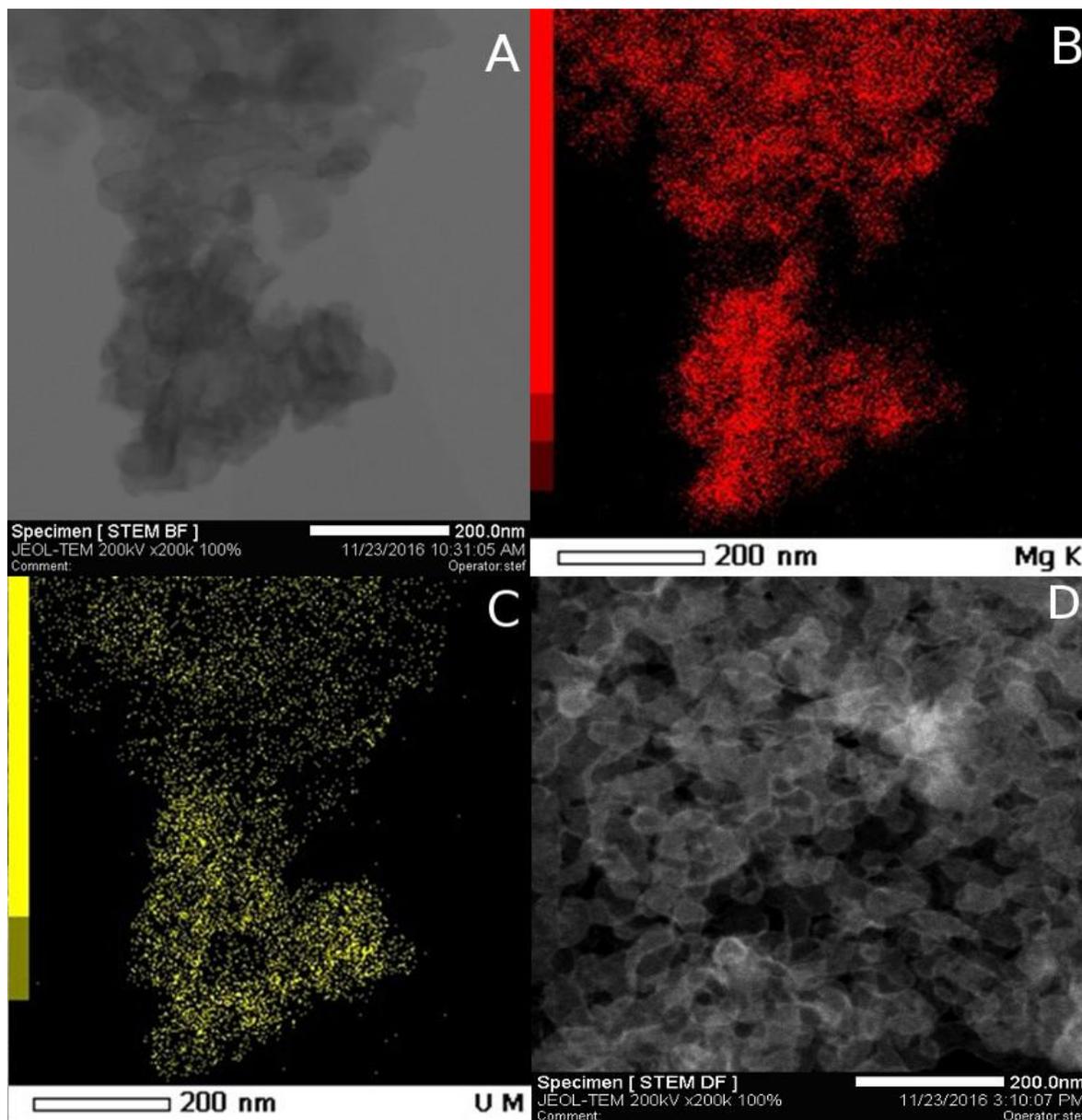


Figure V.9. Images obtenues par STEM (Scanning Transmission Electronic Microscopy) après adsorption de U(VI) sur MgO C. (A) Image globale, (B) répartition du magnésium, (C) répartition de l'uranium, (D) image en méthode HAADF (High Angle Annular Dark Field).

Le zoom sur les particules de MgO C où l'uranium y est adsorbé (figure V.9.D), en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field) permettant de mettre en évidence les éléments lourds comme l'uranium, montre que l'uranium, bien que présent sur toute la surface, est plus fortement concentré sur les bords des particules comme en témoignent les pourtours blancs présents sur les bords des particules de MgO C. Il est intéressant de constater que l'uranium est concentré sur les bords des particules de MgO, lieu où l'hydrolyse de MgO est la plus forte. De ce fait, l'uranium s'adsorberait sur les particules de Mg(OH)_2 nouvellement formées suite à l'hydrolyse de MgO.

La figure V.10 présente les images obtenues au MET de l'échantillon MgO C pour confirmer les résultats obtenus par DRX.

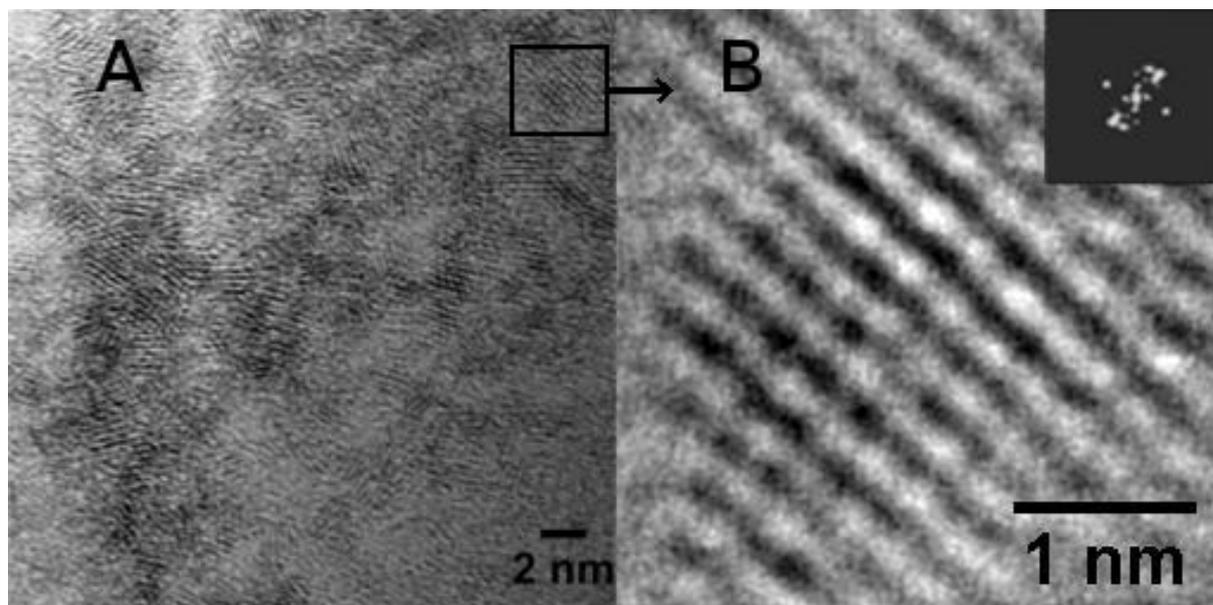


Figure V.10. Images MET issues de l'observation de MgO C après adsorption de U(VI) : A) fort grossissement, B) image filtrée et transformée de Fourier.

La figure V.10.A montre la présence de taches sombres correspondant à l'uranium, et également des plans dont la distance réticulaire unique trouvée sur l'ensemble des plans est en moyenne de 0,314 nm. La transformée de Fourier effectuée sur les images filtrées permet de vérifier cette valeur avec des variations de $\pm 0,02\text{nm}$ et de mesurer l'angle entre deux plans réticulaires qui est d'environ 70° (Figure V.10.B). La distance des plans observés correspond à la même distance que celle mesurée pour l'adsorption de U(VI) sur la SBA-15- N_2C_1 (voir section III.4.2) et ne peut confirmer les résultats obtenus en DRX, étant donné que cette distance ne correspond pas à une distance (hkl) d'une phase unique liée à l'uranium. Une étude XPS, réalisée pour l'adsorption de U(VI) sur $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à $\text{pH}_{\text{initial}} = 6$ et $\text{pH}_{\text{final}} = 7,5$, a permis d'identifier que l'uranium adsorbé sur les bords du matériau était principalement sous les formes $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{+178}$. Cependant, les différences de pH final et de concentration initiale en U(VI) entre cette étude et la nôtre, paramètres qui impactent fortement la spéciation aqueuse de U(VI), ne permettent pas de confirmer si l'uranium adsorbé dans notre étude est bien sous les mêmes formes que celles proposées par les auteurs¹⁷⁸.

V.4) Stabilisation de MgO C lors de l'adsorption aqueuse de U(VI)

Deux méthodes, inspirées de la littérature, ont été testées afin de réduire la dissolution des oxydes de magnésium en milieu aqueux tout en essayant de préserver leurs bonnes capacités d'adsorption de U(VI).

V.4.1) Par surconcentration du milieu initial par des ions Mg^{2+} (nitrate de magnésium hexahydrate, 99% ACS)

Afin de limiter la dissolution de MgO C lors de l'adsorption de U(VI), l'ajout d'ions magnésium dans la solution de nitrate d'uranyle initiale a été effectué pour atteindre une concentration en magnésium supérieure à celle mesurée dans la solution après adsorption de U(VI). De ce fait, du nitrate de magnésium a été ajoutée à la solution contenant U(VI) pour atteindre une concentration en magnésium de 30 mg.L^{-1} . Les résultats de cinétique d'adsorption de U(VI) et de dissolution de MgO C à partir de la solution magnésienne sont présentés dans la figure V.11. Les résultats de cinétiques d'adsorption ont été affinés à l'aide d'un modèle cinétique de pseudo second ordre (Eq.11) et sont représentés dans la figure V.11 par le trait en pointillés. Les paramètres cinétiques calculés sont reportés dans le tableau V.3.

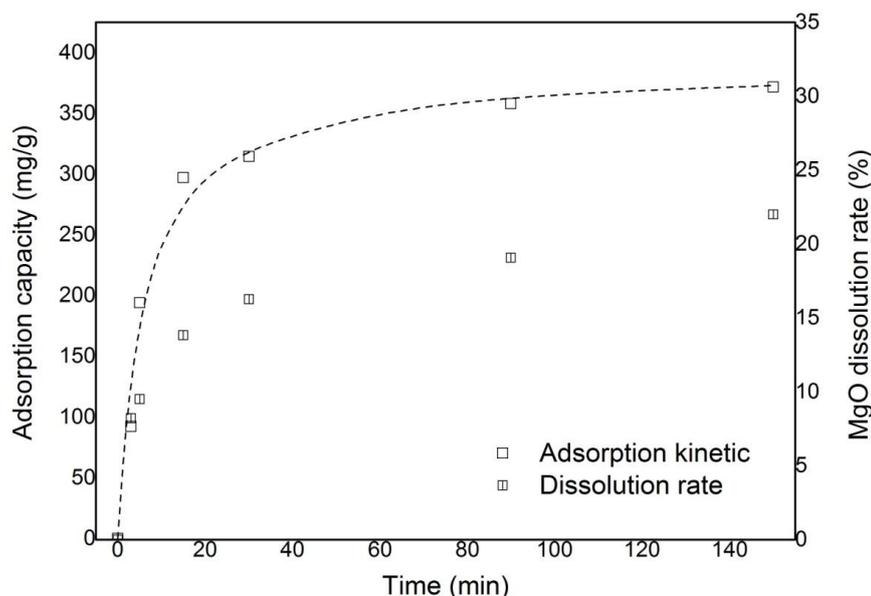


Figure V.11. Cinétique d'adsorption de U(VI) sur MgO C en présence initiale de magnésium dissous, et cinétique de dissolution de MgO C associée. ($m = 10 \text{ mg}$, $V = 100 \text{ mL}$, pH_{ini} ajusté à 4, $[\text{U(VI)}]_{\text{ini}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{ini}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$).

L'adsorption de U(VI) sur MgO C en présence de magnésium initial atteint son équilibre à environ 90 min et affiche une capacité d'adsorption de $388 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$. Par rapport au taux de dissolution du matériau, celui-ci augmente également avec le temps pour atteindre une valeur d'environ 22 % à 150 min. En comparant les résultats obtenus avec ceux obtenus sans présence de magnésium initial, la présence initiale de magnésium augmente légèrement la capacité d'adsorption de $63 \text{ mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$ et diminue le taux de dissolution de MgO C de seulement 6 %. De plus, la valeur du taux d'adsorption initiale (h)

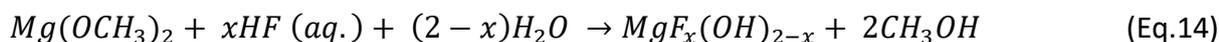
(voir éq.13 : section 3.2.1.1) par comparaison avec les résultats obtenus en présence de U(VI) seul (voir tableau V.2) est plus faible, traduisant une cinétique d'adsorption plus lente en présence initiale de magnésium. Une hypothèse serait que l'ajout initial de magnésium en solution aurait un double effet sur l'adsorption de U(VI). En effet, cet ajout favoriserait d'un côté la précipitation de feuillet $Mg(OH)_2$ en augmentant ainsi le nombre de sites d'adsorption, mais empêcherait également l'adsorption de U(VI) car le magnésium se fixerait sur les liaisons $-OH$ des feuillets $Mg(OH)_2$ nouvellement formés; ceci expliquerait pourquoi l'adsorption de U(VI) est plus importante mais également plus lente qu'en absence initiale de magnésium.

Tableau V.3. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre calculés pour l'adsorption de U(VI) sur MgO C en présence de Mg initial dissous. pH = 4, $[U(VI)]_{ini} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $[Mg^{2+}]_{ini} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$.

Echantillon	Modèle cinétique				Abattement (%)
	Pseudo-second ordre				
	q_e ($\text{mg}_U \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2 (g mg min^{-1})	R^2	h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	
MgO C	388	$4 \cdot 10^{-4}$	0,99	63,4	79,4

V.4.2) Stabilisation du matériau par méthode sol-gel fluorolytique

Une technique utilisée dans la littérature pour stabiliser les matériaux de type MgO/Mg(OH)₂ consiste à remplacer en partie les groupements (OH) par des groupements de surface de type F. En effet, cette technique permet de diminuer fortement la solubilité du matériau²⁹⁰. De ce fait, plusieurs échantillons de type $Mg F_x(OH)_{2-x}$ (avec $0 \leq x \leq 2$), issus d'une synthèse de type sol-gel fluorolytique réalisée au laboratoire, ont été testés comme adsorbants potentiels de U(VI)²⁹¹. Le principe de la synthèse réalisée suit l'équation suivante :



Les échantillons et leurs surfaces spécifiques sont présentés dans le tableau V.4. Les échantillons montrent tous une surface spécifique élevée (de 170 à 270 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) à l'exception de l'échantillon MgF_2 (35 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette faible surface spécifique est également reportée dans la littérature pour MgF_2 , et serait dû au fort ratio molaire F : Mg utilisé durant la synthèse, conduisant à une cristallisation plutôt qu'à un gel, expliquant ainsi la faible surface spécifique observée²⁹².

Tableau V.4. Surfaces spécifiques des échantillons de type $F_x(OH)_{2-x}$ (avec $0 \leq x \leq 2$) utilisés comme adsorbants de U(VI).

Echantillons	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)
$Mg(OH)_2$	220
$MgF_{0,5}(OH)_{1,5}$	250
$MgF(OH)$	270
$MgF_{1,5}(OH)_{0,5}$	170
MgF_2	35

Les résultats de l'adsorption de U(VI) sur ces matériaux caractérisés par différents ratios F/OH sont présentés dans la figure V.12. Cette figure montre que la présence de groupements fluorure de surface permet de diminuer la dissolution du matériau lors de l'adsorption aqueuse de U(VI) (Figure V.12.A). Le matériau de type $Mg(OH)_2$ sans fluor atteint un taux de dissolution d'environ 43 % lors de l'adsorption de U(VI). La présence de fonctions F dans la structure permet d'atteindre des taux de dissolution moins importants d'environ 38 % pour $MgF(OH)$, 20 % pour $MgF_{1,5}(OH)_{0,5}$ et environ 4 % pour MgF_2 . Cependant la figure V.12.B montre également que la substitution des hydroxyles de surface par des groupements fluorures diminue l'adsorption de U(VI). Une capacité d'adsorption de U(VI) d'environ $470 \text{ mg}_U \cdot g^{-1}$ a été déterminée pour $Mg(OH)_2$ alors qu'elle diminue à environ $300 \text{ mg}_U \cdot g^{-1}$ pour $MgF(OH)$ et devient quasiment nulle pour MgF_2 . L'adsorption de U(VI) sur ces matériaux se fait à partir des fonctions (OH) ; de ce fait, la diminution de la présence de fonctions (OH) de surface entraîne également la diminution de la capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis de U(VI)¹⁸⁰. Les résultats montrent également que le matériau MgO C, de structure de type périclase, possède une capacité d'adsorption de U(VI) et un taux de dissolution plus faibles que $Mg(OH)_2$, de structure de type brucite. Le taux de fonctions de surface –OH entre ces deux matériaux est donc probablement à l'origine de cette différence. La substitution de fonction de surface (OH) par des fonctions F permet donc de diminuer significativement la dissolution du matériau mais diminue également sévèrement l'adsorption de U(VI).

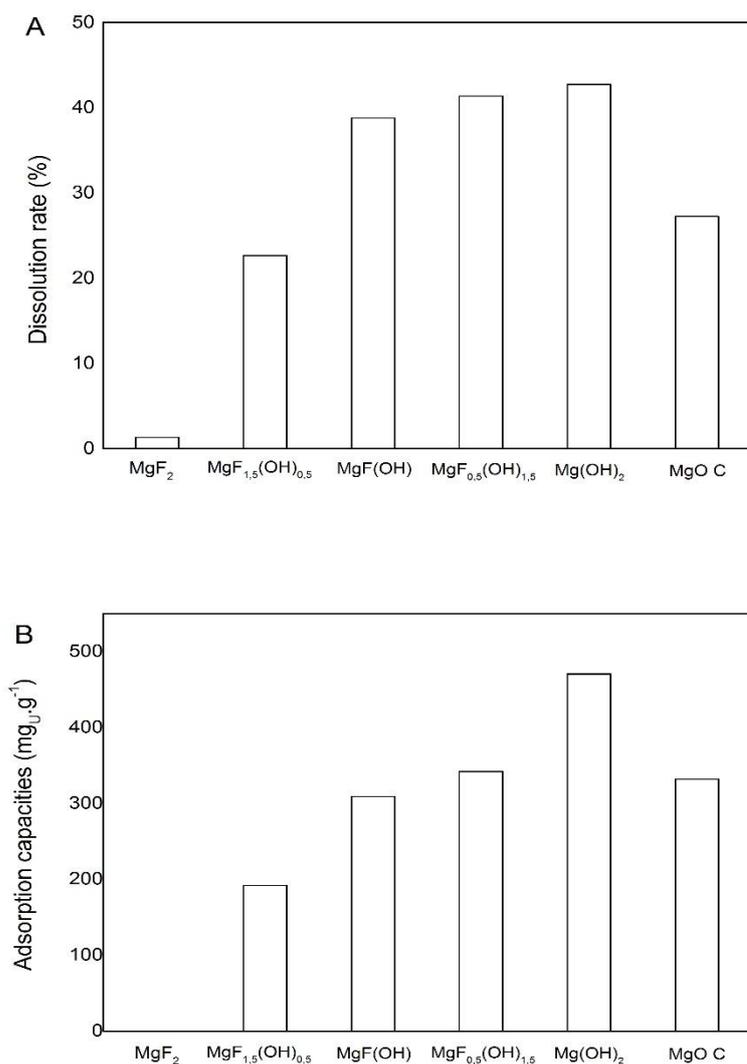


Figure V.12. Adsorption de U(VI) sur MgF_x(OH)_{2-x} (avec x égal à 0, 0,5, 1, 1,5 et 2). (m = 10 mg, V = 100 mL, t = 150 min, m/V = 0,1 g.L⁻¹, pH_{ini} ajusté à 4, [U(VI)]_{ini} = 50 mg.L⁻¹).

V.5) Synthèse des résultats obtenus

Il a été montré au cours de ce chapitre que MgO possédait une forte capacité d'adsorption vis-à-vis de U(VI), comme mentionné dans la littérature. Cependant, MgO se dissout fortement pendant le procédé d'adsorption, et ce quelle que soit la méthode de synthèse du matériau utilisée (co-réplication, hydrothermale, déshydratation). De plus, il a été montré que la dissolution de MgO en milieu aqueux était accentuée lors de l'adsorption de U(VI); ceci fait donc de cet adsorbant un matériau difficilement renouvelable et donc rentable pour l'élimination de l'U(VI) aqueux.

Deux méthodes en vue de réduire la dissolution du matériau au cours de l'adsorption de U(VI) ont été testées. Il a été observé qu'il était possible d'augmenter la stabilité du

matériau en milieu aqueux par substitution des fonctions de surface (OH) par des fonctions F, mais que ceci diminuait aussi fortement la capacité d'adsorption du matériau. De plus, il a été remarqué que la présence initiale de magnésium en solution impactait les propriétés d'adsorption de U(VI) du matériau (capacité d'adsorption et cinétique) en (i) favorisant probablement la précipitation de $Mg(OH)_2$ et l'adsorption d'U(VI) qui en résulte, mais en (ii) ralentissant aussi également l'adsorption de U(VI) par la fixation temporaire d'ions magnésium sur les sites actifs.

Par ailleurs, si dans la littérature, plusieurs auteurs ont montré que les matériaux de type $MgO/Mg(OH)_2$ possédaient de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis de U(VI), peu d'études ont traité des mécanismes d'adsorption de U(VI) sur MgO , et encore moins ont pris en compte l'ensemble des différents paramètres jouant sur les processus impliqués tels que la dissolution du matériau, l'évolution du pH (en lien avec la dissolution) et la variation de la spéciation aqueuse de U(VI) avec le pH. Les résultats obtenus dans ce chapitre permettent de dégager quelques éléments de réponse concernant ces points, et pourront être à l'origine de futurs travaux qui permettraient d'aller plus loin sur ces questions.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de préparer des matériaux poreux de grandes surfaces spécifiques potentiellement intéressants pour l'adsorption de l'uranium (VI) aqueux. Il existe de très nombreuses références concernant l'adsorption de l'uranium (VI) en solution aqueuse. D'une manière générale, l'adsorption de U(VI) dépend non seulement de la spéciation de l'uranium aqueux mais aussi des propriétés de surface du matériau adsorbant en suspension. Ces deux facteurs sont en grande partie liés au pH du milieu. A partir des résultats de la littérature, les matériaux mésostructurés sont, de par leurs grandes surfaces spécifiques, de bien meilleurs candidats en termes de capacité de stockage pour l'élimination de l'uranium (VI) en solution aqueuse que des matériaux naturels tels que les argiles ou oxydes de fer. Plusieurs silices mésoporeuses tels que SBA-15, KIT-6 et SBA-16 fonctionnalisées par des groupements aminopropyles et non fonctionnalisées, des carbones mésoporeux de type CMK-3 et FDU-16, et l'oxyde de magnésium MgO mésoporeux ont donc été préparés et leurs propriétés physico-chimiques ont été caractérisées. Les propriétés d'adsorption de ces matériaux vis-à-vis de U(VI) ont été obtenues dans un premier temps en conditions « batch », dans une solution de nitrate d'uranyle et en absence de CO₂ dissous. Ces expériences ont permis de mesurer la capacité d'adsorption de chaque matériau dans des conditions comparables. Ces premiers résultats ont clairement montré que les silices mésostructurées de type SBA-15 fonctionnalisées possédaient les capacités d'adsorption les plus intéressantes à pH 6, et notamment l'échantillon SBA-15-N₂C₁. Sur ce type de matériau les cinétiques d'adsorption sont rapides et les capacités d'adsorption en U(VI) dépendent directement de la teneur et, plus précisément, de la densité par surface de fonctions -NH₂ greffées. Les caractérisations par spectroscopies infrarouge et Raman réalisées sur le solide *in situ* après l'adsorption de U(VI) ont mis en évidence des interactions fortes entre les espèces adsorbées de l'uranium et la surface du matériau. En effet, les espèces uranyles s'adsorbent vraisemblablement via un mécanisme de complexation aboutissant à la formation d'un complexe de sphère interne. L'observation en microscopie de l'échantillon SBA-15-N₂C₁ après adsorption a permis de localiser l'uranium adsorbé dans les mésopores. Les espèces uranyles tapissent de manière uniforme la paroi des mésopores où se trouvent les groupements aminopropyles greffés. De plus, l'accumulation d'espèces uranyles dans la mésoporosité entraîne l'apparition de phases cristallisées conduisant à l'obstruction du pore. Les expérimentations de régénération ont été menées sur le matériau SBA-15-N₂C₁. La désorption de U(VI) adsorbé peut être réalisée par simple abaissement du pH de la phase aqueuse. Ainsi, 4 cycles d'adsorption-désorption de U(VI) sans perte significative de la capacité d'adsorption du matériau SBA-15-N₂C₁ ont été mis en évidence et ont permis de s'assurer de la stabilité du matériau et de son aptitude à être réutilisé. Les résultats XPS ont confirmé l'adsorption de l'uranium sous sa forme U(VI) ainsi que l'absence de dégradation des fonctions -NH₂ greffées après désorption de U(VI). Une comparaison avec d'autres matériaux de même nature, issus de la littérature, a montré que la SBA-15-N₂C₁ possédait

des capacités d'adsorption très intéressantes, et ce malgré le bien plus faible rapport solide/solution utilisé dans cette étude par rapport à ceux utilisés dans la littérature.

Le matériau SBA-15-N₂C₁ a ensuite été utilisé pour éliminer l'uranium présent dans l'eau d'exhaure provenant de la mine de Bellezane. Compte tenu des concentrations en U très faibles de l'eau d'exhaure (≈300 ppb), les expérimentations ont été réalisées en conditions dynamiques. Les espèces aqueuses de l'uranium de l'eau naturelle de Bellezane étaient en présence de nombreux ions compétiteurs tels que des ions calciums ou sulfates. Les performances du matériau SBA-15-N₂C₁ en condition dynamique ont été comparées à celles d'une résine échangeuse (AR6200) et d'une silice commerciale greffée (Si-rod-N₂C₁). Le matériau SBA-15-N₂C₁ a également affiché une capacité d'adsorption plus intéressante que celle de la résine échangeuse d'ions à pH = 6. La capacité d'adsorption de U(VI) obtenue pour la forme broyée de Si-rod-N₂C₁ a été environ deux fois plus faible que celle de la SBA-15-N₂C₁. Cependant, il a été montré que celle-ci était directement liée à sa teneur en fonction -NH₂ greffée, qui était deux fois plus faible que celle de la SBA-15-N₂C₁ en raison des groupements hydroxyles de surface moins présents sur le matériau parental. De ce fait, il serait possible d'obtenir une capacité d'adsorption équivalente pour Si-rod-N₂C₁ sous sa forme broyée, par rapport à SBA-15-N₂C₁. Ceci pourrait être obtenu si le nombre de fonctions -NH₂ mis en jeu pendant l'adsorption était similaire, soit par exemple en doublant la quantité de matériau utilisé (pour le même volume de solution et donc de quantité d'uranium engagé) par rapport à celle utilisée avec la SBA-15-N₂C₁. Par ailleurs, le suivi des concentrations des cations et anions majeurs présents durant l'adsorption de U(VI) a montré également que les silices greffées étaient très sélectives vis-à-vis de U(VI) et n'adsorbaient pas la majorité des ions présents. Néanmoins, l'effet négatif des ions carbonates présents dans l'eau de Bellezane a été mis en évidence par la mesure de l'adsorption de U(VI) sur SBA-15-N₂C₁ à partir de solutions reconstituées riches ou non en carbonates dissous. En effet, il a été montré que la présence de complexes carbonatés avec U(VI) réduisait la capacité d'adsorption en U(VI) du matériau. La présence de carbonates dissous, qui eux aussi peuvent s'adsorber sur les sites -NH₂ et donc entrer en compétition avec les espèces de l'uranium pour l'adsorption a également été mis en évidence, et peut donc aussi être à l'origine de la diminution de la capacité d'adsorption en U(VI) du matériau en condition aqueuse carbonatée.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'adsorption de U(VI) sur l'oxyde de magnésium. En effet, bien que des données récentes de la littérature expliquaient que ce matériau pouvait être très efficace pour éliminer l'U(VI) aqueux, très peu de ces études indiquaient les mécanismes d'adsorption ayant lieu et traitaient des éventuels problèmes de dissolution du matériau. Le matériau utilisé dans cette étude a effectivement montré des capacités d'adsorption intéressantes quel que soit son mode de synthèse (double réplification, déshydratation, hydrothermale). Cependant, il a été trouvé que ce matériau se dissolvait au cours de l'adsorption de U(VI), phénomène lié à l'hydratation du matériau en Mg(OH)₂. De ce fait, plusieurs moyens de stabilisation du matériau en milieu

aqueux ont été testés tout en essayant de conserver la capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis de U(VI). Parmi les méthodes expérimentées, la méthode de stabilisation par synthèse sol gel fluorolitique a permis de fortement stabiliser le matériau, mais en dépit d'une forte baisse de sa capacité d'adsorption vis-à-vis de U(VI). Bien qu'une méthode de stabilisation efficace n'ait pu être trouvée, plusieurs pistes sur les mécanismes d'adsorption de U(VI) sur MgO ont pu être explorées. En effet, lors de la mise en contact de MgO en milieu aqueux, la dissolution contribue à former $Mg(OH)_2$, dont les sites hydroxyles sont les sites actifs sur lesquels U(VI) semble s'adsorber. De plus, la dissolution de MgO en solution entraîne également une augmentation du pH qui modifie la spéciation aqueuse de U(VI) durant toute la réaction d'adsorption rendant ainsi l'identification de la forme de l'uranium adsorbé complexe. Une identification de la forme de l'uranium adsorbé serait donc à réaliser afin d'apporter des informations supplémentaires quant aux mécanismes d'adsorption ayant lieu sur ce matériau.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse contribuent à apporter une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption de l'uranium (VI) sur les silices mésoporeuses amino greffées à pH 6 pour des domaines de concentration allant de 100 ppm à 300 ppb en U(VI) aqueux. Ces résultats mettent aussi en avant le fort potentiel adsorbant de ces matériaux pour l'U(VI) présent dans une eau de mine d'origine granitique en faible concentration, et notamment en permettant de diminuer la concentration en U(VI) à une concentration inférieure à $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (seuil de détection de l'ICP-EOS utilisée). La forte capacité d'adsorption des matériaux étudiés vis-à-vis de U(VI) et leurs possibles régénérations, montrent que ces solides constituent des adsorbants potentiellement utilisables en dépollution de l'uranium présent dans les eaux naturelles. Cependant, le développement de ce genre de matériau, tel que la SBA-15, a un coût non négligeable et est un frein pour leur utilisation dans un procédé de dépollution d'eau à l'échelle industrielle. La littérature montre que des études sont réalisées afin de réduire le coût de synthèse de matériaux silicatés à mésoporosité ordonnée, tels que la SBA-15, en utilisant notamment des sources de silice alternatives^{293, 294}. Bien que les résultats soient encourageants, les résultats de ces études montrent que les propriétés texturales ne sont pas encore équivalentes à celles obtenues par une méthode de synthèse « classique ». De plus, la capacité d'adsorption de U(VI), mesurée à partir des expérimentations réalisées à partir de l'eau de Bellezane, d'extrudés de silice commerciaux amino greffés, tel que Si-rod- N_2C_1 sous forme broyée, s'est révélée être très intéressante et dépendante de la teneur en fonction $-NH_2$ greffées. Ainsi à partir de ce matériau de faible coût et en le fonctionnalisant avec des fonctions de type aminopropyles, des capacités d'adsorption comparables à celles obtenues avec la SBA-15- N_2C_1 pourraient être obtenues pour un nombre similaire de fonctions mis en jeu. L'utilisation de ces extrudés de silices amino greffés pourrait constituer donc une alternative, mais reste cependant à expérimenter à une plus grande échelle que celle utilisée dans cette étude en laboratoire.

Annexes

Annexe(s)

Annexe 1. Article publié dans *Applied Materials & Interfaces* de l'*American Chemical Society*:
Adsorption of Uranium over NH₂-Functionalized Ordered Silica in Aqueous Solutions

Adsorption of Uranium over NH₂-Functionalized Ordered Silica in Aqueous Solutions

Jérémie Huynh,[†] Ruben Palacio,[†] Fariba Safizadeh,[†] Grégory Lefèvre,^{||} Michael Descostes,[§] Lilian Eloy,[†] Nadia Guignard,[†] Julie Rousseau,[†] Sébastien Royer,^{†,‡} Emmanuel Tertre,[†] and Isabelle Batonneau-Gener^{*,†}

[†]Université de Poitiers/CNRS, UMR 7285 IC2MP, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, 5 rue Albert Turpain, 86073 Poitiers, France

[‡]Université Lille, CNRS, ENSCL, Centrale Lille, Université Artois, UMR 8181—UCCS—Unité de Catalyse et de Chimie du, Solide, F-59000 Lille, France

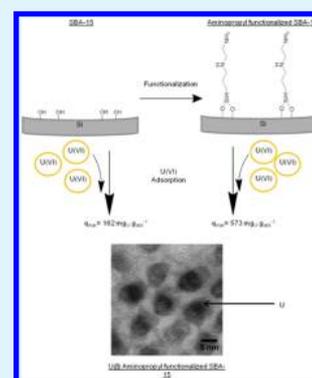
[§]AREVA—Mining Business Group, Research and Development Department (DR&D), F-92400 Paris, France

^{||}PSL Research University, Chimie ParisTech — CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 11, Rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France

S Supporting Information

ABSTRACT: The aim of this work was to obtain an in-depth understanding of the U(VI) adsorption mechanism over amino-functionalized mesoporous silica SBA-15 and highlights its high efficiency in aqueous media for U(VI) removal and preconcentration. The samples were synthesized and functionalized by both grafting and co-condensation methods, using different alkyl-substituted amine groups and were characterized using X-ray diffraction, N₂ physisorption, Fourier transform infrared spectroscopy, and elemental C–H–N–S analyses. The properties for U(VI) adsorption were evaluated under discontinuous conditions, with the determination of the effect of several parameters (initial pH, contact time, initial U(VI) concentration, functionalization method, and organic moiety composition). U(VI) adsorption over grafted materials reached equilibrium at around 30 min, with a maximum adsorption capacity of 573 mg_U·g_{ads}⁻¹ for the most efficient material at its optimal adsorption pH (equal to 6) at 20  C. Functionalized materials by grafting exhibit better adsorption capacities than co-condensed samples because of higher function surface density and function availability. U(VI) adsorption mechanisms were also studied by measuring the electrophoretic mobilities of the particles, aqueous U(VI) speciation, in situ attenuated total reflection infrared and Raman spectroscopies, and transmission electron microscopy analysis. U(VI) adsorption occurred through the formation of an inner sphere complex. The localization of adsorbed U(VI) has also been determined inside of the mesopores, with the formation of several particles on the nanometer scale, in the size of U-hydroxy phases. Besides, the study of the reusability of amino-functionalized SBA-15 by applying adsorption–desorption cycles was also conducted. The adsorption capacity of the material remains stable for at least four adsorption–desorption cycles without any noticeable capacity decrease.

KEYWORDS: uranyl, adsorption, mesoporous silica, amine, functionalization, mechanism



INTRODUCTION

After their closure, uranium exploitation sites as open pits or underground exploitation have been reorganized to limit their environmental footprint, in compliance with the safety rules. The effluents draining from these sites can, however, present ppm-level concentrations of uranium. These draining mining waters may become a potential source of contamination of the environment. Physical and chemical methods have been developed and already industrially implemented to remove uranium from wastewater. Uranium uptake can be achieved by ion exchange or chelation using organic resins or polymers,¹ membrane separation methods (reverse osmosis² and nanofiltration³), neutralization/precipitation processes,⁴ or even by biological methods.⁵ Efficiency of these methods is recognized, but these methods require high capital investment, making

them less attractive from both technical and economical points of view.⁶ Solid-phase extraction, using adsorption, offers many advantages. The process is simple and reliable. A high enrichment factor in the sorbent can be achieved, and the process is energy efficient (if the developed process works at ambient temperature and pressure). Consequently, the adsorption process is considered to be a possible technique for the selective removal of uranium and other heavy metals in wastewater. However, high-capacity, selective, and reusable adsorbents have to be developed for this specific application.⁷ To date, many potential adsorbents have been proposed for U

Received: December 16, 2016

Accepted: April 13, 2017

Published: April 13, 2017

adsorption, with very wide adsorption capacities (from a few to several hundreds of milligrams of U per gram of adsorbent). Among the possible natural adsorbents are some zeolites with a small microporosity (<2 nm).⁸ Unfortunately, the reported U adsorption capacities do not reach high values and are limited to 10–20 mg_U·g_{ads}⁻¹. Different types of clay such as montmorillonites and kaolinites also present limited capacities that reach 24 and 4 mg_U·g_{ads}⁻¹, respectively.^{9,10} Ferric oxides or oxyhydroxides are among the most popular systems,^{11,12} with adsorption capacities that can reach 144 mg_U·g_{ads}⁻¹ as for goethite [FeO(OH)].

Adsorption of uranyl species mostly occurs through complexation rather than ion exchange,¹³ especially over natural zeolites for which micropores are too small to allow uranyl species to enter into the microporous volume. The extent of the accessible adsorption surface site remains a critical parameter, especially for U(VI) adsorption, to achieve high-capacity adsorbents.¹⁴ Indeed, the ionic radius of the hydrated uranyl ion has been estimated to be 6.5 Å, which can explain the limited adsorption capacity of most of the microporous materials.¹⁵ Because of the characteristics of the ionic species of uranium in solution, ordered mesoporous silica, exhibiting a high surface area, sufficient mechanical and hydrolytic resistances, and obviously large pores (<50 nm), has recently received great attention for the removal of uranyl species by adsorption.¹⁶ Silica (conventional⁹ and mesostructured¹⁷), because of its adequate textural properties and high surface silanol densities, acting as adsorption sites is considered to be a potential base support for further optimization. Adsorption capacities from 10–20 mg g⁻¹ (conventional silica)⁹ to 100–200 mg g⁻¹ (ordered mesoporous silica)^{18,19} are reported at pH near 6, with the adsorption process occurring through the inner sphere surface complexation mechanism.²⁰ The observed differences in the adsorption capacities are easily explained by taking into account the critical textural parameters (e.g., surface area and pore size), allowing binding site accessibility.²¹ To improve the adsorbent performance, silica surface modification, to obtain inorganic-functionalized or hybrid organic–inorganic materials with optimized surface properties, is proposed.²² For the removal of U(VI) species in water, aminopropyl,¹⁶ phosphonate,²³ alkylphosphine,²⁴ amidoxime^{25–27} groups, Schiff base,²⁸ and others¹⁸ are proposed to improve the adsorbent surface affinity to uranyl species. Adsorption capacities comparable to those of ion-exchange resins (~400 mg_U g⁻¹)²⁹ are reported, for example, over amine-functionalized mesostructured silica (~435 mg_U g⁻¹).^{16,23} However, the structure–function relationship, including the comprehensive description of the uranyl ion–surface chemical interaction and the interconnected impact of the structural and textural properties of the adsorbent, is poorly described.

In this study, amine-functionalized mesoporous silicas (different synthesis routes and different functionalizing groups) are proposed for the adsorption of U(VI) in water. Adsorption kinetics and isothermal studies are reported to be adequately comparable to the performances of these materials with the literature data. Specific spectroscopic techniques are used to characterize the interaction of the uranyl species with the surface. These results, complete with calculations on aqueous uranium speciation, allow establishing an accurate structure–function relationship at the base for further development over these kinds of materials. The results reported in this study allow investigating in detail the mechanism of adsorption. Furthermore, to ensure that the interest for this adsorbent is not

limited to the removal of ultralow U(VI) content (<ppm, case of surface water from rehabilitated old mining sites) and that these solids can also be applied for the U(VI) preconcentration process and surface water depollution in active mining sites, reusability of the sorbent is also reported.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. For syntheses, all chemicals were used as received. 3-Aminopropyltrimethoxysilane (NC₁), 3-aminopropyltriethoxysilane (NC₂), 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane (N₂C₁), anhydrous toluene (99.8%), and triblock copolymer P123 (EO₁₉PO₆₉EO₁₉) were obtained from Sigma-Aldrich, USA. Tetraethylorthosilicate (TEOS, 98%) was obtained from Alfa Aesar, USA. Hydrochloric acid (HCl, 37 wt %) was obtained from VWR, USA. Finally, crystallized uranyl nitrate hexahydrate (UO₂(NO₃)₂·6H₂O, analytical grade) was obtained from Prolabo, France. Ultrapure water used for the experiments was obtained from Milli-Q water purification system.

Synthesis of SBA-15 Type Ordered Silica. Mesoporous silica, of SBA-15 type, is synthesized under classical acidic conditions.³⁰ P123 (20 g) is dissolved in 750 mL of HCl solution (1.6 mol L⁻¹). When the structure-directing agent is completely dissolved, 48 g of TEOS is added to the solution, which is maintained at 40 °C for 24 h. The white mixture is thereafter transferred into a Teflon-lined autoclave for hydrothermal treatment at 120 °C for 48 h. The final solid is recovered by filtration, washing with water (3 L), and drying at 80 °C. Before use, the material is calcined at 550 °C for 6 h (2 °C min⁻¹) to produce the template-free porous silica support. The calcined sample is hereafter denoted as SBA-15.

Preparation of Amine-Grafted Adsorbents (SBA-15-NC₁, SBA-15-NC₂, and SBA-15-N₂C₁). Functionalization of SBA-15 with the different amine groups is performed under conventional anhydrous grafting conditions.³¹ For SBA-15 functionalization with NC₁, 1.0 g of calcined SBA-15 is heat-treated at 150 °C under vacuum for 12 h. After cooling down to 120 °C, the powder is flushed under dry N₂. The solid is thereafter immersed in a solution containing 1 mL of NC₁ precursor in 50 mL of dry toluene. The solution is heated under a N₂ atmosphere at 120 °C for 4 h. Then, the powder is recovered by filtration, absolute ethanol washing, and drying at 100 °C for 12 h. An identical procedure is adopted for SBA-15 grafting with NC₂ and N₂C₁ precursors. Thus, SBA-15-NC₁, SBA-15-NC₂, and SBA-15-N₂C₁ samples are obtained.

Preparation of Amine-Containing Ordered Silica by Co-Condensation (SBA-15-N₂C₁-CS). Amine-containing mesoporous SBA-15 silica is also synthesized by co-condensation, as described by Wang et al.³² P123 (12 g) is dissolved in 360 mL of water and 44 mL of HCl 37%. TEOS (24 g) is thereafter added to the solution containing the structure-directing agent previously heated at 35 °C. The solution is maintained at 35 °C for 19 h under stirring. Then, 6.9 mL of N₂C₁ precursor is added, and the solution is maintained under stirring at 35 °C for 5 h. The gel is then transferred into an autoclave for hydrothermal treatment at 130 °C for 24 h. The solid is finally recovered by filtration, without washing, before being dried at 80 °C for 12 h. The structure-directing agent is removed by repeated washing under reflux in an absolute ethanol solution. Washing is repeated seven times, with temperature fixed at 100 °C and duration of washing fixed at 7 h.

Sample Characterization. Pore network periodicity in samples is analyzed using X-ray Diffraction (XRD) performed at low angles. Powder diffractograms are collected using a PANalytical Empyrean X-ray diffractometer using Cu K α radiation (1.54059 Å), for 2 θ ranging from 0.65° to 5°. The scan speed is fixed at 0.008° min⁻¹. Textural properties are determined by N₂ physisorption at 77 K, using a Micromeritics TriStar 3000 instrument. Before analysis, all samples are degassed under secondary vacuum for 4 h at 150 °C (functionalized samples) or 4 h at 350 °C (SBA-15). The surface area is obtained by applying the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation on the linear zone of the BET plot. The pore diameter is obtained using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH)-modified algorithm (JKS method) applied to desorption branch values of the isotherm.³³ Finally, the pore

volume is evaluated at a P/P_0 value of 0.98, on the adsorption branch of the isotherm. Electrophoretic mobilities of the particles are measured from pH = 3 to 7 using a Zetasizer 2000, with a solid-to-solution ratio of 0.1 g L⁻¹. Elemental C–H–N–S analyses are performed using a ThermoQuest NA 2100 protein analyzer. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra are recorded on a FTIR1650 Nicolet spectrometer. Data acquisition is performed from 1000 to 4000 cm⁻¹ to characterize grafted organic moieties on silica supports. The experimental setup is detailed elsewhere.³⁴ Transmission electronic microscopy (TEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) are performed over selected samples using a JEOL 2100 instrument (operated at 200 kV with a LaB₆ source and equipped with a Gatan Ultra scan camera). EDXS is carried out using a Hyperline (Premium) detector (active area: 30 mm²) using the software SM-JED 2300T for data acquisition and treatment. Raman spectra (Stokes spectra) are obtained at room temperature using an HR UV 800 confocal scanning spectrometer (Horiba Jobin Yvon) equipped with a Peltier-cooled charge coupled device (1152 × 298 pixels) for detection. The Raman scattering is excited using a 632.8 nm excitation wavelength supplied by an external, air-cooled, He/Ne laser through an Olympus high-stability BXFM microscope. Laser power delivered at the sample is 6 mW. The backscattered radiation is collected using the same microscope with a ×100 Olympus objective. The spectra are recorded at a resolution of 0.5 cm⁻¹. LabSpec v.5 software is used to perform both acquisition and data processing. Attenuated total reflection (ATR) FT-IR spectra are recorded for solid samples in contact with the aqueous phase containing U(VI) species on the experimental setup described by Lefèvre et al.³⁵ Spectra are obtained from 4000 to 650 cm⁻¹ at a resolution of 4 cm⁻¹ and by using an average of 256 scans on a Nicolet 550 FT-IR equipped with a horizontal ZnSe Crystal with a single reflection ($A = 2.54 \text{ mm}^2$) and an angle of incidence of 45° (Smart PIKE), modified with an air drain system and equipped with a mercury cadmium telluride detector. The experimental system includes a 6 mL homemade liquid cell linked to a 100 mL polyethylene peristaltic pump. Measuring and adjusting the pH is possible, as the adjustment of the uranyl concentration, by using the experimental procedure proposed by Peak et al.³⁶ During the spectral acquisition, nitrogen is continuously used to degas the solution to avoid any CO₂ contamination. The particle deposit is made from a water/solid suspension of 1 g L⁻¹ and dried under a nitrogen gas flow. The particle film is then put in contact with the circulating solution at a flow rate of 1 mL min⁻¹. Data treatment is performed using the OMNIC software.

Speciation of Uranium in Aqueous Solutions. Aqueous speciation of U(VI) and indexes of saturation (IS) for phases containing U(VI) are calculated by using the PHREEQC software³⁷ associated with the Japan Atomic Energy Agency database.³⁸ U(VI) speciation is calculated by using physicochemical conditions representative of the experimental adsorption conditions that are without CO₂(g) and considering two different uranyl concentrations (0.5 and 100 mg L⁻¹). For calculations, pH is adjusted by changing the solution conditions, adding HNO₃(aq) or NaOH(aq) as performed experimentally for adsorption experiments.

Adsorption Experiments. Adsorption experiments are carried out on a home-made adsorption setup, consisting of a double-wall batch adsorption reactor of 200 mL, with a simulated reconstituted continuous air flow free of CO₂. The pH values of the solutions are adjusted by adding small amounts of diluted a HNO₃ or NaOH solution (variation of the solution volume is considered to be negligible, <1%). The temperature is maintained at 20.0 ± 0.5 °C during the experiment, and stirring of the solution is fixed at 750 rpm. For adsorption tests, a solution (S1) is prepared at a U(VI) concentration of 1 g_U L⁻¹. The S1 solution is prepared by dissolving UO₂(NO₃)₂·6H₂O (2.10 g) in HNO₃ 65 wt % (30.8 mL) and ultrapure water. Solutions for adsorption experiments, with appropriate U(VI) concentrations, are obtained by the dilution of the S1 solution. In a typical experiment, 100 mL of the U(VI) solution (concentration from 20 to 100 mg_U L⁻¹), with the desired concentration, is added to the reactor and degassed by CO₂-free air flowing under stirring and thermal control (20 °C) for 30 min. Then,

10.0 mg of adsorbent is added to the solution (T_0 of the adsorption experiment), and the solution is maintained under stirring and air flow, at controlled temperature, for 150 min of the adsorption test. The adsorbent concentration used in the tests is then 0.1 g L⁻¹. At the selected time, 24 mL of the solution is taken off the reactor and filtered through a 0.45 micron nylon filter. Before analysis, the filtered solution is diluted in HNO₃ acid to avoid any precipitation that may occur for U(VI) at neutral to basic pH. U(VI) concentrations in samples are determined using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) using a Perkin Elmer Optima 2000 DV instrument. For data treatment, the concentration abatement, E (%), and the adsorption capacity, q_e (mg_U g⁻¹), are calculated using eqs 1 and 2, respectively

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_{\text{adsorbent}}} \times V_{\text{solution}} \quad (2)$$

where C_0 , C_t , and C_e are the initial concentration (mg_U L⁻¹) of U(VI), concentration after t min of adsorption, and at equilibrium, respectively; $m_{\text{adsorbent}}$ is the adsorbent mass (g), and V_{solution} is the volume (L).

The equilibrium partition constant (K_d), or the distribution coefficient, is used to quantify the distribution of the dissolved uranyl species between the solution and the solid phase, with K_d (L g⁻¹) defined as follows

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad K_n = \frac{K_d}{d_f} \quad (3)$$

where C_s and C_e are the concentration of U(VI) adsorbed on the solid (mg_U·g_{ads}⁻¹) and the concentration of U(VI) at equilibrium in the solution (mg_U L⁻¹), respectively.

K_n (L nm² g⁻¹ function⁻¹), which is the function-normalized distribution coefficient, is obtained by dividing K_d by d_f (–NH₂ function surface density).

Desorption Experiment. Reusability of the adsorbent is also studied. For this purpose, SBA-15-N₂C₁ is selected, and successive adsorption–desorption cycle experiments are conducted using the same experimental setup as described previously to provide a CO₂-free atmosphere. In a typical experiment, an adsorption–desorption cycle proceeds as follows. First, during the adsorption step, 10 mg of adsorbent is put in contact with 100 mL of U(VI) solution (50 mg L⁻¹) at pH = 6, $T = 20$ °C for 1 h under a CO₂-free atmosphere (abatement is calculated at the end of the cycle as classically). Then, the desorption step is performed by adjusting the pH to 3 by using a 1 M HNO₃ solution for 30 min, with $T = 20$ °C and under a CO₂-free atmosphere. After the reaction time, 24 mL of the solution is taken off the reactor and filtered for aqueous analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural and Textural Characterization. Low-angle XRD analyses (Figure 1) are performed to validate the formation and/or maintaining of long-range ordering in NH₂-grafted materials. The SBA-15 sample pattern displays three intense and well-defined peaks located at 2θ of 0.9°, 1.5°, and 1.8°, corresponding to the (100), (110), and (200) reflections of the hexagonal pore structure of the $p6mm$ symmetry.³⁰ The easy detection of these three reflections is characteristic of a material having a well-ordered pore structure in the long-range. The calculated cell parameter is presented in Table 1. A cell parameter of 11.1 nm is obtained, coherent with the values reported for SBA-15 synthesized under comparable conditions and activated at an almost similar temperature.³⁹ XRD patterns obtained for grafted materials, that is, SBA-15-NC₁, SBA-15-NC₂, and SBA-15-N₂C₁, display reflections comparable to the SBA-15 pattern, confirming the maintaining of the ordered

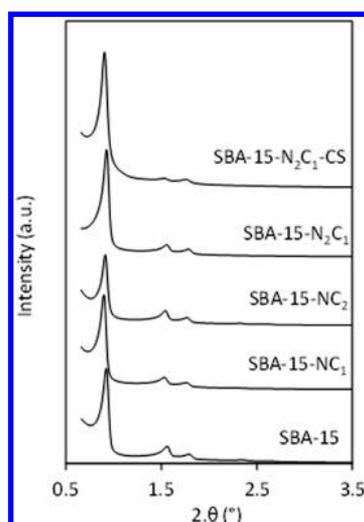


Figure 1. Low-angle XRD patterns of SBA-15, NH₂-functionalized samples, and the co-condensed sample.

pore structure after the grafting step (Figure 1). Furthermore, the absence of a significant shift in the diffraction angle of the (100) reflection for the functionalized materials indicates that the cell parameter remains mostly unaffected by the grafting process. Indeed, the cell parameter comprised between 11.1 and 11.3 nm obtained for the three grafted materials is close to the value obtained for the SBA-15 sample (11.1 nm, Table 1). Only small differences in relative intensities between the (100) reflection and the (110)–(200) reflections are noticed. This evolution could, however, be related to the incorporation of organic ligands on the surface of the inorganic matrix. Indeed, the difference in contrast-matching between the inorganic framework and the organic ligand was already observed to induce such an evolution.⁴⁰ For the co-condensed amine-containing material, SBA-15-N₂C₁-CS, a more important decrease in the (110) and (200) reflection intensities is observed, even if the three characteristic reflections of the ordered pore structure are always easily detected. Such an evolution confirms that, even if an ordered hexagonal pore structure forms for the co-condensed material, this material will present a lower long-range ordering than pure siliceous-classical-SBA-15. N₂ physisorption isotherms, obtained for the different materials, are displayed in Figure 2, while the textural properties, issued from isotherm treatments, are listed in Table 1. All samples exhibit type-IV isotherms. The SBA-15 sample and the grafted counterparts show a H1-type hysteresis loop according to the IUPAC classification.⁴¹

The isotherm shape and the hysteresis type are characteristic of ordered mesoporous materials with long-range ordering and

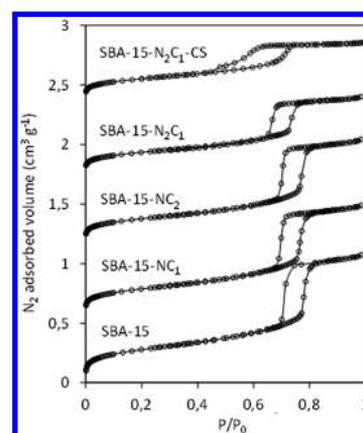


Figure 2. N₂ physisorption isotherms obtained for SBA-15 and functionalized materials. For clarity, each isotherm is vertically shifted by 0.6 cm³ g⁻¹ from each other.

narrow range of uniform mesopores (cylindrical type pores). The close isotherm and the hysteresis shapes between the SBA-15 support and the –NH₂ grafted solids are in favor of maintaining a well-ordered hexagonal pore mesostructure after the grafting and activation of organic moieties, as concluded from the low-angle XRD analysis. Despite the slight modifications in the isotherm and hysteresis shapes between the grafted and co-condensed samples, the results are always in favor of the formation of an ordered pore structure with the lowest long-range ordering for grafted materials, an interpretation supported by low-angle XRD characterization.

As far as textural properties are concerned (Table 1), the SBA-15 sample presents classical textural properties, with the surface area slightly above 500 m² g⁻¹, the pore volume around 1.00 cm³ g⁻¹, and BJH-derived pore diameter centered at 7.5 nm. These results are in good agreement with the properties reported for SBA-15 silica synthesized under comparable acidic and hydrothermal conditions.⁴² Surface functionalization induces significant modifications of the textural properties. Indeed, grafted solids present lower surface areas that range from 346 m² g⁻¹ (SBA-15-NC₂) to 267 m² g⁻¹ (SBA-15-N₂C₁). A comparable evolution is observed for the total pore volume that decreases from 1.05 cm³ g⁻¹ for the pristine support to 0.8–0.9 cm³ g⁻¹ (SBA-15-NC₁ and SBA-15-NC₂) and 0.45 cm³ g⁻¹ (SBA-15-N₂C₁). Such evolutions, already reported in the literature,⁴³ are attributed to the covering of the silica surface by the grafted functions and are not attributed to the modification of the ordered pore structure properties of the host. Importance of the decrease in the surface area and the pore volume is obviously related to the content of the grafted function per weight unit of support and to the steric hindrance of the

Table 1. Structural and Textural Properties of SBA-15 Bare Support and Derived Amine-Containing Solids

samples	S_{BET}^a (m ² g ⁻¹)	V_p^a (cm ³ g ⁻¹)	D_{BJH}^a (nm)	$d_{(100)}^b$ (nm)	a^b (nm)	w^b (nm)	NH ₂ content ^c (mmol g ⁻¹)	f^c (NH ₂ /nm ²)
SBA-15	535	1.05	7.5	9.6	11.1	3.6		
SBA-15-NC ₁	325	0.87	7.2	9.8	11.3	4.1	0.98	1.8
SBA-15-NC ₂	346	0.83	7.3	9.7	11.2	3.9	0.76	1.3
SBA-15-N ₂ C ₁	267	0.59	6.1	9.6	11.1	5.0	1.03	2.3
SBA-15-N ₂ C ₁ -CS	292	0.45	5.7	9.7	11.2	5.5	1.00	2.1

^aTextural properties issued from N₂ physisorption. ^bPore structure characteristics obtained from low-angle XRD patterns: $d_{(100)}$ is the spacing between the basal (001) planes, a is the cell parameter obtained from $d_{(100)}$ by applying $a = 2d_{(100)}\sqrt{3}$, and w is the wall thickness obtained using the equation $w = a - D_{\text{BJH}}$. ^c f is the function surface density obtained using the following equation $f = \frac{\text{NH}_2 \text{ content} \times \text{Avogadro number}}{S_{\text{BET}} \times 10^{21}}$.

function, both parameters that could reduce accessibility to the support porosity. The effect of the function hindrance is directly visible on the pore diameter evolution that decreases from 7.5 nm (SBA-15, Table 1) to 6.1 nm (SBA-15-N₂C₁, Table 1). Then, the higher the steric hindrance, the higher is the decrease in the pore diameter, pore volume, and surface area. As a consequence of grafting, the support wall thickness (w) is observed to increase due to the covering of the silica surface by the organosilane functions (Table 1).

The isotherm obtained for the SBA-15-N₂C₁-CS material presents slightly different characteristics compared with those of the grafted materials. The isotherm shape remains the same as that of type IV, with the adsorption plateau at a high P/P_0 , as can be seen for mesoporous solids. However, the hysteresis shifts from H1-type (grafted solids) to a typical H2-type hysteresis loop.⁴¹ Such a hysteresis loop indicates partial mesopore constrictions, resulting in the delay of the P/P_0 desorption value. Consequently, the presence of an H2-type hysteresis for this material suggests the formation of a less-ordered solid, with losses in periodicity in the pore network (e.g., wider population of pores). This interpretation is in good agreement with the XRD results previously presented. Despite this modification, the SBA-15-N₂C₁-CS presents comparable textural properties than those displayed by the SBA-15-N₂C₁ grafted material, with a slightly higher surface area and a slightly lower pore volume and pore diameter for the co-condensed material (Table 1). The efficiency of the grafting and co-condensation approaches for the incorporation of -NH₂ functions is confirmed using C, H, and N analyses. The results are reported in Table 1. Among the materials, SBA-15-NC₁, SBA-15-N₂C₁, and SBA-15-N₂C₁-CS present a comparable -NH₂ content when normalized per weight unit of adsorbent, with an -NH₂ content of ~ 1.00 mmol g⁻¹. The last material, SBA-15-NC₂, presents a slightly lower -NH₂ content of 0.76 mmol g⁻¹. Function surface densities are also reported, and again, comparable surface densities are obtained for the first three samples (1.8–2.3 NH₂ per nm², Table 1), and SBA-15-NC₂ displays a slightly lower surface density (1.3 NH₂ per nm², Table 1). FT-IR spectroscopy is finally performed over materials to confirm the presence of amine and alkyl groups in the grafted and co-condensed materials. The recorded spectra are presented in Figure 3. The SBA-15 sample presents two absorption bands. The intense band at ~ 3734 cm⁻¹

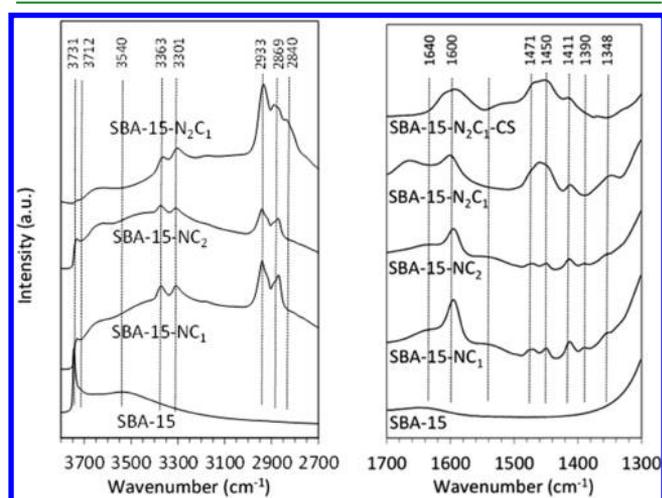


Figure 3. FT-IR spectra obtained for the different materials.

originates from the stretching vibration of isolated Si-OH groups, and the band positioned at 3539 cm⁻¹, broader and of lower intensity, is usually ascribed to H-bonded silanol groups.^{44,45} The intensities of these bands decrease significantly over -NH₂-containing materials. Such an evolution indicates a consumption of surface -OH groups during the functionalization step as well as indicating that the grafting process occurred through the silanol groups. Several absorption bands also appear in the spectra of -NH₂-containing solids. First, all -NH₂-containing solids present additional bands at 3363 and 3301 cm⁻¹, characteristic of the asymmetric and symmetric NH stretching vibrations of the amine groups, respectively, and also bands in the 2840–2930 cm⁻¹ range, representing the asymmetric and symmetric alkyl group (-CH₂ and -CH₃) stretching vibrations that increase in intensity with the increase in the loading of aminopropyl grafted groups.⁴⁶ The small signal detected for residual methyl groups indicates the presence of the remaining ethoxy or methoxy groups that have not been hydrolyzed during the grafting step.⁴⁷

In the 1300–1700 cm⁻¹ wavenumber region (Figure 3), additional bands are detected for amine-containing solids. The band at ~ 1600 cm⁻¹ originates from the bending vibration of amine groups⁴⁸ and broadens for CS-derived materials. This band also increases with the aminopropyl group loading.⁴⁹ Small features detected at 1450 and 1390 cm⁻¹ are due to asymmetric and symmetric residual methyl group deformation modes, respectively. The bands observed at 1471 and 1411 cm⁻¹ are attributed to the bending vibration of the -CH₂ group (scissor vibration) and to the Si-CH₂ deformation, respectively.⁵⁰ Moreover, small features at 1640 and 1643 cm⁻¹ observed on SBA-15-NC₁ and SBA-NC₂ IR spectra can be attributed to the NH₃⁺ deformation vibration, suggesting the presence of the zwitterionic pair resulting from an acido-basic reaction between the amine group and the remaining surface silanol.^{40,49}

FT-IR analysis confirms the efficiency of the grafting and CS procedures to incorporate -NH₂ functions over silica, a result that is in line with the previous material chemical composition analysis.

Adsorption Properties. *Optimal adsorption pH.* The effects of pH on the U(VI) adsorbed quantity for amine-free silica (SBA-15) and for a selected amine-containing material (SBA-15-N₂C₁) are presented in Figure 4. The pH of the solution is adjusted and maintained at a fixed value in the range 3–7 during the entire experiment. Figure 4 proves the

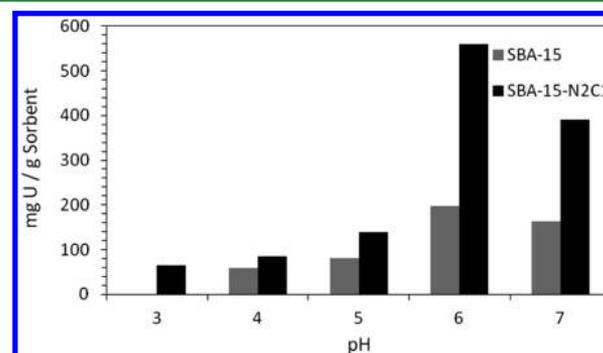


Figure 4. Effect of pH on the U(VI) adsorption efficiency for SBA-15 (gray) and SBA-15-N₂C₁ (black). Conditions: solution-to-volume ratio of 0.1 g L⁻¹, initial concentration of U = 100 mg L⁻¹, T = 20 °C, and duration of experiment = 90 min.

importance of the adsorption pH on the U(VI) adsorption either for SBA-15 silica or for the amine-containing sample. At pH 3, almost no adsorption occurs over SBA-15, whereas it remains very limited over SBA-15-N₂C₁ with an adsorbed quantity of U per mass unit of adsorbent below 100 mg_U·g_{ads}⁻¹. The adsorbed quantity is observed to increase with pH and reaches a maximum for both solids at pH = 6. However, the adsorbed quantity remains limited for SBA-15 (195 mg_U·g_{ads}⁻¹), while exceeding 550 mg_U·g_{ads}⁻¹ for the SBA-15-N₂C₁ material. Increasing the pH above 6 results in a significant decrease in the adsorbed quantity for the amine-containing solid. Because one of the objectives of this work is to obtain optimal adsorption capacity, experiments relative to adsorption kinetic and isotherms were performed at pH = 6. This result is in agreement with the optimal pH reported for the adsorption of U(VI) on grafted mesoporous silica with aminopropyl functions.^{16,51}

Adsorption Kinetics. The effect of contact time on the U(VI) adsorbed quantity on SBA-15 and grafted counterparts is presented in Figure 5 for pH = 6, corresponding to the optimal pH (see section Optimal Adsorption pH).

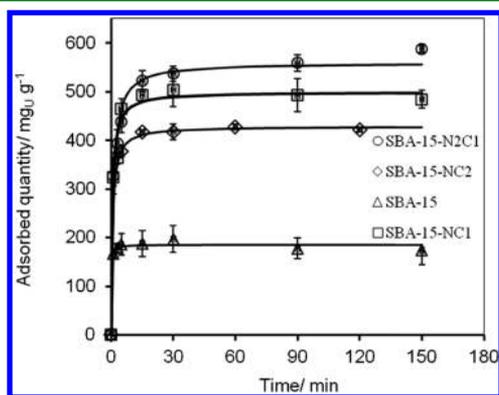


Figure 5. Effect of the contact time on the U(VI) adsorbed quantity over different solids. Conditions: $m_{\text{ads}}/V_{\text{sol}} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, $[U]_{\text{ini}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 6, and $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Data are well-reproduced with a pseudo-second-order model (solid lines).

The kinetic data presented in Figure 5 can be perfectly reproduced using a pseudo-second-order model (solid line). The calculated kinetic parameters are reported in Table S1. Adsorption is observed to proceed very rapidly, with 90% of the total capacity of the solids being reached in the first 15 min of the experiment. Consequently, organic moieties grafting does not induce steric hindrance for uranyl species that are able to diffuse in the mesopores during the adsorption experiment. The highest adsorption capacity is measured for SBA-15-N₂C₁, with a maximum uptake of 588 mg_U·g_{ads}⁻¹. SBA-15-NC₂ and SBA-15-NC₁ present slightly lower adsorption capacities, with a uranium uptake of 480 mg_U·g_{ads}⁻¹ and 410 mg_U·g_{ads}⁻¹, respectively. Finally, SBA-15 presents the lowest adsorption uptake, slightly below 200 mg_U·g_{ads}⁻¹. Consequently, the functionalization has a positive impact on the uranyl species adsorption capacity, although equilibrium rapidly reached, for all of the samples (without or with amine surface functions), after the first 30 min of the adsorption experiments.

Adsorption Isotherms. Uranium adsorption isotherms obtained for the different solids at pH = 6 are presented in Figure 6. The isotherms are obtained by measuring the U(VI) adsorption capacity at different U(VI) initial concentrations

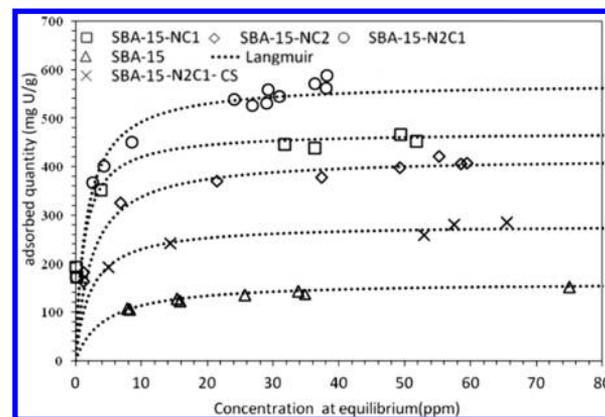


Figure 6. U(VI) adsorption isotherms over SBA-15 and NH₂-containing materials. Conditions: $m_{\text{ads}}/V_{\text{sol}} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, and $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

(20–100 mg L⁻¹) for adsorption times equal to 150 min. All adsorption isotherms exhibit an L-shape according to the Giles classification⁵² (Figure 6). A plateau, indicating adsorbent saturation, is observed for all samples. Then, the adsorption data are fitted following the Langmuir model, which is frequently used to describe adsorption at equilibrium. This model assumes that the sorbate is homogeneously adsorbed onto an energetically homogeneous adsorbent surface following a monolayer adsorption and a constant adsorption site density, and that there is not any interaction between the adsorbates on the adjacent sites. The equation used to fit the experimental data by considering this model is

$$q_e = \frac{q_{\text{max}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

where q_{max} is the maximum adsorbed quantity, C_e represents the aqueous concentration at equilibrium, and K_L is the Langmuir constant. Parameters of the Langmuir formalism interpreting the experimental data and parameters of the Freundlich isotherm reproducing the experimental data are reported in Table S2.

The order of the adsorbed saturation value is as follows: SBA-15-N₂C₁ ($q_{\text{max}} = 573 \text{ mg}_U \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$), SBA-15-NC₁ ($q_{\text{max}} = 471 \text{ mg}_U \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$), SBA-15-NC₂ ($q_{\text{max}} = 420 \text{ mg}_U \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$), SBA-15-N₂C₁-CS ($q_{\text{max}} = 280 \text{ mg}_U \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$), and SBA-15 ($q_{\text{max}} = 162 \text{ mg}_U \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$). Table 2 compares the adsorbed saturation values

Table 2. Comparison of Adsorption Capacities of SBA-15-N₂C₁ with Other Adsorbents from the Literature

samples	pH	Q_{max} (mg g ⁻¹)	m/V (g L ⁻¹)	ref
SBA-15-N ₂ C ₁	6	588	0.1	this work
TBP-SBA-15 ^a	5.5	140	1	53
CDs/SBA-NH ₂ ^b	5	174	0.5	54
SBA-15-NH ₂ ^c	5.6	474	0.4	16
SBAv0.3-P(O)Pr ₂ ^d	5	56	1	24
g-AO@SBA-15 ^e	6	626	0.1	28
SBA-15 (DIMS) ^f	5	268	0.013	18

^aSBA-15 functionalized with tributyl phosphate. ^bAmino-functionalized SBA-15 with introduced carbon dots. ^cSBA-15 functionalized with 3-aminopropyl trimethoxysilane (equivalent of NC₁ in this study). ^dSBA-15 functionalized with alkylphosphine oxides. ^eSBA-15 functionalized with amidoxime. ^fSBA-15 functionalized with dihydroimidazole.

obtained in this study for SBA-15-N₂C₁ with the values obtained in the literature for other materials. In all cases, the optimal pH for adsorption is always between 5 and 6. These data show that SBA-15-N₂C₁ has superior or comparable U(VI) adsorption capacity in comparison with other materials.

For the grafted samples, the maximum adsorption capacity order is coherent with the organic moieties density, which seems to be the adsorption driving force, as observed by the linear correlation existing between the adsorption capacities and -NH₂ surface densities (Figure 7).

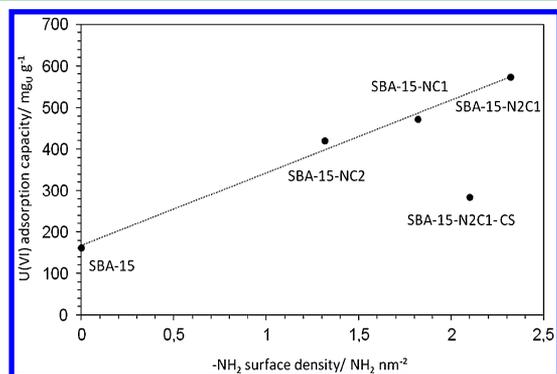


Figure 7. U(VI) adsorption capacities obtained for the different materials, plotted as a function of the surface function densities. Conditions: $m_{\text{ads}}/V_{\text{sol}} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, and $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Without -NH₂, the adsorption capacity is limited, that is, $<200 \text{ mg}_U \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$. The adsorption capacity increases thereafter with the -NH₂ density on the surface. However, a much lower amount of U adsorbed is observed for SBA-15-N₂C₁-CS, despite its significant function-added amount and its textural properties. During the SBA-15 synthesis under acidic conditions, interactions between protonated amines and with both the surfactant and the silicate species were observed,⁵⁵ leading to the incorporation of some organic added functions inside of the silica walls. Such a phenomenon results in their nonavailability for the adsorption process.

Consequently, the linear correlation obtained between the U(VI) adsorption capacity and the surface density of the amino groups suggests that the adsorption seems to be directly linked to the amino group surface coverage. For SBA-15-N₂C₁-CS, although the function density is close to the post grafted samples, it does not follow the linearity as the other grafted samples because of the nonavailability of all of the added functions, some of them being encapsulated inside of the silica walls.

To confirm that the U(VI) adsorption process by the amino-grafted materials is related to the -NH₂ surface density, K_d values were normalized by the function surface density. K_d is a parameter that does not describe the mechanisms of the adsorption process, but it can be used (as by Payne et al.) to discuss some of the solid properties governing the entire U(VI) adsorption.¹⁴ Figure 8a shows the different K_d values experimentally obtained as a function of U(VI) initial concentration. As expected, the K_d values decrease as the initial concentrations increase. Furthermore, the removal efficiency order also varies in the same way as the organic function densities. However, the K_d values differ for the same U(VI) initial concentration between different investigated materials and do not converge as the initial concentration increases.

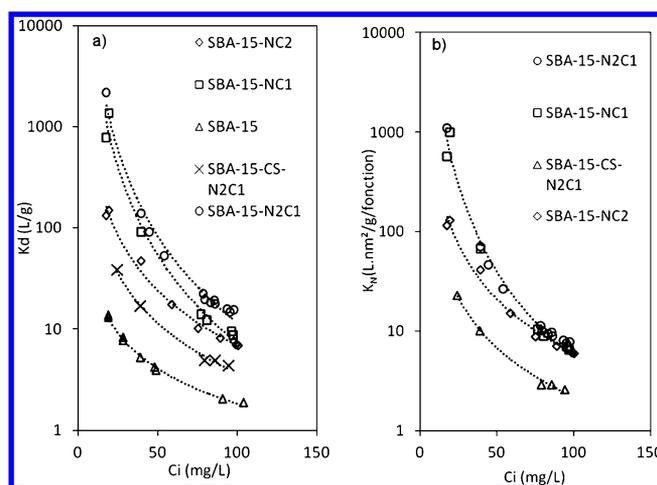


Figure 8. (a) K_d as a function of the initial concentration (C_i) for the different adsorbents. (b) K_N as a function of the initial concentration (C_i) for the different adsorbents. Conditions: $m_{\text{ads}}/V_{\text{sol}} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, and $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Then, the measured function surface density was used as a normalizing factor for the K_d values by using eq 3. K_N values converge when the initial U(VI) concentration exceeds 40 ppm for the three postgrafted amines (Figure 8b). This confirms that the function surface density is the key parameter controlling the U(VI) adsorption capacity, and finally, that the type of the grafting precursor (one or two carbons) and proximity of -NH₂ surface groups (on a same surface site or on two separated sites) are not limiting parameters in the range studied here. For SBA-15-N₂C₁-CS, although the function density is close to that of the post grafted samples, it does not converge with them because of the nonavailability of all of the added functions.

Adsorption Mechanism from Macroscopic Data. As demonstrated in the previous section, -NH₂ function surface density is one of the important parameters that allows us to interpret the U(VI) adsorption site density (see Figure 8b). To go deeper into the adsorption mechanisms, aqueous speciation and electroforetic measurements are discussed. Results relative to aqueous speciation are reported in Figure 9. For the sake of clarity, only species present at proportions higher than 10% are plotted. Figure 9a shows that the main species present, at a U(VI) concentration of 100 mg L^{-1} in ultrapure water, are UO_2^{2+} for pH < 4. For pH fixed between 5 and 7 (slightly acidic to neutral solution), U(VI) species are exclusively cationic, with the formation of multinuclear hydroxyl complexes ($[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ and $[(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7]^+$) becoming the major species with a pH increase. This condition (initial concentration of 100 mg L^{-1}) is representative of the conditions adopted for the adsorption experiments and represents highly loaded U(VI) water.

During adsorption, U(VI) concentration decreases, and because of the significant constraints in the uranium residual concentration, speciation is also calculated under a significantly lower U(VI) content in ultrapure water (Figure 9b, U(VI) concentration of 0.5 mg L^{-1}). Difference in the U(VI) species speciation is observed between high concentration and low concentration conditions according to the existence of polynuclear species. Indeed, UO_2^{2+} is always exclusively present at pH < 4, and a pH increase results in the formation of cationic UO_2OH^+ (up to pH ≈ 6) and thereafter of $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$

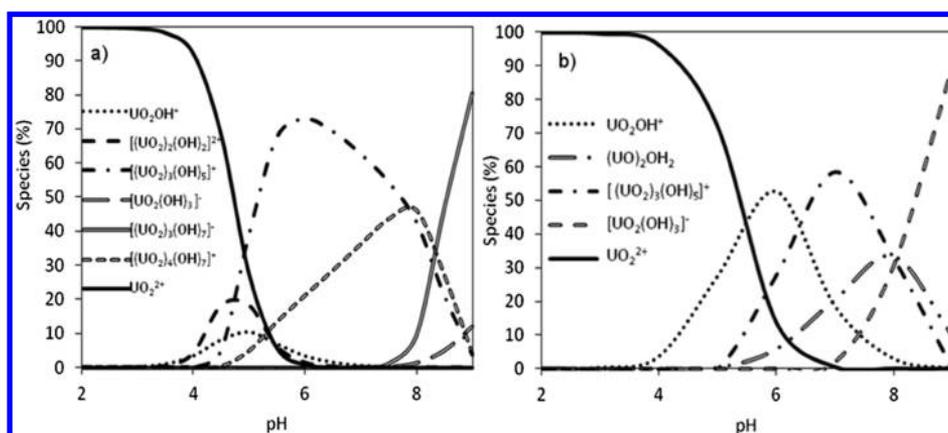


Figure 9. U(VI) species distribution in solution as a function of pH (from 3 to 9) at different U(VI) concentrations and a fixed temperature ($T = 20$ °C): (a) concentration of 100 mg L^{-1} and (b) concentration of 0.5 mg L^{-1} .

(up to $\text{pH} \approx 7$). However, the formation of nonionic $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ species is observed for $\text{pH} = 5$, with the proportion progressively increasing at higher pH. Since $\text{pH} = 6.8$, the formation of anionic $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ is also observed with the proportion rapidly increasing, reaching comparable values than those calculated for $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3]^+$ and $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ species at $\text{pH} = 8$.

IS for the different U(VI) phases susceptible to precipitate are also calculated at $\text{pH} = 6$, the pH for which U(VI) adsorption is maximum either for silica or for amine-containing materials. Table 3 reports the IS values calculated for the different phases contained in the thermodynamic database used for the calculations.³⁸

Table 3. IS for U(VI) Bearing Solids at $\text{pH} = 6$

	(IS)	
	$[\text{U(VI)}] = 100 \text{ mg}_U \text{ L}^{-1}$	$[\text{U(VI)}] = 0.5 \text{ mg}_U \text{ L}^{-1}$
$\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$	0.88	0.08
$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{cr})}$	1	0.20

Calculations show that only one phase, $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{cr})}$, could precipitate, considering 100 mg L^{-1} as the initial U(VI) aqueous concentration. However, for an aqueous sample (i.e., containing no solid phase) at 100 mg L^{-1} and $\text{pH} = 6$, experimental measurements show that the aqueous uranium concentration remains at 100 mg L^{-1} during the entire duration of the adsorption test (2 h 30 min) without a visible decrease, suggesting that no precipitation occurs during the adsorption experiments.

To explain the dependence of adsorption capacity on pH (see Figure 4), the electrophoretic mobilities of the solids are measured as a function of the solution pH (Figure 10). The SBA-15 sample exhibits an isoelectric point at a pH value located between 3 and 4, in accordance with the values reported for mesostructured silica.⁵⁶ With the pH increasing above 3.5, the silica surface becomes negatively charged due to $\text{Si}-\text{O}^-$ formation issued from silanol deprotonation. Regarding $-\text{NH}_2$ containing materials, the surface remains positive at a comparable pH value, showing the predominance of the protonated amine form on the material surface under acidic conditions, in accordance with the aminopropyl $\text{p}K_a$ value of 9.8.⁴⁰ Material surface neutrality is observed at $\text{pH} \approx 6$ for amine-containing solids. For SBA-15- N_2C_1 , the electrophoretic mobility does not significantly move up to $\text{pH} = 7$ (value

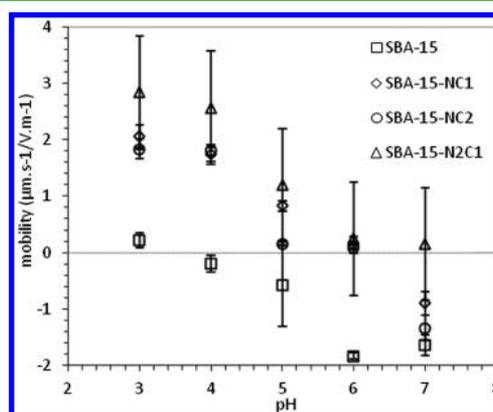


Figure 10. Electrophoretic mobility of SBA-15 and grafted samples as a function of pH. Conditions: $m_{\text{ads}}/V_{\text{sol}} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, ultrapure water, and pH adjusted by the addition of $(\text{NaOH})_{\text{aq}}$ or $(\text{HNO}_3)_{\text{aq}}$.

remains slightly above 0), whereas it falls down to negative values for SBA-15- NC_1 and SBA-15- NC_2 . A further decrease in the electrophoretic mobility value can be ascribed to the remaining silanol groups that become negatively charged when the pH increases and to the presence of zwitterionic ammonium propyl-silanoate species over SBA-15- NC_1 and SBA-15- NC_2 . A delay in changes in the surface global charge observed over SBA-15- N_2C_1 could originate from the higher surface density in the protonated amine form in this last material.

At $\text{pH} = 6$, the adsorption of uranyl aqueous species for SBA-15 proceeds via its silanol site, which is under its negative form (silanoate). On the other hand, for the grafted samples, the adsorption process at $\text{pH} = 6$ occurs where the particle global surface is approximately neutral or slightly positive (Figure 10). Moreover, the amount of aqueous uranyl adsorbed onto the materials is much higher on the grafted samples, proving that the electrostatic interaction is not the main mechanism occurring during the uranyl adsorption process.

A simple nonelectrostatic model based on the aqueous speciation of uranium and the grafted surface site density is then developed with the PHREEQC software to get a better understanding of the adsorption mechanism. Modeling is performed at $\text{pH} = 6$ by considering the equilibrium between the solid and aqueous phases having aqueous U(VI) concentrations ranging from 20 to 100 mg L^{-1} , corresponding to the values measured experimentally. Modeling was initially

performed (i) by fixing the protonation/deprotonation constant of functional groups ($pK_a = 9.8$) to values determined in the literature^{40,57} and (ii) by determining the complexation constant between the main species of aqueous U(VI) (i.e., $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$) and the functional groups. While a same value for the protonation/deprotonation constant was used for all grafted materials, different stoichiometries between the aqueous species and the functional groups (i.e., 1:1 and 1:2) were tested. With these assumptions on the mechanisms, it was impossible to correctly interpret the experimental data. By adjusting the value of the protonation/deprotonation constant of functional groups, the same conclusion is reached. This confirms that the mechanism occurring is much more complex than the adsorption of a unique aqueous species (i.e., $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$), with a simple stoichiometry (1:1; 1:2), on one type of adsorption group. Considering such a conclusion, an estimation of the number of U(VI) complexes adsorbed by the number of grafted functions (U/f) has been calculated from the experimental data. These values, reported in Table 4, confirm the complex stoichiometry between the functional groups on solid and aqueous U(VI) species.

Table 4. Calculated Number of U(VI) Complex Adsorbed at Equilibrium per Grafted Functions

samples	NH ₂ content (mmol g ⁻¹)	U _{eq} sorbed (mg _U g ⁻¹)	U/f ^a
SBA-15		162	
SBA-15-NC ₁	0.98	480	2.1
SBA-15-NC ₂	0.76	410	2.3
SBA-15-N ₂ C ₁	1.03	588	2.4

^aRatio of adsorbed U(VI) complex over the number of grafted functions calculated using the following equation

$$U/f = \frac{U_{\text{sorbed at equilibrium}} (\text{mol g}^{-1})}{\text{NH}_2 \text{ content} (\text{mol g}^{-1})}$$

Spectroscopy and Microscopic Investigations for Detailed Mechanisms. Spectroscopy Investigation. To have more details about the mechanisms that occur during the interaction between the sorbent and U(VI) aqueous species, in situ ATR-infrared (IR) spectroscopy is performed using the SBA-15-N₂C₁ samples in contact with a solution at pH = 6 and at different U(VI) concentrations: 0, 2.38, 11.9, and 95.2 mg L⁻¹ (CO₂-free atmosphere). These aqueous concentrations and pH values are selected so as to be in accordance with the conditions used for adsorption experiments (see Adsorption Properties). The recorded spectra, reported in Figure 11, are obtained by subtracting the spectrum recorded for the different aqueous U(VI) concentrations tested from the spectrum recorded for the blank sample ($[U]_{\text{ini}} = 0$ mg L⁻¹).

All samples containing U(VI) species exhibit absorption bands at comparable frequencies, positioned at ≈ 1524 , 1340, 984, and 909 cm⁻¹. The intensities of these bands increase on increasing the U(VI) concentration in the solution. The band located at ≈ 1524 cm⁻¹ is attributed to uranyl hydroxo species.⁵⁸ The intense absorption band at ≈ 1340 cm⁻¹ can be assigned to nitrate stretching modes, which also increases in intensity with the U(VI) concentration because of the uranyl nitrate solution used.⁵⁹ The band located at 984 cm⁻¹ is attributed to perturbed surface modes due to the modifications of the material surface in relation to the adsorption process.⁶⁰ Finally, the band located at around 909 cm⁻¹, with the shoulder located at 935 cm⁻¹, can be assigned to the asymmetric stretching of the uranyl species

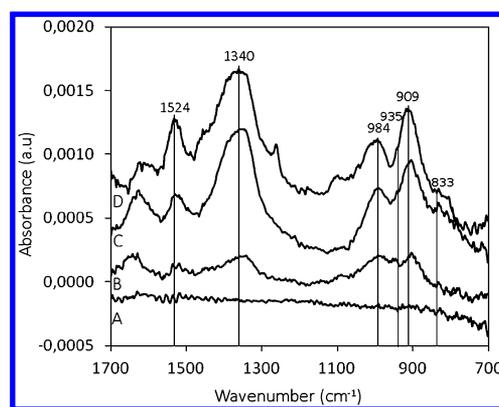


Figure 11. ATR FT-IR spectra of SBA-15-N₂C₁ in contact with U(VI) solutions. Conditions: CO₂-free atmosphere, pH = 6, and room temperature (RT). U(VI) concentrations: (A) 0, (B) 2.38, (C) 11.9, and (D) 95.2 mg L⁻¹.

adsorbed onto the surface of SBA-15-N₂C₁.³⁸ For this last signal, a small shift from 909 to 895 cm⁻¹ is observed by decreasing the aqueous U(VI) concentration from 95.2 to 2.38 mg L⁻¹. In addition, a shoulder positioned at 833 cm⁻¹ is also clearly visible for high-concentration experiments. The band wavenumber shift and the additional shoulder observed certainly result from the adsorption of different aqueous uranyl species. The results obtained from aqueous speciation calculations (see Figure 9) indicate that the main species in solution in these conditions (pH = 6) is either $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ and $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ or mainly $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, depending on the total remaining aqueous uranium concentration.

$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ and $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ aqueous species are characterized by bands at 923 cm⁻¹ and 936 cm⁻¹, respectively.^{61,62} These bands are not present in the spectra of the solid samples on which U(VI) is adsorbed. However, the adsorption of these species cannot be excluded because their adsorption on mineral surfaces induces a slight shift toward lower wavenumbers,⁶³ as that observed at 909 cm⁻¹, resulting from a weakening of the U=O chemical bond because of the formation of the inner-sphere complex with the adsorbent surface. Moreover, the band observed at 909 cm⁻¹ could also be due to the presence of the $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ aqueous species, which shows comparable IR spectral absorption⁶² and is present at a very low concentration in our system, as shown by aqueous speciation calculations. If $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ is adsorbed on the material surface, it should be via an external-sphere complex because no red shift is observed. IR frequencies of the solid phases that could precipitate as $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ are observed at 950 and 970 cm⁻¹ in the literature;^{63,64} these bands are not detected in the spectra recorded, confirming the absence of these phases, as previously mentioned from the IS calculation. At that point, a clear assignment of the band at 909 cm⁻¹ toward a precise uranyl species cannot still be given by considering such results. Then, to complete these results, Raman spectroscopy is performed onto SBA-15-N₂C₁ samples and dried at 90 °C, before and after uranyl species adsorption (Figure 12).

For SBA-15-N₂C₁ (spectrum A), bands are featured at ≈ 490 , 800, and 980 cm⁻¹. They correspond to the four threefold siloxane rings, siloxane bridges, and remaining surface silanol groups, respectively.⁶⁵ The bands observed in the 1300–1500 cm⁻¹ region originate from the CH₂ group deformations, whereas the bands at 2970, 2895, and 2930 cm⁻¹ are assigned

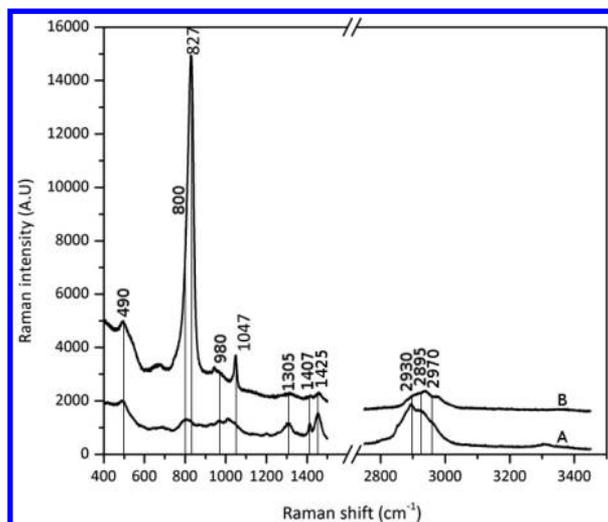


Figure 12. Raman spectra of SBA-15- N_2C_1 material (A) before and (B) after adsorption ($\lambda = 632$ nm, $P = 6$ mW). Conditions of adsorption: CO_2 -free atmosphere, pH = 6, and RT. U(VI) concentration = 100 mg L^{-1} .

to the CH stretching vibrations of alkyl groups.⁶⁶ For the sample with the U(VI) adsorption (spectrum B), two emerging bands located at 827 and 1047 cm^{-1} are clearly visible. The signal at 1047 cm^{-1} is assigned to the nitrate-stretching modes, whereas the Raman shift at 827 cm^{-1} corresponds to $U=O$ asymmetric stretching of the uranyl species when adsorbed onto the surface of materials.⁶⁷ Data from the literature show that the presence of $(UO_2)_3(OH)_5^+$ and $UO_2(OH)^+$ aqueous species induces bands located at 835 and 848 cm^{-1} on Raman spectra, respectively.^{61,62} Then, the band observed at 827 cm^{-1} could originate from the contribution of these species adsorbed as inner-sphere complexes on the material surface. These results and those from ATR FT-IR (Figure 11) reveal the complexity of the nature of the U(VI) aqueous species adsorbed on the surfaces of grafted materials. However, the wavenumber shifts as compared with the signatures of aqueous species, evidenced by using both spectroscopic techniques (in situ ATR FT-IR and Raman for dried samples) suggest that the interaction between U(VI) aqueous species and the adsorbent surface is not purely electrostatic, and that inner sphere interactions probably occur.⁶⁸

Localization of Adsorbed U(VI). Figure 13 presents the TEM images obtained over SBA-15- N_2C_1 after the adsorption step performed with 10 mg of sorbent and 100 mL of solution

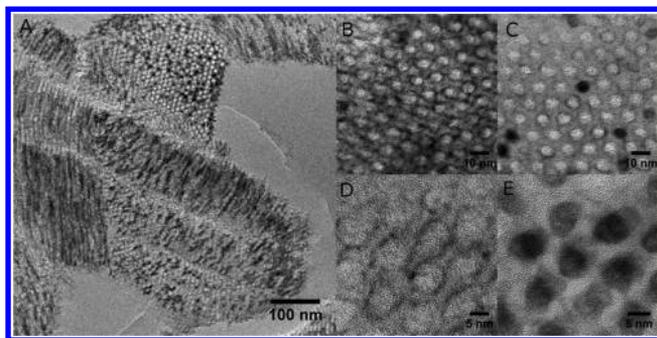


Figure 13. TEM images of U(VI) adsorbed on SBA-15- N_2C_1 . Conditions: $m_{ads}/V_{sol} = 0.1$ g L^{-1} , pH = 6, and $T = 20$ °C. (A) Low magnification. (B–E) High magnification.

with $[U]_{ini} = 100$ mg L^{-1} . At low and high magnifications, an ordered arrangement of mesopores (6 nm < pore size < 7 nm) is observed for the silica phase (Figure 13A–D), and images show that the support porosity is not significantly affected due to the adsorption step. U(VI) species are easily detected in the sample because of significant contrast between low-density silica and higher density uranium phase. TEM images show that uranium is exclusively located in the silica support pore network, and EDXS analysis show that uranium is differently concentrated inside of the different adsorbent pores. Under the test conditions, the resultant uranium capacity is around 550 mg g^{-1} . In Figure 13A–C, the black area represents high uranium concentration, and the image shows clearly that mesopores are not fully filled. When detected, uranium is found in a crystallized form, as shown by the evidence of reticular plans clearly visible in Figure 13E. In other areas, uranium loading is lower and forms a ≈ 1 nm width coating, constituting noncrystallized uranium on the surface of the channels (Figure 13c). The coating uniformly covers the mesopore walls (Figure 13D), suggesting that uranyl species interacts with the grafted organic moieties, resulting in a homogeneous surface coverage during the adsorption step.

The crystallization of the uranium inside of the channels can have multiple origins. First, precipitation could happen during the drying-under-vacuum step used for TEM preparations. This could be due to the high concentration gradient inside of the mesopores, inducing a change in the U(VI) speciation and then a precipitation of the uranyl species in these confined environments. Thus, the adsorption of U(VI) can happen in two main steps: U(VI) is adsorbed inside of the pores (on interaction with grafted organic moieties); then, when the concentration of the adsorbed U(VI) reaches a certain threshold, precipitation occurs inside of the pore network. Furthermore, a recent study has suggested that the difference in pH between the inner pore system and the aqueous solution could result from U(VI) adsorption inside of the mesopores.⁶⁹ Then, both gradients of U(VI) aqueous concentrations and pH between the inner and outer pore systems could be at the origin of the precipitation evidenced in the TEM images. Further investigations will help us to better understand the mechanisms occurring inside of the mesopores.

In both cases, TEM observation reveals the localization of the uranyl species interacting with organic moieties and the precipitated phase in close proximity to these adsorption sites.

XRD was also performed to identify the crystallized uranium phase. However, no signal is observed probably due to the very small size of the crystal domains formed. As far as Raman results are concerned (see Figure 12), the precipitation of $UO_2(OH)_2$ aqueous species cannot be excluded. At high magnification in TEM analysis, where uranium is highly concentrated and where reticular planes are clearly visible (Figure 13e), the measured reticular distance is around 3.14 Å. This distance does not correspond to the (hkl) distance of a unique U-phase, as α - $UO_2(OH)_2$ (JCPDS file no. 010721084) or β - $UO_2(OH)_2$ (JCPDS file no. 010721468), or γ - $UO_2(OH)_2$ (JCPDS file no. 980002845). Then, although identification of the formed phase is difficult, localization of the adsorbed U(VI) is clearly evidenced exclusively inside of the mesopores, with a very heterogeneous distribution in the pore zones of the support.

SBA-15- N_2C_1 Adsorbent Reusability. Reusability of the SBA-15- N_2C_1 adsorbent is evaluated over four adsorption–desorption cycles. Whereas the adsorption step is performed as

applied previously, U(VI) adsorbed phase desorption is performed through a pH variation.

Figure 14 presents the results of the evolution of the U(VI) adsorption capacity of SBA-15-N₂C₁ obtained during four

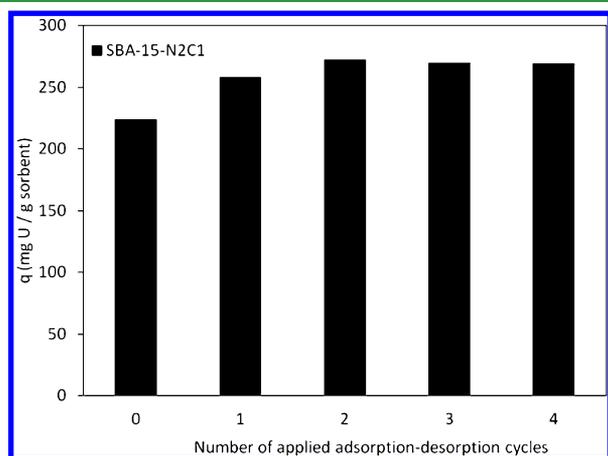


Figure 14. U(VI) adsorption capacity of SBA-15-N₂C₁ at pH = 6 as a function of the number of adsorption–desorption cycles. Each cycle consists of an adsorption step at pH = 6 and a desorption step at pH = 3 (see text for details).

successive cycles of adsorption (pH = 6) and desorption (pH = 3). During the first adsorption step, a U(VI) adsorption capacity of around 220 mg g⁻¹ is obtained. Then, the adsorption capacity increases up to 260 mg g⁻¹ during the second cycle and remains almost constant after the other cycles. These results clearly demonstrate that, under the cycling conditions applied, SBA-15-N₂C₁ presents an excellent adsorption capacity stability. This is, however, not a surprising result because such a comportment could be predicted by

- the observed stability of the support texture (as checked by material post-adsorption characterization),
- the properties of the adsorption sites and the –NH₂ surface functions that are known to be stable under acidic conditions,⁴⁰ and
- the high solubility of U(VI) in acidic solutions.

This simple experiment evidenced that the adsorbed U(VI) can be easily recovered by flushing the used adsorbent under a slightly acidic solution, with the possibility to reuse it for further experiments without any significant loss in the adsorption capacity.

CONCLUSIONS

In this study, amine-functionalized ordered SBA-15 silica is proposed as an efficient and stable adsorbent to eliminate the dissolved uranium from water. –NH₂ incorporation in ordered SBA-15 silica is performed using two approaches. The first one is the postgrafting of organosilane precursors by reaction, under anhydrous conditions, with surface silanol of presynthesized ordered SBA-15 silica. The second approach consists of the incorporation of –NH₂-containing precursor during synthesis. Amine-containing solids present higher adsorption capacities than does amine-free SBA-15. Whereas ~200 mg_U g⁻¹ is obtained for SBA-15 under optimal conditions, ~400–600 mg_U g⁻¹ is obtained for amine-containing adsorbents with capacities depending linearly on the amine content in the materials (except for the co-condensed material that presents a slightly lower adsorption capacity). The adsorption capacity is,

however, strongly dependent on the pH of the solution because it affects (i) the adsorbent surface charge and (ii) aqueous U(VI) speciation. Spectroscopic characterization of the adsorbed U(VI) evidences strong interactions between the U(VI) species and the adsorbent surface ligands, which are probably responsible for the high adsorption capacities. These adsorbed uranium species are observed to be exclusively located in the silica support mesopores. Uranyl species coat the mesopores surface, as a thin layer, or crystallize in full-filling mesopore particles. The uranium uptake mechanism over amine-modified SBA-15 suggests a first adsorption step, which could be followed by the precipitation of the bulk phase when the U concentration in the mesopores increases. Finally, this study demonstrated the easy recovery of the adsorbed uranium species under a pH change and the high stability of the recovered adsorbent. Thus, amino-grafted SBA-15 appears to be a promising adsorbent for uranium adsorption in a large concentration range.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.6b16158.

Kinetic parameters and both Langmuir and Freundlich parameters interpreting U(VI) adsorption onto SBA-15 and its grafted counterparts (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: isabelle.gener@univ-poitiers.fr.

ORCID

Isabelle Batonneau-Gener: 0000-0002-2144-719X

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The results presented are part of the PhD thesis of J.H. at the University of Poitiers granted by the Poitou-Charentes region. Additional financial support from the collaboration between IC2MP and the Research and Development Department of AREVA Mines is greatly acknowledged.

REFERENCES

- Aly, M. M.; Hamza, M. F. A Review: Studies on Uranium Removal Using Different Techniques. Overview. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2013**, *34*, 182–213.
- Huxstep, M. R.; Sorg, T. J. *Reverse Osmosis Treatment to Remove Inorganic Contaminants from Drinking Water*; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, EPA/600/2-87/109, 1988.
- Raff, O.; Wilken, R.-D. Removal of Dissolved Uranium by Nanofiltration. *Desalination* **1999**, *122*, 147–150.
- Aydin, F. A.; Soylak, M. Solid Phase Extraction and Preconcentration of Uranium(VI) and Thorium(IV) on Duolite XAD761 Prior to Their Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination. *Talanta* **2007**, *72*, 187–192.
- Ghasemi, M.; Keshtkar, A. R.; Dabbagh, R.; Safdari, S. J. Biosorption of Uranium(VI) from Aqueous Solutions by Capretreated *Cystoseira Indica* Alga: Breakthrough Curves Studies and Modeling. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189*, 141–149.

- (6) Tonghuan, L.; Xiaojiang, D.; Guojian, D.; Wangsuo, W.; Ying, Y.; Hongxia, Z. Adsorption of UO_2^{2+} on Poly(N,N-diethylacrylamide-co-acrylic acid): Effects of pH, Ionic Strength, Initial Uranyl Concentration, and Temperature. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2013**, *298*, 571–580.
- (7) Akkaya, R.; Ulusoy, U. Adsorptive Features of Chitosan Entrapped in Polyacrylamide Hydrogel for Pb^{2+} , UO_2^{2+} , and Th^{4+} . *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 380–388.
- (8) Misaelides, P.; Godelitsas, A.; Filippidis, A.; Charistos, D.; Anousis, I. Thorium and Uranium Uptake by Natural Zeolitic Materials. *Sci. Total Environ.* **1995**, *173*, 237–246.
- (9) Sylwester, E. R.; Hudson, E. A.; Allen, P. G. The Structure of Uranium (VI) Sorption Complexes on Silica, Alumina, and Montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 2431–2438.
- (10) Wang, G.; Wang, X.; Chai, X.; Liu, J.; Deng, N. Adsorption of Uranium (VI) from Aqueous Solution on Calcined and Acid-Activated Kaolin. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *47*, 448–451.
- (11) Singh, A.; Catalano, J. G.; Ulrich, K.-U.; Giammar, D. E. Molecular-Scale Structure of Uranium(VI) Immobilized with Goethite and Phosphate. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6594–6603.
- (12) Li, D.; Kaplan, D. I. Sorption Coefficients and Molecular Mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe (Hydr)Oxides: A review. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *243*, 1–18.
- (13) Arai, Y.; McBeath, M.; Bargar, J. R.; Joye, J.; Davis, J. A. Uranyl Adsorption and Surface Speciation at the Imogolite–Water Interface: Self-Consistent Spectroscopic and Surface Complexation Models. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 2492–2509.
- (14) Payne, T. E.; Brendler, V.; Comarmond, M. J.; Nebelung, C. Assessment of Surface Area Normalisation for Interpreting Distribution Coefficients (Kd) for Uranium Sorption. *J. Environ. Radioact.* **2011**, *102*, 888–895.
- (15) Krestou, A.; Xenidis, A.; Pnias, D. Mechanism of Aqueous Uranium (VI) Uptake by Natural Zeolitic Tuff. *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 1363–1370.
- (16) Liu, Y.; Yuan, L.; Yuan, Y.; Lan, J.; Li, Z.; Feng, Y.; Zhao, Y.; Chai, Z.; Shi, W. A High Efficient Sorption of U(VI) from Aqueous Solution using Amino-Functionalized SBA-15. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *292*, 803–810.
- (17) Vidya, K.; Gupta, N. M.; Selvam, P. Influence of pH on the Sorption Behaviour of Uranyl Ions in Mesoporous MCM-41 and MCM-48 Molecular Sieves. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 2035–2048.
- (18) Yuan, L.-Y.; Liu, Y.-L.; Shi, W.-Q.; Li, Z.-j.; Lan, J.-H.; Feng, Y.-X.; Zhao, Y.-L.; Yuan, Y.-L.; Chai, Z.-F. A Novel Mesoporous Material for Uranium Extraction, Dihydroimidazole Functionalized SBA-15. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17019–17026.
- (19) Wang, X.; Zhu, G.; Guo, F. Removal of Uranium (VI) Ions from Aqueous Solution by SBA-15. *Ann. Nucl. Energy* **2013**, *56*, 151–157.
- (20) Lebed, P. J.; Savoie, J.-D.; Florek, J.; Bilodeau, F.; Larivière, D.; Kleitz, F. Large Pore Mesostructured Organosilica-Phosphonate Hybrids as Highly Efficient and Regenerable Sorbents for Uranium Sequestration. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4166–4176.
- (21) Yakout, S. M. Effect of Porosity and Surface Chemistry on the Adsorption-Desorption of Uranium(VI) from Aqueous Solution and Groundwater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *308*, 555–565.
- (22) Walcarius, A.; Mercier, L. Mesoporous Organosilica Adsorbents: Nanoengineered Materials for Removal of Organic and Inorganic Pollutants. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4478–4511.
- (23) Wang, Y.-L.; Zhu, L.; Guo, B.-L.; Chen, S.-W.; Wu, W.-S. Mesoporous Silica SBA-15 Functionalized with Phosphonate Derivatives for Uranium Uptake. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 3853–3861.
- (24) Zhang, W.; Ye, G.; Chen, J. New Insights into the Uranium Adsorption Behavior of Mesoporous SBA-15 Silicas Decorated with Alkylphosphine Oxide Ligands. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1210–1217.
- (25) Ji, G.; Zhu, G.; Wang, X.; Wei, Y.; Yuan, J.; Gao, C. Preparation of Amidoxime Functionalized SBA-15 with Platelet Shape and Adsorption Property of U(VI). *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *174*, 455–465.
- (26) Zhao, Y.; Wang, X.; Li, J.; Wang, X. Amidoxime functionalization of mesoporous silica and its high removal of U(VI). *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5376–5384.
- (27) Zhao, Y.; Li, J.; Zhang, S.; Wang, X. Amidoxime-functionalized magnetic mesoporous silica for selective sorption of U(VI). *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32710–32717.
- (28) Dolatyari, L.; Yaftian, M. R.; Rostamnia, S. Removal of Uranium(VI) Ions from Aqueous Solutions using Schiff Base Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica Materials. *J. Environ. Manage.* **2016**, *169*, 8–17.
- (29) Donia, A. M.; Atia, A. A.; Moussa, E. M. M.; El-Sherif, A. M.; Abd El-Magied, M. O. Removal of Uranium(VI) from Aqueous Solutions using Glycidyl Methacrylate Chelating Resins. *Hydrometallurgy* **2009**, *95*, 183–189.
- (30) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- (31) Shiraishi, Y.; Nishimura, G.; Hirai, T.; Komasa, I. Separation of Transition Metals Using Inorganic Adsorbents Modified with Chelating Ligands. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5065–5070.
- (32) Wang, X.; Lin, K. S. K.; Chan, J. C. C.; Cheng, S. Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1763–1769.
- (33) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. *Langmuir* **1997**, *13*, 6267–6273.
- (34) Ezzeddine, Z.; Batonneau-Gener, I.; Pouilloux, Y.; Hamad, H.; Saad, Z.; Kazpard, V. Divalent Heavy Metals Adsorption onto Different Types of EDTA-Modified Mesoporous Materials: Effectiveness and Complexation Rate. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *212*, 125–136.
- (35) Lefevre, G.; Kneppers, J.; Fédoroff, M. Sorption of Uranyl Ions on Titanium Oxide Studied by ATR-IR Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *327*, 15–20.
- (36) Peak, D.; Ford, R. G.; Sparks, D. L. An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *218*, 289–299.
- (37) Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. J. *User's Guide to PHREEQC (version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999.report
- (38) JAEA. The JNC-TDB, web-based thermodynamic data base, 2014. <http://migrationdb.jaea.go.jp/english.html> (accessed Feb 2015).
- (39) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- (40) Walcarius, A.; Etienne, M.; Lebeau, B. Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 2. Ordered Mesoporous Silicas Grafted with Amine or Thiol Groups. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2161–2173.
- (41) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- (42) Bonne, M.; Pronier, S.; Batonneau, Y.; Can, F.; Courtois, X.; Royer, S.; Marecot, P.; Duprez, D. Surface Properties and Thermal Stability of SiO₂-Crystalline TiO₂ Nano-Composites. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9205–9214.
- (43) Sanz, R.; Calleja, G.; Arencibia, A.; Sanz-Pérez, E. S. Amino Functionalized Mesostructured SBA-15 Silica for CO₂ Capture: Exploring the Relation between the Adsorption Capacity and the Distribution of Amino Groups by TEM. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 309–317.

- (44) Tanev, P. T.; Vlaev, L. T. An Attempt at a More Precise Evaluation of the Approach to Mesopore Size Distribution Calculations Depending on the Degree of Pore Blocking. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *160*, 110–116.
- (45) Shen, S. C.; Kawi, S. Understanding of the Effect of Al Substitution on the Hydrothermal Stability of MCM-41. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8870–8876.
- (46) Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; John Wiley and Sons: Chichester, 2001.
- (47) Etienne, M.; Walcarius, A. Analytical Investigation of the Chemical Reactivity and Stability of Aminopropyl-Grafted Silica in Aqueous Medium. *Talanta* **2003**, *59*, 1173–1188.
- (48) Brunel, D.; Blanc, A. C.; Garrone, E.; Onida, B.; Rocchia, M.; Nagy, J. B.; Macquarrie, D. J. Spectroscopic Studies on Aminopropyl-Containing Micelle Templated Silicas. Comparison of Grafted and Co-condensation Routes. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Aiello, R., Giordano, G., Testa, F., Eds.; Elsevier, 2002; Vol. 142, pp 1395–1402.
- (49) Iliade, P.; Mileto, I.; Coluccia, S.; Berlier, G. Functionalization of Mesoporous MCM-41 with Aminopropyl Groups by Co-condensation and Grafting: a Physico-chemical Characterization. *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38*, 785–794.
- (50) Murthy, R. S. S.; Leyden, D. E. Quantitative Determination of (3-Aminopropyl)triethoxysilane on Silica Gel Surface Using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1228–1233.
- (51) Sert, Ş.; Eral, M. Uranium Adsorption Studies on Aminopropyl Modified Mesoporous Sorbent (NH₂-MCM-41) using Statistical Design Method. *J. Nucl. Mater.* **2010**, *406*, 285–292.
- (52) Giles, C. H.; Smith, D.; Huiston, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *47*, 755–765.
- (53) Xue, G.; Yurun, F.; Li, M.; Dezhi, G.; Jie, J.; Jincheng, Y.; Haibin, S.; Hongyu, G.; Yujun, Z. Phosphoryl Functionalized Mesoporous Silica for Uranium Adsorption. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *402*, 53–60.
- (54) Wang, Z.; Xu, C.; Lu, Y.; Wu, F.; Ye, G.; Wei, G.; Sun, T.; Chen, J. Visualization of Adsorption: Luminescent Mesoporous Silica-Carbon Dots Composite for Rapid and Selective Removal of U(VI) and in Situ Monitoring the Adsorption Behavior. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7392–7398.
- (55) Chong, A. S. M.; Zhao, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12650–12657.
- (56) Štamberg, K.; Venkatesan, K. A.; Rao, P. R. V. Surface Complexation Modeling of Uranyl Ion Sorption on Mesoporous Silica. *Colloids Surf., A* **2003**, *221*, 149–162.
- (57) Musso, G. E.; Bottinelli, E.; Celi, L.; Magnacca, G.; Berlier, G. Influence of Surface Functionalization on the Hydrophilic Character of Mesoporous Silica Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13882–13894.
- (58) Müller, K.; Brendler, V.; Foerstendorf, H. Aqueous Uranium (VI) Hydrolysis Species Characterized by Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10127–10134.
- (59) Wijnja, H.; Schulthess, C. P. ATR-FTIR and DRIFT Spectroscopy of Carbonate Species at the Aged γ -Al₂O₃/water Interface. *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *55*, 861–872.
- (60) Richter, C.; Müller, K.; Drobot, B.; Steudtner, R.; Großmann, K.; Stockmann, M.; Brendler, V. Macroscopic and Spectroscopic Characterization of Uranium (VI) Sorption onto Orthoclase and Muscovite and the Influence of Competing Ca²⁺. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2016**, *189*, 143–157.
- (61) Quilès, F.; Burneau, A. Infrared and Raman Spectra of Uranyl(VI) Oxo-hydroxo Complexes in Acid Aqueous Solutions: A Chemometric Study. *Vib. Spectrosc.* **2000**, *23*, 231–241.
- (62) Nguyen-Trung, C.; Palmer, D. A.; Begun, G. M.; Peiffert, C.; Mesmer, R. E. Aqueous Uranyl Complexes I. Raman Spectroscopic Study of the Hydrolysis of Uranyl(VI) in Solutions of Trifluoromethanesulfonic Acid and/or Tetramethylammonium Hydroxide at 25 °C and 0.1 MPa. *J. Solution Chem.* **2000**, *29*, 101–129.
- (63) Deane, A. M. The Infra-red Spectra and Structures of some Hydrated Uranium Trioxides and Ammonium Diuranates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *21*, 238–252.
- (64) Hoekstra, H. R.; Siegel, S. The Uranium Trioxide-water System. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 761–779.
- (65) Das, N.; Eckert, H.; Hu, H.; Wachs, I. E.; Walzer, J. F.; Feher, F. J. Bonding States of Surface Vanadium(V) Oxide Phases on Silica: Structural Characterization by Vanadium-51 NMR and Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8240–8243.
- (66) Shimizu, I.; Okabayashi, H.; Taga, K.; Yoshino, A.; Nishio, E.; O'Connor, C. J. Raman Scattering Study of the Interaction of 3-Aminopropyltriethoxy Silane on Silica Gel. Time-Dependent Conformational Change of Aminopropylsilyl Segments. *Vib. Spectrosc.* **1997**, *14*, 125–132.
- (67) Brooker, M. H.; Huang, C.-B.; Sylwestrowicz, J. Raman Spectroscopic Studies of Aqueous Uranyl Nitrate and Perchlorate Systems. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1431–1440.
- (68) Lefèvre, G.; Noinville, S.; Fédoroff, M. Study of Uranyl Sorption onto Hematite by In Situ Attenuated Total Reflection–Infrared Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *296*, 608–613.
- (69) Wei, K.; Wang, Q.; Huang, L.; Sun, L. Amino-Functionalized Urea–Formaldehyde Framework Mesoporous Silica for U(VI) Adsorption in Wastewater Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 12420–12429.

Références

1. IRSN *L'extraction de l'uranium en France : données et chiffres clés*; 2017.
2. IRSN *Les sources d'exposition aux rayonnements ionisants due aux anciens sites miniers d'uranium*; 2017.
3. Kanzari, A.; Gérard, M.; Boekhout, F.; Galoisy, L.; Descostes, M., *Weathering impact of granitic waste rock piles at former uranium mines (Limousin France)*. 2016.
4. Boekhout, F.; Gérard, M.; Kanzari, A.; Michel, A.; Déjeant, A.; Galoisy, L.; Calas, G.; Descostes, M., Uranium migration and retention during weathering of a granitic waste rock pile. *Applied Geochemistry* **2015**, 58 (Supplement C), 123-135.
5. Loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs. .
<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000240700>.
6. Décret n° 2008-357 du 16 avril 2008 pris pour l'application de l'article L. 542-1-2 du code de l'environnement et fixant les prescriptions relatives au Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs
<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000018660272>.
7. IRSN *Expertise globale du bilan décennal environnemental d'AREVA NC (DEI/SARG/2007-042)(2007)*; 2007.
8. Brugge, D.; Lemos, J. L. d.; Oldmixon, B., Exposure pathways and health effects associated with chemical and radiological toxicity of natural uranium: a review. *Reviews on Environmental Health* **2005**, 20, 177-193.
9. Gascoyne, M., Geochemistry of the actinides and their daughters. In *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Science*. (ed. M. Ivanovich and R. S. Harmon), Clarendon Press **1992**, 34-61.
10. Krestou, A.; Panias, D., Uranium (VI) speciation diagrams in the $\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ system at 25°C. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* **2004**, 4 (2), 1303-0868.
11. Fernandes, H. M.; Franklin, M. R., Assessment of Acid Rock Drainage Pollutants Release in the Uranium Mining Site of Poços de Caldas - Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity* **2001**, 54, 5-25.
12. Camacho, L. M.; Deng, S.; Parra, R. R., Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 175, 393-398.
13. Sun, Y.; Yang, S.; Sheng, G.; Guo, Z.; Tan, X.; Xu, J.; Wang, X., Comparison of U(VI) removal from contaminated groundwater by nanoporous alumina and non-nanoporous alumina. *Separation and Purification Technology* **2011**, 83, 196-203.
14. Guidelines for Drinking-water Quality, Fourth Edition. . WHO, Ed. Geneva: World Health Organization (WHO): 2011; p. 564.
http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.
15. Bhalara, P. D.; Punetha, D.; Balasubramanian, K., A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, 2, 1621-1634.
16. Huang, H. H. The Eh-pH Diagram and Its Advances *Metals* [Online], 2016.
17. Cotton, S., *Lanthanides and Actinides*. New York: Oxford University Press: 1991.
18. Froideval, A. Chimie de l'uranium(VI) à l'interface solution/minéraux (quartz et hydroxyde d'aluminium) : expériences et caractérisations spectroscopiques. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2004.

19. Denecke, M. A.; J. Rothe; Dardenne, K.; P. Lindqvist-Reis, 5 (2003) 939-946, Grazing incidence (GI) XAFS measurements of Hf(IV) and U(VI) sorption onto mineral surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 939-946.
20. Choppin, G. R., Solution chemistry of the actinides. *Radiochimica acta* **1983**, 32, 43-53.
21. Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of American Chemical Society* **1963**, 85, 3533–3539.
22. Berto, S.; Crea, F.; Daniele, P. G.; Gianguzza, A.; Pettignano, A.; Sammartano, S., Advances in the investigation of dioxouranium(VI) complexes of interest for natural fluids. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, 61-63.
23. Bühl, M.; Diss, R.; Wipff, G., Coordination Environment of Aqueous Uranyl(VI) Ion. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 13506-13507.
24. Grenthe, I.; Drożdżyński, J.; Fujino, T.; Buck, E.; Albrecht-Schmitt, T.; Wolf, S., Uranium. *L. Morss, N. Edelstein, J. Fuger (Eds.) 2011 The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, Springer Netherlands*, 253-698.
25. Kalmykov, S. N.; Choppin, G. R., Mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ complex formation at different ionic strengths. *Radiochimica Acta* **2009**, 74, 603-606.
26. Bernhard, G.; Geipel, G.; Brendler, V.; H. Nitsche, Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta* **1996**, 74, 87-91.
27. Korichi, S.; Bensmaili, A., Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 169, 780-793.
28. Altmeir, M.; Gaona, X.; T. Fanghänel, Recent advances in aqueous actinides chemistry and thermodynamics. *Chemical Reviews* **2013**, 113, 901-943.
29. Gianguzza, A.; Milea, D.; Millero, F. J.; S. Sammartano, Hydrolysis and chemical speciation of dioxouranium (VI) in aqueous media simulating the major ion composition of seawater. *Marine Chemistry* **2004**, 85, 103-124.
30. Maher, K.; Bargar, J. R.; G. E. Brown, Environmental Speciation of Actinides. *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 3510-3532.
31. Geckeis, H.; Lützenkirchen, J.; Polly, R.; Rabung, T.; M. Schmidt, Mineral water interface reactions of actinides. *Chemical reviews* **2013**, 113, 1016-1062.
32. Gianguzza, A.; Milea, D.; Milleroc, F. J.; Sammartano, S., Hydrolysis and chemical speciation of dioxouranium(VI) ion in aqueous media simulating the major ion composition of seawater. *Marine Chemistry* **2004**, 85, 103-124.
33. Berto, S.; Crea, F.; Daniele, P. G.; Gianguzza, A.; Pettignano, A.; Sammartano, S., Advances in the investigation of dioxouranium(VI) complexes of interest for natural fluids. *Coordination Chemistry Reviews*, **2012**, 256, 63-81.
34. Shen, J.; Schäfer, A., Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. *Chemosphere* **2014**, 117.
35. Payne, T. E.; Brendler, V.; Comarmond, M. J.; Nebelung, C., Assessment of surface area normalisation for interpreting distribution coefficients (Kd) for uranium sorption. *Journal of Environmental Radioactivity* **2011**, 102 (10), 888-895.
36. Venkataramani, B.; Gupta, A. R., Effect of anions on the sorption of uranyl ions on hydrous oxides: Application of the surface hydrolysis model. *Colloids and Surfaces* **1991**, 53 (1), 1-19.
37. Cheng, T.; Barnett, M. O.; Roden, E. E.; Zhuang, J., Effects of phosphate on uranium(VI) adsorption to goethite-coated sand. *Environmental Science and Technology* **2004**, 38, 6059-6065.

38. Pinto, A. J.; Gonçalves, M. A.; Prazeres, C.; Astilleros, J. M.; Batista, M. J., Mineral replacement reactions in naturally occurring hydrated uranyl phosphates from the Tarabau deposit: Examples in the Cu–Ba uranyl phosphate system. *Chemical Geology* **2012**, *312-313*, 18-26.
39. Jackson, V. E.; Gutowski, K. E.; Dixon, D. A., Density Functional Theory Study of the Complexation of the Uranyl Dication with Anionic Phosphate Ligands with and without Water Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 8939-8957.
40. Fox, P. M.; Davis, J. A.; Zachara, J. M., The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 1379-1387.
41. Hoyer, M.; Zabelt, D.; Steudtner, R.; Brendler, V.; Haseneder, R.; Repke, J.-U., Influence of speciation during membrane treatment of uranium contaminated water. *Separation and Purification Technology* **2014**, *132*, 413-421.
42. Fu, F.; Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* **2011**, *92* (3), 407-418.
43. Geckeis, H.; Lützenkirchen, J.; Polly, R.; Rabung, T.; Schmidt, M., Mineral–Water Interface Reactions of Actinides. *Chemical reviews* **2013**, *113*, 1016-1062.
44. Maher, K.; Bargar, J. R.; Brown, G. E., Environmental Speciation of Actinides. *Inorganic Chemistry* **2012**, *52*, 3510-3532.
45. Geckeis, H.; Rabung, T., Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system. *Journal of Contaminant Hydrology* **2008**, *102*, 187-195.
46. Johnson, S. B.; Brown, G. E.; Healy, T. W.; Scales, P. J., Adsorption of Organic Matter at Mineral/Water Interfaces. 6. Effect of Inner-Sphere versus Outer-Sphere Adsorption on Colloidal Stability. *Langmuir* **2005**, *21*, 6356-6365.
47. Choppin, G. R., Inner versus outer sphere complexation of f-elements. *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, *249*, 9-13.
48. Wehrli, B.; Sulzberger, B.; Stumm, W., Redox processes catalyzed by hydrous oxide surfaces. *Chemical Geology* **1989**, *78*, 167-179.
49. Payne, T. E.; Brendler, V.; Ochs, M.; Baeyens, B.; Brown, P. L.; Davis, J. A.; Ekberg, C.; Kulik, D. A.; Lutzenkirchen, J.; Missana, T.; Tachi, Y.; Loon, L. R. V.; Altmann, S., Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modeling & Software* **2013**, *42*, 143-156.
50. Rahnemaie, R.; Hiemstra, T.; Riemsdijk, W. H. v., Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite–solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *297*, 379-388.
51. Singh, A.; Catalano, J. G.; Ulrich, K. U.; Giammar, D. E., Molecular-Scale Structure of Uranium(VI) Immobilized with Goethite and Phosphate. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 6594-6603.
52. Nero, M. D.; Galindo, C.; Barillon, R.; Madé, B., TRLFS Evidence for Precipitation of Uranyl Phosphate on the Surface of Alumina: Environmental Implications. *Environmental Science & Technology*, **2011**, *45*, 3982-3988.
53. Wersin, P.; Jr, M. F. H.; Persson, P.; Redden, G.; Leckie, J. O.; Harris, D. W., Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1994**, *58*, 2829-2843.
54. Skomurski, F. N.; Ilton, E. S.; Engelhard, M. H.; Arey, B. W.; Rosso, K. M., Heterogeneous reduction of U⁶⁺ by structural Fe²⁺ from theory and experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2011**, *75*, 7277-7290.
55. Yuan, K.; Renock, D.; Ewing, R. C.; Becker, U., Uranium reduction on magnetite: Probing for pentavalent uranium using electrochemical methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2015**, *156*, 194-206.

56. Latta, D. E.; Gorski, C. A.; Boyanov, M. I.; O'Loughlin, E. J.; Kemner, K. M.; Scherer, M. M., Influence of Magnetite Stoichiometry on UVI Reduction. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 778-786.
57. Suzuki, Y.; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; Banfield, J. F., Microbial Populations Stimulated for Hexavalent Uranium Reduction in Uranium Mine Sediment. *Applied and Environmental Microbiology* **2003**, *69*, 1337-1346.
58. Singh, A.; Ulrich, K. U.; Giammar, D. E., Impact of phosphate on U(VI) immobilization in the presence of goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74*, 6324-6343.
59. Cornell, R. M., The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses. Schwertmann, U., Ed. VCH: Weinheim ;, 1996.
60. Waite, T. D.; Davis, J. A.; Payne, T. E.; Waychunas, G. A.; Xu, N., Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 5465-5478.
61. Michel, F. M.; Barrón, V.; Torrent, J.; Morales, M. P.; Serna, C. J.; Boily, J. F.; Liu, Q.; Ambrosini, A.; Cismasu, A. C.; Brown, G. E., Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107*, 2787-2792.
62. Combes, J. M.; Manceau, A.; Calas, G., Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray Absorption Spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1990**, *54* (4), 1083-1091.
63. Drits, V. A.; Sakharov, B. A.; Salyn, A. L.; Manceau, A., Structural model for ferrihydrite. *Clay Minerals* **1993**, *28*, 185-207.
64. Michel, F. M.; Ehm, L.; Antao, S. M.; Lee, P. L.; Chupas, P. J.; Liu, G.; Strongin, D. R.; Schoonen, M. A. A.; Phillips, B. L.; Parise, J. B., The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science* **2007**, *316*, 1726-1729.
65. Guyodo, Y.; Sainctavit, P.; Arrio, M.-A.; Carvallo, C.; Lee Penn, R.; Erbs, J. J.; Forsberg, B. S.; Morin, G.; Maillot, F.; Lagroix, F.; Bonville, P.; Wilhelm, F.; Rogalev, A., X-ray magnetic circular dichroism provides strong evidence for tetrahedral iron in ferrihydrite. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **2012**, *13* (6), n/a-n/a.
66. Yang, H.; Lu, R.; Downs, R. T.; Costin, G. Goethite, α -FeO(OH), from singlecrystal data. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* [Online], 2006, p. 250-252.
67. Boily, J. F.; Lützenkirchen, J.; Balmès, O.; Beattie, J.; Sjöberg, S., Modeling proton binding at the goethite (α -FeOOH)–water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *179*, 11-27.
68. Boily, J. F., Water Structure and Hydrogen Bonding at Goethite/Water Interfaces: Implications for Proton Affinities. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 4714-4724.
69. Sherman, D. M.; Peacock, C. L.; Hubbard, C. G., Surface complexation of U(VI) on goethite (α -FeOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, *72* (2), 298-310.
70. Ghose, S. K.; Waychunas, G. A.; Trainor, T. P.; Eng, P. J., Hydrated goethite (α -FeOOH) (100) interface structure: Ordered water and surface functional groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74* (7), 1943-1953.
71. Boily, J. F.; Kozin, P. A., Particle morphological and roughness controls on mineral surface charge development. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2014**, *141*, 567-578.
72. Dong, W.; Wan, J., Additive Surface Complexation Modeling of Uranium(VI) Adsorption onto Quartz-Sand Dominated Sediments. *Environmental Science & Technology* **2014**, *48*, 6569-6577.

73. Missana, T.; Maffiotte, C.; García-Gutiérrez, M., Surface reactions kinetics between nanocrystalline magnetite and uranyl. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *261*, 154-160.
74. Moyes, L. N.; Parkman, R. H.; Charnock, J. M.; Vaughan, D. J.; Livens, F. R.; Hughes, C. R.; Braithwaite, A., Uranium Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Muscovite, and Mackinawite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 1062-1068.
75. Li, Y.; Shen, W., Morphology-dependent nanocatalysts: Rod-shaped oxides. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 1543-1574.
76. Ho, C. H.; Doern, D. C., The Sorption of Uranyl Species on a Hematite Sol. *Canadian Journal of Chemistry* **1985**, *63*, 1100-1104.
77. Zhao, D.; Wang, X.; Yang, S.; Guo, Z.; Sheng, G., Impact of water quality parameters on the sorption of U(VI) onto hematite. *Journal of Environmental Radioactivity* **2012**, *103*, 20-29.
78. Liger, E.; Charlet, L.; Cappellen, P. V., Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1999**, *63*, 2939-2955.
79. Waychunas, G. A.; Kim, C. S.; Banfield, J. F., Nanoparticulate Iron Oxide Minerals in Soils and Sediments: Unique Properties and Contaminant Scavenging Mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* **2005**, *7*, 409-433.
80. Zeng, H.; Singh, A.; Basak, S.; Ulrich, K. U.; Sahu, M.; Biswas, P.; Catalano, J. G.; Giammar, D. E., Nanoscale Size Effects on Uranium(VI) Adsorption to Hematite. *Environmental Science & Technology*, **2009**, *43*, 1373-1378.
81. Ling, L.; Zhang, W. X., Enrichment and Encapsulation of Uranium with Iron Nanoparticle. *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, *137*, 2788-2791.
82. Friák, M.; Schindlmayr, A.; Scheffler, M., Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New Journal of Physics* **2007**, *9* (1), 5.
83. Scott, T. B.; Allen, G. C.; Heard, P. J.; Randell, M. G., Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, 5639-5646.
84. Singer, D. M.; Chatman, S. M.; Ilton, E. S.; Rosso, K. M.; Banfield, J. F.; Waychunas, G. A., U(VI) Sorption and Reduction Kinetics on the Magnetite (111) Surface. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 3821-3830.
85. Sagert, N. H.; Ho, C. H.; Miller, N. H., The adsorption of uranium(VI) onto a magnetite sol. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *130* (1), 283-287.
86. Guo, Z.; Yan, C.; Xu, J.; Wu, W., Sorption of U(VI) and phosphate on γ -alumina: Binary and ternary sorption systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *336* (1), 123-129.
87. Galindo, C.; Nero, M. D.; Barillon, R.; Halter, E.; Made, B., Mechanisms of uranyl and phosphate (co)sorption: Complexation and precipitation at α -Al₂O₃ surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *347* (2), 282-289.
88. Gückel, K.; Rossberg, A.; Brendler, V.; Foerstendorf, H., Binary and ternary surface complexes of U(VI) on the gibbsite/water interface studied by vibrational and EXAFS spectroscopy. *Chemical Geology* **2012**, *326*, 27-35.
89. Baumann, N.; Brendler, V.; Arnold, T.; Geipel, G.; Bernhard, G., Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *290* (2), 318-324.
90. Sylwester, E. R.; Hudson, E. A.; Allen, P. G., The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2000**, *64* (14), 2431-2438.
91. Glezakou, V. A.; deJong, W. A., Cluster-Models for Uranyl(VI) Adsorption on α -Alumina. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 1257-1263.

92. Jerden, J. L.; Sinha, A. K., Geochemical coupling of uranium and phosphorous in soils overlying an unmined uranium deposit: Coles Hill, Virginia. *Journal of Geochemical Exploration* **2006**, *91* (1), 56-70.
93. Gorman-Lewis, D.; Burns, P. C.; Fein, J. B., Review of uranyl mineral solubility measurements. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2008**, *40* (3), 335-352.
94. Valtchev, V.; Majano, G.; Mintova, S.; Perez-Ramirez, J., Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 263-290.
95. Loiola, A. R.; Andrade, J. C. R. A.; Sasaki, J. M.; Silva, L. R. D. d., Structural Analysis of Zeolite NaA Synthesized by a Cost-Effective Hydrothermal Method using Kaolin and its use as Water Softener. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *367*, 34-39.
96. Caputo, D.; Pepe, F., Experiments and Data Processing of Ion Exchange Equilibria Involving Italian Natural Zeolites: a review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *105*, 222-231.
97. Liu, H.; Peng, S.; Shu, L.; Chen, T.; Bao, T.; Frost, R. L., Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu²⁺, Pb²⁺. *Chemosphere* **2013**, *91*, 1539-1546.
98. Nibou, D.; Khemaissia, S.; Amokrane, S.; Barkat, M.; Chegrouche, S.; Mellah, A., Removal of UO₂²⁺ onto synthetic NaA zeolite. Characterization, equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *172*, 296-305.
99. Akyil, S.; Aslani, M. A. A.; Aytaş, Ş., Distribution of uranium on zeolite X and investigation of thermodynamic parameters for this system. *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, *271-273*, 769-773.
100. Zou, W.; Bai, H.; Zhao, L.; Li, K.; Han, R., Characterization and properties of zeolite as adsorbent for removal of uranium(VI) from solution in fixed bed column. *J Radioanal Nucl Chem* **2011**, *288*, 779-788.
101. Krestou, A.; Xenidis, A.; Panias, D., Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. *Minerals Engineering* **2003**, *16* (12), 1363-1370.
102. Han, R.; Zou, W.; Wang, Y.; Zhu, L., Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Journal of Environmental Radioactivity* **2007**, *93*, 127-143.
103. Nikashina, V. A.; Kats, E. M.; Serova, I. B.; Gembitski, P. A., Uranium Sorption by Organozeolites and Ferromagnetic Organozeolites from Waste Water of Special Laundry. In *Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Loureiro, J. M.; Kartel, M. T., Eds. Springer Netherlands: Dordrecht, 2006; pp 85-92.
104. Akyil, S.; Eral, M., Preparation of composite adsorbents and their characteristics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, *266*, 89-93.
105. Humelnicua, D.; Dinub, M. V.; Drăgan, E. S., Adsorption characteristics of UO₂²⁺ and Th⁴⁺ ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185*, 447-455.
106. Akyil, S.; Aslani, M. A. A.; Eral, M., Sorption characteristics of uranium onto composite ion exchangers. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2003**, *256*, 45-51.
107. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., HEU - C₂/m. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp 156-157.
108. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., MOR - C₁₁m. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp 218-219.
109. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., LTA - P₆m. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp 194-195.

110. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., FAU - Fd³⁻m. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp 140-141.
111. Kilincarslan, A.; Akyil, S., Uranium adsorption characteristic and thermodynamic behavior of clinoptilolite zeolite. *J Radioanal Nucl Chem* **2005**, *264*, 541-548.
112. Godelitsas, A.; Misaelides, P.; Filippidis, A.; Charistos, D.; Anousis, I., Uranium sorption from aqueous solutions on sodium form of HEU-type zeolite crystals. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* **1996**, *208*, 393-398.
113. Camacho, L. M.; Denga, S.; Parra, R. a. R., Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *175*, 393-398.
114. Krestou, A.; Xenidis, A.; Panias, D., Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. *Minerals Engineering* **2003**, *16*, 1363-1370.
115. Akyil, S.; Aslani, M. A. A.; Aytas, S., Distribution of uranium on zeolite X and investigation of thermodynamic parameters for this system. *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, *271/273*, 377-385.
116. Nibou, D.; Khemaissia, S.; Amokrane, S.; Barkat, M.; Chegrouche, S.; Mellah, A., Removal of UO₂²⁺ onto synthetic NaA zeolite. Characterization, equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *2011*, 296-305.
117. Tan, X.; Fangand, M.; Wang, X., Sorption Speciation of Lanthanides/Actinides on Minerals by TRLFS, EXAFS and DFT Studies: A Review. *Molecules* **2010**, *15*, 8431-8468.
118. Fouchard, K. A.; Drot, R.; Simoni, E.; Ehrhardt, J. J., Use of Spectroscopic Techniques for Uranium(VI)/Montmorillonite Interaction Modeling. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 1399-1407.
119. Arnold, T.; Utsunomiya, S.; Geipel, G.; Ewing, R. C.; Baumann, N.; Brendler, V., Adsorbed U(VI) Surface Species on Muscovite Identified by Laser Fluorescence Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 4646-4652.
120. Froideval, A.; Nero, M. D.; Gaillard, R.; Barillon, R.; Rossoni, I.; Hazemann, J. L., Uranyl sorption species at low coverage on Al-hydroxide: TRLFS and XAFS studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 5270-5284.
121. Martorell, B.; Remleva, A.; Krüger, S.; Rösch, N., Density Functional Model Study of Uranyl Adsorption on the Solvated (001) Surface of Kaolinite. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 13287-13294.
122. Kremleva, A.; Krüger, S.; Rösch, N., Density Functional Model Studies of Uranyl Adsorption on (001) Surfaces of Kaolinite. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9515-9524.
123. Schlegel, M.; Descoste, M., Uranium Uptake by Hectorite and Montmorillonite: A Solution Chemistry and Polarized EXAFS Study. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 8593-8598.
124. Křepelová, A.; Sachs, S.; Bernhard, G., Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid. *Radiochimica Acta* **2006**, *94*, 825-833.
125. Catalano, J. G.; Brown Jr, G. E., Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, 2995-3005.
126. Donat, R., The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41* (7), 829-835.
127. Wang, Y. Q.; Zhang, Z. B.; Li, Q.; Liu, Y. H., Adsorption of uranium from aqueous solution using HDTMA⁺-pillared bentonite: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2012**, *293* (1), 231-239.

128. Wang, G.; Wang, X.; Chai, X.; Liu, J.; Deng, N., Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin. *Applied Clay Science* **2010**, *47* (3–4), 448-451.
129. Zhu, W.; Liu, Z.; Chen, L.; Dong, Y., Sorption of Uranium(VI) on Na-Attapulgite as a Function of Contact Time, Solid Content, Ph, Ionic Strength, Temperature and Humic Acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2011**, *289*, 781-788.
130. Zhao, D.; Yang, S.; Chen, S.; Guo, Z.; Yang, X., Effect of pH, ionic strength and humic substances on the adsorption of Uranium (VI) onto Na-rectorite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2011**, *287* (2), 557-565.
131. Sprynskyy, M.; Kowalkowski, T.; Tutu, H.; Cukrowska, E. M.; Buszewski, B., Adsorption performance of talc for uranium removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171* (3), 1185-1193.
132. Sink, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
133. Galarneau, A.; Cambon, H.; Renzo, F. D.; Fajula, F., True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. *Langmuir* **2001**, *17*, 8328-8335.
134. Sonwane, C. G.; Ludovice, P. J., A Note on Micro- and Mesopores in the Walls of SBA-15 and Hysteresis of Adsorption Isotherms. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *238*, 135-137.
135. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates,. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834-10843.
136. Wan, Y.; Zhao, D., On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2821-2860.
137. Wan, Y.; Shi, Y.; Zhao, D., Supramolecular Aggregates as Templates: Ordered Mesoporous Polymers and Carbons. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 932-945.
138. Flodström, K.; Wennerström, H.; Alfredsson, V., Mechanism of Mesoporous Silica Formation, a Time-Resolved NMR and TEM Study of Silica-Block Copolymer Aggregation. *Langmuir* **2004**, *20* (3), 680-688.
139. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D., Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1147-1160.
140. Dongyuan Zhao; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024-60-36.
141. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
142. Rimola, A.; Costa, D.; Sodupe, M.; Lambert, J. F.; Ugliengo, P., Silica Surface Features and Their Role in the Adsorption of Biomolecules: Computational Modeling and Experiments. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 4216-4313.
143. Zhuravlev, L. T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173* 1-38.
144. Guo, Z.; Su, H. Y.; Wu, W., Sorption and desorption of uranium(VI) on silica: experimental and modeling studies. *Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology* **2009**, *97*, 133-140.

145. Lieser, K. H.; Quandt-Klenk, S.; Thybusch, B., Sorption of Uranyl Ions on Hydrous Silicon Dioxide. *Radiochimica Acta* **1992**, *57*, 45-50.
146. Hongxia, Z.; Zuyi, T., Sorption of uranyl ions on silica: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration and phosphate. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2002**, *254* (1), 103-107.
147. Zuyi, T.; Taiwei, C.; Weijuan, L.; Jinzhou, D.; Xiongxin, D.; Yingjie, G., Cation adsorption of NpO_2^+ , UO_2^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Yb^{3+} , and Am^{3+} onto oxides of Al, Si, and Fe from aqueous solution: ionic strength effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *242*, 39-45.
148. Michard, P.; Guibal, E.; Vincent, T.; Cloirec, P. L., Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects. *Microporous Materials* **1996**, *5*, 309-324.
149. Kar, A. S.; Kumar, S.; Tomar, B. S., U(VI) sorption by silica: Effect of complexing anions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *395*, 240-247.
150. Wang, X.; Zhu, G.; Guo, F., Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15. *Annals of Nuclear Energy* **2013**, *56*, 151-157.
151. Kar, A. S.; Kumar, S.; Tomar, B. S., U(VI) sorption by silica: Effect of complexing anions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *395* (0), 240-247.
152. Chen, S. W.; Guo, B. L.; Wang, Y. L.; Li, Y.; Song, L. J., Study on sorption of U(VI) onto ordered mesoporous silicas. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *295* (1435-1442).
153. Yuan, L. Y.; Liu, Y. L.; Shi, W. Q.; Li, Z. J.; Lan, J. H.; Feng, Y. X.; Zhao, Y. L.; Yuan, Y. L.; Chai, Z. F., A novel mesoporous material for uranium extraction, dihydroimidazole functionalized SBA-15. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 17019-17026.
154. Humelnicu, D.; Blegescu, C.; Ganju, D., Removal of uranium(VI) and thorium(IV) ions from aqueous solutions by functionalized silica: kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2014**, *299*, 1183-1190.
155. Liu, Y.; Yuan, L.; Yuan, Y.; Lan, J.; Li, Z.; Feng, Y.; Zhao, Y.; Chai, Z.; Shi, W., A high efficient sorption of U(VI) from aqueous solution using amino-functionalized SBA-15. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2011**, *292*, 803-810.
156. Iliade, P.; Miletto, I.; Collucia, S.; Berlier, G., Functionalization of mesoporous MCM-41 with amino propyl groups by co-condensation and grafting: a physico-chemical characterization. *Research on Chemical Intermediates* **2012**, *38*, 785-794.
157. Sert, Ş.; Eral, M., Uranium adsorption studies on aminopropyl modified mesoporous sorbent (NH₂-MCM-41) using statistical design method. *Journal of Nuclear Materials* **2010**, *406* (3), 285-292.
158. Wang, Z.; Xu, C.; Lu, Y.; Wu, F.; Ye, G.; Wei, G.; Sun, T.; Chen, J., Visualization of Adsorption: Luminescent Mesoporous Silica-Carbon Dots Composite for Rapid and Selective Removal of U(VI) and in Situ Monitoring the Adsorption Behavior. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**.
159. Liu, Y.; Yuan, L.; Yuan, Y.; Lan, J.; Li, Z.; Feng, Y.; Zhao, Y.; Chai, Z.; Shi, W., A high efficient sorption of U(VI) from aqueous solution using amino-functionalized SBA-15. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2012**, *292* (2), 803-810.
160. Xue, G.; Yurun, F.; Li, M.; Dezhi, G.; Jie, J.; Jincheng, Y.; Haibin, S.; Hongyu, G.; Yujun, Z., Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption. *Applied Surface Science* **2017**, *402*, 53-60.

161. Cao, C. Y.; Qu, J.; Wei, F.; Liu, H.; Song, W. G., Superb Adsorption Capacity and Mechanism of Flowerlike Magnesium Oxide Nanostructures for Lead and Cadmium Ions. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4* (8), 4283-4287.
162. Hsiao, C. Y.; Li, W. M.; Tung, K. S.; Shih, C. F.; Hsu, W. D., Synthesis and application of magnesium oxide nanospheres with high surface area. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47* (11), 3912-3915.
163. Purwajanti, S.; Zhou, L.; Ahmad Nor, Y.; Zhang, J.; Zhang, H.; Huang, X.; Yu, C., Synthesis of Magnesium Oxide Hierarchical Microspheres: A Dual-Functional Material for Water Remediation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (38), 21278-21286.
164. Camtakan, Z.; Erenturk, S.; Yusan, S., Magnesium oxide nanoparticles: Preparation, characterization, and uranium sorption properties. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2012**, *31* (4), 536-543.
165. Cui, H.; Wu, X.; Chen, Y.; Boughton, R. I., Synthesis and characterization of mesoporous MgO by template-free hydrothermal method. *Materials Research Bulletin* **2014**, *50*, 307-311.
166. Roggenbuck, J.; Koch, G.; Tiemann, M., Synthesis of Mesoporous Magnesium Oxide by CMK-3 Carbon Structure Replication. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4151-4156.
167. Pei, L. Z.; Yin, W. Y.; Wang, J. F.; Chen, J.; Fan, C. G.; Zhang, Q. F., Low Temperature Synthesis of Magnesium Oxide and Spinel Powders by a Sol-Gel Process. *Materials Research* **2010**, *13*, 339-343.
168. Aramendía, M. a. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J., Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *244* (2), 207-215.
169. Girgis, B. S.; Girgis, L. G., Surface area and pore structure of talc-magnesite. *Journal of Applied Chemistry* **1969**, *19* (10), 292-297.
170. Canterford, J. H., Magnesia—An important Industrial Mineral: A Review of Processing Options and Uses. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **1985**, *2* (1-2), 57-104.
171. Kuleci, H.; Schmidt, C.; Rybacki, E.; Dresen, G.; Abart, R., Mechanical effects of the hydration of periclase to brucite in calcite-periclase aggregates; an experimental study. In *EGU General Assembly: Geophysical Research Abstracts*, 2013; Vol. 15.
172. Müller, U., *Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*. OUP Oxford: 2013.
173. Liu, Y.; He, H.; Xu, W.; Yu, Y., Mechanism of Heterogeneous Reaction of Carbonyl Sulfide on Magnesium Oxide. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4333-4339.
174. Desgranges, L.; Calvarin, G.; Chevrier, G., Interlayer interactions in M(OH)₂: A neutron diffraction study of Mg(OH)₂. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, **1996**, *52*, 82-86.
175. Wiberg, E.; Wiberg, N.; Holleman, A. F., *Inorganic chemistry*. Academic Press ; De Gruyter: San Diego; Berlin; New York, 2001.
176. Zou, G. L.; Liu, R.; Chen, W. X., Highly textural lamellar mesostructured magnesium hydroxide via a cathodic electrodeposition process. *Materials Letters* **2007**, *61*, 1990-1993.
177. Shand, M. A., *The chemistry and technology of magnesia*. John Wiley & Sons.: 2006.
178. Yan, H.; Bai, J.; Chen, X.; Wang, J.; Zhang, H.; Qi, Liu; Zhang, M.; Liu, L., High U(VI) adsorption capacity by mesoporous Mg(OH)₂ deriving from MgO hydrolysis. *RSC Advances* **2013**, *3*, 23278–23289.
179. Wang, Y.; Chen, Y.; Liu, C.; Yu, F.; Chi, Y.; Hu, C., The effect of magnesium oxide morphology on adsorption of U(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *316*, 936-950.

180. Ou, X.; Zhuang, Z.; Li, J.; Huang, F.; Lin, Z., Mechanism of adsorption affinity and capacity of Mg(OH)₂ to uranyl revealed by molecular dynamics simulation. *RSC Advances* **2016**, *6* (37), 31507-31513.
181. Atia, A. A., Studies on the interaction of mercury(II) and uranyl(II) with modified chitosan resins. *Hydrometallurgy* **2005**, *80* (1), 13-22.
182. Sureshkumar, M. K.; Das, D.; Mallia, M. B.; Gupta, P. C., Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *184* (1), 65-72.
183. Sabarudin, A.; Oshima, M.; Takayanagi, T.; Hakim, L.; Oshita, K.; Gao, Y. H.; Motomizu, S., Functionalization of chitosan with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the adsorption/collection of uranium in water samples and its determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2007**, *581* (2), 214-220.
184. Oshita, K.; Sabarudin, A.; Takayanagi, T.; Oshima, M.; Motomizu, S., Adsorption behavior of uranium(VI) and other ionic species on cross-linked chitosan resins modified with chelating moieties. *Talanta* **2009**, *79* (4), 1031-1035.
185. Maheswari, M. A.; Subramanian, M. S., AXAD-16-3,4-dihydroxy benzoyl methyl phosphonic acid: a selective preconcentrator for U and Th from acidic waste streams and environmental samples. *Reactive and Functional Polymers* **2005**, *62* (1), 105-114.
186. Prabhakaran, D.; Subramanian, M. S., Selective extraction and sequential separation of actinide and transition ions using AXAD-16-BTBED polymeric sorbent. *Reactive and Functional Polymers* **2003**, *57* (2), 147-155.
187. Walther, H. J., Carbon Adsorption Handbook. Edited by P. N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch. Second Printing. USA, Michigan, Collingwood. Ann Arbor Science Publishers, 1980, 1054 S., 393 Abb. ISBN 0-250-40236-X. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **1983**, *11* (1), 22-22.
188. Sevilla, M.; Fuertes, A. B., Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15* (16), 4195-4203.
189. Mellah, A.; Chegrouche, S.; Barkat, M., The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *296* (2), 434-441.
190. Abbasi, W. A.; Streat, M., Adsorption of Uranium from Aqueous Solutions Using Activated Carbon. *Separation Science and Technology* **1994**, *29* (9), 1217-1230.
191. Liu, Y. H.; Wang, Y. Q.; Zhang, Z. B.; Cao, X. H.; Nie, W. B.; Li, Q.; Hua, R., Removal of uranium from aqueous solution by a low cost and high-efficient adsorbent. *Applied Surface Science* **2013**, *273* (0), 68-74.
192. Zhang, Z. B.; Liu, Y. H.; Cao, X. H.; Liang, P., Sorption study of uranium on carbon spheres hydrothermal synthesized with glucose from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *295* (3), 1775-1782.
193. Zhang, Z. B.; Nie, W. B.; Li, Q.; Xiong, G. X.; Cao, X. H.; Liu, Y. H., Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by carboxyl-rich hydrothermal carbon spheres through low-temperature heat treatment in air. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *298* (1), 361-368.
194. Yi, Z. J.; Yao, J.; Wang, F.; Chen, H. I.; Liu, H. J.; Yu, C., Removal of uranium(VI) from aqueous solution by apricot shell activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *295* (3), 2029-2034.
195. Nie, B. W.; Z. B. Zhang; Cao, X. H.; Liu, Y. H.; Liang, P., Sorption Study of Uranium from Aqueous Solution on Ordered Mesoporous Carbon CMK-3. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *295*, 663-670.

196. Wang, Y. Q.; Zhang, Z. B.; Liu, Y. H.; Cao, X. H.; Liu, Y. T.; Li, Q., Adsorption of U(VI) from aqueous solution by the carboxyl-mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *198*, 246-253.
197. Tian, G.; Geng, J.; Jin, Y.; Wang, C.; Li, S.; Chen, Z.; Wang, H.; Zhao, Y.; Li, S., Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *190* (1), 442-450.
198. Jung, Y.; Kim, S.; Park, S. J.; Kim, J. M., Preparation of functionalized nanoporous carbons for uranium loading. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *313*, 292-295.
199. Kim, J.; Lee, H.; Yeon, J. W.; Jung, Y.; Kim, J., Removal of Uranium(VI) from Aqueous Solutions by Nanoporous Carbon and its Chelating Polymer Composite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2010**, *286*, 129-133.
200. Morsy, A. M. A.; Ali, A. H., Sorption of Uranium from Waste Effluent Solutions by Mesoporous Carbon Impregnated with Trioctylamine. *Radiochemistry* **2017**, *59*, 152-159.
201. Zhang, Z. B.; Yu, X. F.; Cao, X. H.; Hua, R.; Li, M.; Liu, Y. H., Adsorption of U(VI) from Aqueous Solution by Sulfonated Ordered Mesoporous Carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2014**, *301*, 821-830.
202. Chen, J. H.; Lu, D. Q.; Chen, B.; Ouyang, P. K., Removal of U(VI) from aqueous solutions by using MWCNTs and chitosan modified MWCNTs. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *295*, 2233-2241.
203. Sun, Y.; Yang, S.; Sheng, G.; Guo, Z.; Wang, X., The removal of U(VI) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Radioactivity* **2012**, *105*, 40-47.
204. Fafous, I. I.; Dawoud, J. N., Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution. *Applied Surface Science* **2012**, *259*, 433-440.
205. Shao, D.; Jiang, Z.; Wang, X.; Li, J.; Meng, Y., Plasma Induced Grafting Carboxymethyl Cellulose on Multiwalled Carbon Nanotubes for the Removal of UO₂²⁺ from Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 860-864.
206. Deb, A. K. S.; Ilaiyaraja, P.; Ponraju, D.; Venkatraman, B., Diglycolamide functionalized multi-walled carbon nanotubes for removal of uranium from aqueous solution by adsorption. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2012**, *291*, 877-883.
207. Gok, C.; Aytas, S., Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *168* (1), 369-375.
208. Wang, G.; Liu, J.; Wang, X.; Xie, Z.; Deng, N., Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *168* (2), 1053-1058.
209. Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R., Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2003**, *9*, 2136-2137.
210. Mesa, M.; Sierra, L.; Patarin, J.; Guth, J. L., Morphology and porosity characteristics control of SBA-16 mesoporous silica. Effect of the triblock surfactant Pluronic F127 degradation during the synthesis. *Solid State Sciences* **2005**, *7* (8), 990-997.
211. Shiraishi, Y.; Nishimura, G.; Hirai, T.; Komasaawa, I., Separation of Transition Metals Using Inorganic Adsorbents Modified with Chelating Ligands. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 5065-5070.
212. Wang, X.; Lin, K. S.; Chan, J. C.; Cheng, S., Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 1763-1769.
213. Ryong, R.; Sang, H. J.; Michal, K.; Mietek, J., Ordered mesoporous carbons. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 677-681.

214. Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z.; Chen, Z.; Wan, Y.; Stein, A.; Zhao, D., A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic–Organic Self-Assembly. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (18), 4447-4464.
215. Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan; Chen, Z.; Tu, B.; Zhao, D., An Aqueous Cooperative Assembly Route To Synthesize Ordered Mesoporous Carbons with Controlled Structures and Morphology. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (22), 5279-5288.
216. Lefèvre, G.; Kneppers, J.; Fédoroff, M., Sorption of uranyl ions on titanium oxide studied by ATR-IR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *327* (1), 15-20.
217. Peak, D.; Ford, R. G.; Sparks, D. L., An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *218* (1), 289-299.
218. Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. J. *User's Guide to PHREEQC (version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*, ; U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations: 1999.
219. JAEA, 2014. The JNC-TDB, web-based sorption data base. Website: <http://migrationdb.jaea.go.jp/english.html>].
220. Dong, W.; Brooks, S. C., Determination of the Formation Constants of Ternary Complexes of Uranyl and Carbonate with Alkaline Earth Metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) Using Anion Exchange Method. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 4689-4695.
221. Bernhard, G.; Geipel, G.; Reich, T.; Brendler, V.; Nitsche, H., Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta* **1996**, *74*, 87-91.
222. Bernhard, G.; Geipel, G.; Reich, T.; Brendler, V.; Amayri, S.; Nitsche, H., Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ (aq.) species. *Radiochimica Acta* **2001**, *89*, 511-518.
223. Merkel, B. J.; Schipek, M., The new Uranium Mining Boom - Challenge and lessons learned; Springer: Freiberg, 2011. **2011**.
224. Lietsch, C.; Hoth, N.; Kassahun, A., Investigation of Phenomena in Uranium Mine Water using Hydrogeochemical Modeling – a case study. In *Uranium - Past and Future Challenges: Proceedings of the 7th International Conference on Uranium Mining and Hydrogeology*, Merkel, B. J.; Arab, A., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2014; pp 717-724.
225. Huynh, J.; Palacio, R.; Safizadeh, F.; Lefevre, G.; Descostes, M.; Eloy, L.; Guignard, N.; Rousseau, J.; Royer, S.; Tertre, E.; Batonneau-Gener, I., Adsorption of Uranium over NH_2 -Functionalized Ordered Silica in Aqueous Solutions. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (18), 15672-15684.
226. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Sufactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024-6036.
227. Walcarius, A.; Etienne, M.; Lebeau, B., Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 2. Ordered Mesoporous Silicas Grafted with Amine or Thiol Groups. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2161-2173.
228. Thommes, M.; Kaneko, K.; Alexander V. Neimark; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9-10), 1051–1069.

229. Bonne, M.; Pronier, S.; Batonneau, Y.; Can, F.; Courtois, X.; Royer, S.; Marecot, P.; Duprez, D., Surface properties and thermal stability of SiO₂-crystalline TiO₂ nano-composites. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 9205-9214.
230. Sanz, R.; Calleja, G.; Arencibia, A.; Sanz-Pérez, E. S., Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *158*, 309-317.
231. Zhu, M.; Lerum, M. Z.; Chen, W., How to Prepare Reproducible, Homogeneous, and Hydrolytically Stable Aminosilane-derived Layers on Silica. *Langmuir* **2012**, *28* (1), 416-423.
232. Shen, S.-C.; Kawi, S., Understanding of the Effect of Al Substitution on the Hydrothermal Stability of MCM-41. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8870-8876.
233. Socrates, G., Infrared Characteristic Group Frequencies, 3rd edition. *John Wiley and Sons, Chichester* **2001**.
234. Bahrami, Z.; Badiei, A.; Atyabi, F., Surface functionalization of SBA-15 nanorods for anticancer drug delivery. *Chemical Engineering Research and Design* *92* (7), 1296-1303.
235. Etienne, M.; Walcarius, A., Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta* **2003**, *59*, 1173-1188.
236. Brunel, D.; Blanc, A. C.; Garrone, E.; Onida, B.; Rocchia, M.; Nagy, J. B.; Macquarrie, D. J., Spectroscopic studies on aminopropyl-containing micelle templated silicas. Comparison of grafted and co-condensation routes. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, R. Aiello; Giordano, G.; Testa, F., Eds. Elsevier: 2002; Vol. Volume 142, pp 1395-1402.
237. Murthy, R. S. S.; Leyden, D. E., Quantitative determination of (3-aminopropyl)triethoxysilane on silica gel surface using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectrometry. *Analytical Chemistry* **1986**, *58* (6), 1228-1233.
238. Musso, G. E.; Bottinelli, E.; Celi, L.; Magnacca, G.; Berlier, G., Influence of surface functionalization on the hydrophilic character of mesoporous silica nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 13882-13894.
239. Kleitz, F.; Liu, D.; Anilkumar, G. M.; Park, I. S.; Solovyov, L. A.; Shmakov, A. N.; Ryoo, R., Large Cage Face-Centered-Cubic Fm3m Mesoporous Silica: Synthesis and Structure. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 14296-14300.
240. Yuan, L. Y.; Zhu, L.; Xiao, C. L.; Wu, Q. Y.; Zhang, N.; Yu, J. P.; Chai, Z. F.; Shi, W. Q., Large-Pore 3D Cubic Mesoporous (KIT-6) Hybrid Bearing a Hard-Soft Donor Combined Ligand for Enhancing U(VI) Capture: An Experimental and Theoretical Investigation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (4), 3774-3784.
241. Andrade, G. F.; Soares, D. C. F.; Almeida, R. K. d. S.; Sousa, E.; Barros, s. M., Mesoporous Silica SBA-16 Functionalized with Alkoxysilane Groups: Preparation, Characterization, and Release Profile Study. *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 10.
242. Parvulescu, V.; Muresanu, M.; Reiss, A.; Ene, R.; Suh, S.-H., *Metal-organic hybrids obtained by functionalization of mesoporous silica*. 2010; Vol. 55, p 1001-1008.
243. Kim, T. W.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Gierszal, K. P.; Jaroniec, M.; Kamiya, S.; Terasaki, O., Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 11480-11489.
244. Nie, B. W.; Zhang, Z. B.; Cao, Z. B.; Liu, Y. H.; Liang, P., Sorption study of uranium from aqueous solution on ordered mesoporous carbon CMK-3. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *295* (1), 663-670.
245. An, H. B.; Yu, M. J.; Kim, J. M.; Jin, M.; Jeon, J. K.; Park, S. H.; Kim, S. S.; Park, Y. K., Indoor formaldehyde removal over CMK-3. *Nanoscale Research Letters* **2012**, *7* (1), 7.

246. Liu, Y.; Li, Q.; Cao, X.; Wang, Y.; Jiang, X.; Li, M.; Hua, M.; Zhang, Z., Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by CMK-3 and its polymer composite. *Applied Surface Science* **2013**, *285*, 258-266.
247. Zhang, W.; Ye, G.; Chen, J., New insights into the uranium adsorption behavior of mesoporous SBA-15 silicas decorated with alkylphosphine oxide ligands. *RSC Advances* **2016**, *6*, 1210-1217.
248. Ji, G.; Zhu, G.; Wang, X.; Wei, Y.; Yuan, J.; Gao, C., Preparation of amidoxime functionalized SBA-15 with platelet shape and adsorption property of U(VI). *Separation and Purification Technology* **2017**, *174*, 455-465.
249. Yue, W.; Zhou, W., Crystalline mesoporous metal oxide. *Progress in Natural Science* **2008**, *18* (11), 1329-1338.
250. Fan, J.; Yu, C.; Gao, F.; Lei, J.; Tian, B.; Wang, L.; Luo, Q.; Tu, B.; Zhou, W.; Zhao, D., Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties. *Angewandte Chemie - International Edition* **2003**, *42*, 3146-3150.
251. Giles, C. H.; Smith, D.; Huiston, A., A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm *Journal of Colloid and Interface Science* **1973**, *47*, 755-765.
252. Chong, A. S. M.; Zhao, X. S., Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12650-12657.
253. Stamberg, K.; Venkatesan, K. A.; Vasudeva Rao, P. R., Surface complexation modeling of uranyl ion sorption on mesoporous silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *221*, 149-162.
254. Wijnja, H.; Schulthess, C. P., ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged γ -Al₂O₃/water interface. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1999**, *55* (4), 861-872.
255. Richter, C.; Müller, K.; Drobot, B.; Steudtner, R.; Großmann, K.; Stockmann, M.; Brendler, V., Macroscopic and spectroscopic Characterization of uranium (VI) sorption onto orthoclase and muscovite and the influence of competing Ca²⁺. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2016**, *189*, 143-157.
256. Müller, K.; Brendler, V.; Foerstendorf, H., Aqueous Uranium (VI) Hydrolysis Species Characterized by Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (21), 10127-10134.
257. Quilès, F.; Burneau, A., Infrared and Raman spectra of uranyl(VI) oxo-hydroxo complexes in acid aqueous solutions: a chemometric study. *Vibrational Spectroscopy* **2000**, *23* (2), 231-241.
258. Nguyen-Trung, C.; Palmer, D. A.; Begun, G. M.; Peiffert, C.; Mesmer, R. E., Aqueous Uranyl Complexes 1. Raman Spectroscopic Study of the Hydrolysis of Uranyl(VI) in Solutions of Trifluoromethanesulfonic Acid and/or Tetramethylammonium Hydroxide at 25°C and 0.1 MPa. *Journal of Solution Chemistry* **2000**, *29* (2), 101-129.
259. Deane, A. M., The infra-red spectra and structures of some hydrated uranium trioxides and ammonium diuranates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1961**, *21*, 238-252.
260. Hoekstra, H. R.; Siegel, S., The uranium trioxide-water system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1973**, *35* (3), 761-779.
261. Das, N.; Eckert, H.; Hu, H.; Wachs, I. E.; Walzer, J. F.; Feher, F. J., Bonding states of surface vanadium(V) oxide phases on silica: structural characterization by vanadium-51 NMR and Raman spectroscopy. *The journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (31), 8240-8243.
262. Shimizu, I.; Okabayashi, H.; Taga, K.; Yoshino, A.; Nishio, E.; O'Connor, C. J., Raman scattering study of the interaction of 3-aminopropyltriethoxy silane on silica gel. Time-dependent conformational change of aminopropylsilyl segments. *Vibrational Spectroscopy* **1997**, *14* (1), 125-132.

263. Brooker, M. H.; Huang, C. B.; Sylwestrowicz, J., Raman spectroscopic studies of aqueous uranyl nitrate and perchlorate systems. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1980**, 42 (10), 1431-1440.
264. Wei, K.; Wang, Q.; Huang, L.; Sun, L., Amino-Functionalized Urea-Formaldehyde Framework Mesoporous Silica for U(VI) Adsorption in Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, 55, 12420-12429.
265. Acres, R. G.; Ellis, A. V.; Alvino, J.; Lenahan, C. E.; Khodakov, D. A.; Metha, G. F.; Andersson, G. G., Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116 (10), 6289-6297.
266. Uvdal, K.; Bodo, P.; Ihs, A.; Liedberg, B.; Salaneck, W. R., X-Ray Photoelectron and Infrared Spectroscopy of Glycine Adsorbed upon Copper. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, 140 (1), 207-216.
267. Talavera-Pech, W. A.; Esparza-Ruiz, A.; Quintana-Owen, P.; Vilchis-Nestor, A. R.; Carrera-Figueiras, C.; Ávila-Ortega, A., Effects of different amounts of APTES on physicochemical and structural properties of amino-functionalized MCM-41-MSNs. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2016**, 80 (3), 697-708.
268. Vandenberg, E. T.; Bertilsson, L.; Liedberg, B.; Uvdal, K.; Erlandsson, R.; Elwing, H.; Lundstrom, I., Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, 147 (1), 103-118.
269. Kowal-Fouchard, A.; Drot, R.; Simoni, E.; Ehrhardr, J. J., Use of Spectroscopic Techniques for Uranium(VI)/Montmorillonite Interaction Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 1399-1407.
270. Bagus, P. S.; Nelin, C. J.; Ilton, E. S., Theoretical modeling of the uranium 4f XPS for U(VI) and U(IV) oxides. *J Chem Phys* **2013**, 139 (24), 244704.
271. Barnett, M. O.; Jardine, P. M.; Brooks, S. C., U(VI) adsorption to heterogeneous subsurface media: application of a surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 937-942.
272. Wazne, M.; Korfiatis, G. P.; Meng, X., Carbonate effects on hexavalent uranium adsorption by iron oxyhydroxide. *Environmental Science & Technology* **2003**, 33, 3619-3624.
273. Stewart, B. D. The Dominating Influence of Calcium on The Biogeochemical Fate of Uranium Stanford University, 2008.
274. Knowles, G. P.; Delaney, S. W.; Chaffee, A. L., Amine-functionalised mesoporous silicas as CO₂ adsorbents. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2005**, 156, 887-896.
275. Chang, A. C. C.; Chuang, S. S. C.; Gray, M.; Soong, Y., In-Situ Infrared Study of CO₂ Adsorption on SBA-15 Grafted with γ -(Aminopropyl)triethoxysilane. *Energy & Fuels* **2003**, 17 (2), 468-473.
276. Leal, O.; Bolívar, C.; Ovalles, C.; García, J. J.; Espidel, Y., Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, 240 (1), 183-189.
277. Chhor, K.; Bocquet, J. F.; Pommier, C., Syntheses of submicron magnesium oxide powders. *Materials Chemistry and Physics*. **1995**, 40, 63-68.
278. Znaidi, L.; Chhor, K.; Pommier, C., Batch and semi-continuous synthesis of magnesium oxide powders from hydrolysis and supercritical treatment of Mg(OCH₃O)₂. *Materials Research Bulletin*. **1996**, 31, 1527-1535.
279. Alvarado, E.; Torres-Martinez, L. M.; Fuentes, A. F.; Quintana, P., Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite. *Polyhedron* **2000**, 19, 2345-2351.
280. Bhagiyalakshmi, M.; Yun Lee, J.; Jang, H., *Synthesis of mesoporous magnesium oxide: Its application to CO₂ chemisorption*. 2010; Vol. 4, p 51-56.

281. Baumann, S. O.; Schneider, J.; Sternig, A.; Thomele, D.; Stankic, S.; Berger, T.; Grönbeck, H.; Diwald, O., Size Effects in MgO Cube Dissolution. *Langmuir* **2015**, *31* (9), 2770-2776.
282. Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S., Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*.
283. Vermilyea, D. A., The Dissolution of MgO and Mg (OH)₂ in Aqueous Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **1969**, *116* (9), 1179-1183.
284. Raschman, P.; Fedoročková, A., *Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite*. 2004; Vol. 71, p 403-412.
285. Filippou, D.; Katiforis, N.; Papassiopi, N.; Adam, K., On the kinetics of magnesia hydration in magnesium acetate solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1999**, *74* (4), 322-328.
286. Smithson, G. L.; Bakhshi, N. N., The kinetics and mechanism of the hydration of magnesium oxide in a batch reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1969**, *47* (6), 508-513.
287. Silva, W.; G. Aneziris, C.; A. M. Brito, M., *Effect of Alumina and Silica on the Hydration Behavior of Magnesia-Based Refractory Castables*. 2011; Vol. 94.
288. Kennedy, G. C., The brucite-periclase equilibrium. *American Journal of Science* **1956**, *254* (9), 567-573.
289. Delegard, C. H.; Sinkov, S. I.; Schmidt, A. J.; Daniel, R.; Burns, C., *Effects of Time, Heat, and Oxygen on K Basin Sludge Agglomeration, Strength, and Solids Volume*. 2017.
290. Wu, L.; Dong, J.; Ke, W., *Potentiostatic deposition process of fluoride conversion film on AZ31 magnesium alloy in 0.1 M KF solution*. 2013; Vol. 105, p 554–559.
291. Scholz, G.; Stosiek, C.; Feist, M.; Kemnitz, E., Magnesium Hydroxide Fluorides – New Materials with Adjustable Composition and Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012* (14), 2337-2340.
292. Prescott, H. A.; Li, Z.-J.; Kemnitz, E.; Deutsch, J.; Lieske, H., New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for Michael additions. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (43), 4616-4628.
293. Rahmat, N.; Hamzah, F.; Sahiron, N.; Mazlan, M.; Mukmin Zahari, M., *Sodium silicate as source of silica for synthesis of mesoporous SBA-15*. 2016; Vol. 133, p 012011.
294. Paula, G.; Lima, L. A.; Gláucia Freire Rodrigues, M., *SBA-15 Molecular Sieve Using Clay as Silicon Sources*. 2014; Vol. 798-799, p 116-120.

Résumé :

En France, les anciennes mines d'uranium et leurs eaux d'exhaure font l'objet d'une surveillance environnementale dû à la présence de stériles miniers qui peuvent modifier la chimie des eaux en augmentant leur concentration en uranium. Afin de pouvoir rejeter des eaux dans le milieu naturel dont les concentrations en U(VI) soient conformes aux normes, des stations de traitement ont été mises en place. Cependant, une future réglementation diminuera drastiquement la limite autorisée de rejet en uranium impliquant une révision des méthodes d'élimination de celui-ci. L'adsorption aqueuse est une méthode efficace et peu coûteuse. Les matériaux à mésoporosité ordonnée présentent des propriétés d'adsorption intéressantes à cause de leurs propriétés texturales et leurs possibles fonctionnalisations. Plusieurs familles de matériaux mésoporeux (silices fonctionnalisées ou non, carbones, oxyde de magnésium) ont été synthétisées, caractérisées et utilisées pour adsorber U(VI). Des études en batch et en dynamique ont été réalisées à partir de solutions reconstituées et d'eaux d'exhaure issues du site de Bellezane (87) sur les différents matériaux choisis, et les mécanismes d'adsorption ont été étudiés en fonction de la spéciation aqueuse de l'uranium et de la présence d'ions compétiteurs. Les résultats ont montré que la SBA-15 greffée avec des fonctions aminopropyles, présentait les meilleures capacités d'adsorption à pH 6. Il a été montré que l'U(VI) s'adsorbait par formation de complexe de sphère interne dans la mésoporosité du matériau, et que la présence de complexes entre l'U(VI) et les carbonates dissous diminuait significativement la capacité d'adsorption du matériau en U(VI).

Abstract :

In France, former uranium mines and their draining effluents are kept under environmental monitoring due to the presence of mine tailings which can modify the chemistry of surface waters and increase their uranium concentration. In order to decrease the U(VI) concentration to the one set by the standards, water treatment facilities are used. However, an incoming regulation will drastically decrease the allowed U(VI) concentration in the released water, implying the changing of the current U(VI) removal methods. Aqueous adsorption is known to be an efficient and non expensive method. Ordered mesoporous materials have interesting adsorption properties due to their textural properties and their ability to be functionalized. Different types of mesoporous materials (functionalized or non functionalized silica, carbon, magnesium oxide) were synthesized, characterized, and experimented as U(VI) adsorbents. Studies made in batch and dynamic modes were achieved from reconstituted solutions and mine-water from the Bellezane's site (87), on the different materials, and adsorption mechanisms were studied in function of the aqueous uranium speciation and the presence of competitive ions. Results show that aminopropyl grafted SBA-15 displays the best adsorption capacities at pH 6. It is also shown that U(VI) adsorption proceeds through the formation of inner-sphere complex inside of the mesoporosity of the material, and that the presence of complexes involving U(VI) and dissolved carbonates significantly decrease the adsorption capacity of the material toward U(VI).