

Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zéolithe KLTL: Etude cinétique, thermodynamique et isotherme d'adsorption

S. Khemaissia^{1*}, A. Benturki¹, F. Bendjeriou¹, H. Benyounes²,
A. Berrached²

¹ Centre de Recherche Nucléaire de Draria, B.P.43 16003, Draria,

² Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, B.P.32. El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger

*Corresponding author: sihemkhem@yahoo.fr; Tel.: +213 772564748 ; Fax: +213 21 31 0304

ARTICLE INFO

Article History:

Received : :01/11/2016

Accepted : :04/02/2017

Keywords :

Adsorption ;
Uranium(VI);
Synthesized KLTL zeolite;
Equilibrium modelling;
Kinetic.

Mots clés

Adsorption ;
Uranium (VI) ;
Zéolithe KLTL ;
Cinétique ;
Isotherme d'équilibre.

ABSTRACT/RESUME

Abstract : Zeolite K-LTL was synthesized by hydrothermal crystallization for use as a sorbent for radionuclide. It was characterized by XRD, FTIR, SEM and BET surface area. The influence of pH, U (VI) concentration, temperature, sorbent dose and contact time on the sorption behavior of U (VI) were investigated. The sorption behaviors of uranium on both materials (I and II) from aqueous systems have been studied by batch technique and the optimum adsorption conditions were determined for the two zeolites K-LTL. The maximum sorption capacities were found to be 22 and 25 mg/g for uranium by materials I and II respectively. The sorption followed pseudo-second-order kinetics. The Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich (D-R) models have been applied for the two materials and the data correlate well with Langmuir model and that the sorption is chemical in nature. Thermodynamic data reveal sorption phenomena as endothermic and the values of ΔG° decrease with rise in temperature showing that the sorption is more favorable at high temperature. The desorption of UO_2^{2+} from the two materials KLTL by using 0.05M HNO_3 , was around 20% and 90% for materials I and II respectively for one cycle.

Résumé : La zéolithe K-LTL a été synthétisée par cristallisation hydrothermale, sous différentes conditions afin d'être utilisée comme adsorbant des radionucléides. Ces matériaux microporeux synthétisés ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la mesure de la surface spécifique par la méthode BET. Les propriétés d'adsorption de deux matériaux zéolithiques synthétisés de type KLTL, només matériau I et matériau II, ont été testées dans la récupération des ions uranyles présents en milieu aqueux nitrique et ce, en utilisant le protocole en « batch ». Les conditions optimales d'adsorption ont été déterminées; les capacités d'adsorption de l'uranium sont de l'ordre de 22 et 25 mg/g pour les matériaux I et II respectivement. La cinétique d'adsorption, sur les deux matériaux, suit le modèle pseudo-deuxième ordre et l'isotherme

d'adsorption est bien présentée par le modèle de chimie-sorption de Langmuir. Les données thermodynamiques révèlent que le phénomène d'adsorption est endothermique ; ceci a été aussi confirmé par la diminution des valeurs de l'enthalpie libre avec l'augmentation de la température. L'étude de la désorption des ions uranyles UO_2^{2+} à partir des deux matériaux U-KLTL en utilisant HNO_3 à 0.05M a donné des rendements de récupération de l'ordre de 20 et 90% pour les matériaux I et II respectivement pour un cycle de traitement.

I. Introduction

L'uranium est un élément du groupe actinide qui a une importance fondamentale dans le cycle du combustible nucléaire; mais comme toute activité industrielle, l'industrie nucléaire génère des effluents liquides depuis l'extraction du minerai d'uranium jusqu'à la démantèlement des centrales nucléaires tant à la quantité de ces déchets que leur activité qui varie d'une étape à l'autre. De ce fait, l'uranium compte un polluant potentiellement dangereux pour l'environnement et la santé humaine [1].

Nombreux procédés sont utilisés pour le traitement tels que l'évaporation, la précipitation, la coprécipitation, l'électrodéposition, l'électrocoagulation, la séparation par membranes, l'échange d'ions, l'extraction par solvant et l'adsorption, etc... [2]. Le procédé d'adsorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux. Finalement, le recyclage et la gestion optimale des effluents constituent une avenue de plus en plus suivie par les industries soucieuses de satisfaire aux nouvelles réglementations et législations. La technique de séparation par adsorption demande d'une part, la mise au point de nouveaux adsorbants plus performants et de l'autre part, l'optimisation des paramètres d'adsorption. Parmi les performances recherchées dans un adsorbant il existe, la forte affinité pour l'un ou plusieurs des composés de mélange, une grande surface spécifique, un diamètre moyen des pores suffisamment large et une connectivité importante pour permettre une diffusion rapide des molécules à l'intérieur de l'adsorbant. Les zéolithes et les charbons actifs sont parmi les matériaux poreux les plus utilisés de nos jours. Les zéolithes font l'objet d'une grande attention de la part des scientifiques et deviennent des adsorbants stratégiques en termes d'énergie et de développement durable grâce à leur microporosité et leur structure

qui est l'élément clé pour la mise en œuvre de toutes ces applications industrielles.

Ces zéolithes sont souvent utilisées dans l'industrie nucléaire en raison de leur sélectivité d'adsorption, leur grande résistivité chimique et thermique et leur grande stabilité aux rayonnements [3]. L'utilisation des zéolithes naturelles et synthétiques dans le traitement des effluents chargés en éléments toxiques et radioactifs a augmenté récemment [4-10]. La zéolithe L a été largement utilisée pour éliminer les ions métalliques à partir des déchets liquides. Cette dernière est un composé synthétique [11], un aluminosilicate cristallin contenant des cations échangeables alcalins (normalement K, Na), appartenant à la grande famille des zéolithes à large pores [12,13], sa composition chimique typique est $K_9 [(AlO_2)_9 (SiO_2)_{27}] 22H_2O$, elle a été inventée par Breck et Acara en 1960 [14], sa structure charpentine a été ensuite affinée par Barrer et Villiger en 1969 [15], ces unités sont constituées d'un assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par des oxygènes. La zéolithe LTL a une symétrie hexagonale [16] qui présente un réseau de canaux monodimensionnels dont les ouvertures de pores de 12 tétraèdres est de 0.71 nm; ces ouvertures créent des cavités de l'ordre de 0.48 x 1.24 x 1.07 nm. De l'association de 6 colonnes de cancrinites avec de ponts d'oxygène résultent des canaux dont ils sont constitués de cycles à 12 tétraèdres (de groupe spatial $P6/mmm$, $a=1.84$ nm et $c=0.75$). Les colonnes cancrinites sont formées par les cages de cancrinites et les 6 anneaux doublés (D6R) au long de l'axe C [17]. En vertu de ses propriétés géométriques très intéressantes vues l'arrangement et la stabilisation en incorporant des systèmes moléculaires dans la structure unidimensionnelle des pores, la zéolithe L a suscité un grand intérêt dans la recherche de sa synthèse et sa caractérisation [18] grâce à ses propriétés d'adsorption [19-20], comme membrane [21], son application dans la réaction catalytique et dans la conversion des hydrocarbures [22].

A travers ce travail, nous avons étudié le procédé d'élaboration de la zéolithe KLTL qui a été caractérisée, par la suite, par différentes techniques de caractérisation.

Une étude d'optimisation des paramètres opératoires de l'adsorption de l'uranium (VI), présent dans des effluents aqueux, sur les zéolithes KLTL synthétisées a été réalisée. Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés, tels que : le pH, le temps de contact, le rapport S/L, la température et la concentration initiale en uranium. Différents modèles ont été utilisés pour représenter les isothermes d'équilibre d'adsorption, tels que le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir et le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R). Afin d'identifier le mécanisme de réaction, deux modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre); les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'ion uranyle, sur les zéolithes élaborées, comme l'enthalpie d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG° , ont été calculés et interprétés. Par ailleurs une étude sur la régénération des matériaux adsorbants par désorption a été réalisée.

II. Méthode expérimentale et matériels

II.1. Préparation de l'adsorbant

La synthèse hydrothermale de la zéolithe KLTL a été effectuée dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en téflon à 160°C sous une pression autogène. Deux compositions molaires ont été utilisées pour la synthèse de la zéolithe L, ces dernières sont exprimées en rapports molaires en oxydes [(SiO₂/Al₂O₃ =10)], (K₂O/SiO₂ = 0.26); (H₂O/K₂O= 60-70)] [23] avec modification dans la quantité d'eau, pour le matériau **I** (H₂O/K₂O=60) et pour le matériau **II** (H₂O/K₂O=70). Les réactifs utilisés pour la synthèse sont : l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃, (Merck), KOH (Merck), la silice SiO₂, Aerosil, (Degussa) et l'eau distillée. Le protocole de synthèse est décrit comme suit : l'hydroxyde d'aluminium est dissous dans une solution d'hydroxyde de potassium ; le système est mis sous agitation durant tout le procédé. En parallèle une quantité d'eau avec la source de silicium sont agitées jusqu'à la dissolution totale. Les deux mélanges sont ajoutés l'un à l'autre sous agitation durant une heure jusqu'à l'obtention d'un gel ; ce dernier est placé dans un four chauffé à une température fixe pendant une durée de six jours. Après cristallisation, l'autoclave est refroidi à l'eau courante, le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée jusqu'à pH 7 et séché à 80°C dans une étuve.

II.2 Caractérisation

Les produits de synthèse sont analysés par un diffractomètre à rayons X de type Bruker AXS D8

Advance avec Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) dans la gamme de 5-60° afin d'identifier les phases. La morphologie ainsi que la distribution des dimensions des particules sont déterminées par un microscope électronique à balayage de type ESEM XL 30 FEG. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur une gamme de 400-4000 cm⁻¹ par un spectromètre Nicolet 380 en utilisant la technique de pastille KBr. L'analyse thermique de l'échantillon élaboré a été effectuée sur un thermoanalyseur LABSYS de SETARAM dans la gamme de température allant de 298 à 1073K avec une vitesse de chauffage de 10K/min. La méthode la plus connue pour mesurer l'aire de la surface des solides est la méthode BET, les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil automatique de type MICROMERITICS ASAP 2010.

II.3 Réactifs

La solution uranifère utilisée dans ces expériences a été préparée par dissolution d'une quantité de sel de nitrate d'uranyle UO₂ (NO₃)₂ 6H₂O (Merck à 99% de pureté) dans de l'eau distillée. La concentration de la solution mère préparée est de 1 g/L. La calibration du pH mètre se fait avec des solutions étalons de pH (4, 7 et 11). Le pH est ajusté avec l'acide nitrique HNO₃ et l'hydroxyde sodium NaOH.

II.4 Instrumentation

Les concentrations de l'uranium (VI) sont déterminées par un spectrophotomètre UV-visible (Cintra 40 avec logiciel GBC). Les expériences d'adsorption ont été étudiées par le protocole en batch en utilisant une secoueuse de modèle HS 500 Jankel & Kunkel Ika-Werk. Le pH mètre de type Hanna Instrument modèle 2210 est utilisé pour la lecture du pH. Une centrifugeuse modèle Heraeus LoboFuge 601 est utilisée pour séparer le liquide du matériau. Une étuve Prolabo est utilisée pour sécher les solides élaborés.

II.6 Expérience d'adsorption

Les différentes expériences sont réalisées dans des flacons fermés en polyéthylène de 100 mL de capacité où nous introduisons 0.2 g du matériau élaboré I ou II. A chaque flacon, nous ajoutons un volume de 20mL de la solution de nitrate d'uranyle synthétique. Le mélange est soumis à une agitation à l'aide d'une secoueuse à la température ambiante. Les deux phases sont séparées par centrifugation. Les filtrats obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV/Visible en utilisant la méthode Arsenazo III [24-26] à 652 nm. Le calcul du rendement d'adsorption de l'uranium est donné par la formule suivante :

$$\% \text{ d'adsorption} = \left[\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

C_0 et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales en uranium dans les solutions (mg/L). La capacité d'adsorption Q_e est calculée à partir de l'équation suivante:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

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

L'effet de la variation des paramètres opératoires sur l'adsorption de l'uranium été étudié avec une solution uranifère de concentration initiale de 150 mg/L, dans le but de nous rapprocher à nos conditions réelles. Pour l'étude des isothermes, nous avons varié la concentration de U(VI) de 10 à 200 mg/L; l'étude a été réalisée à la température ambiante.

III. Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des adsorbants élaborés

La pureté des matériaux élaborés I et II est vérifiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont comparés à celui du type structural K-LTL simulé [27-28]. Les phases obtenues (matériau I: $H_2O/K_2O \sim 60$) sont bien de type K-LTL (fig. 1). Les pics situés à 2θ 5.5° , 19.33° , 22.7° , 28.07° et 30.75° sont caractéristiques de la zéolithe K-LTL et apparaissent nettement sur le diffractogramme du matériau I avec un taux de cristallinité plus élevé; même résultats trouvés dans la littérature [29]. Nous remarquons aussi que le matériau II ($H_2O/K_2O \sim 70$) est caractéristique à une zéolithe de type K-LTL mais présentant deux autres pics à 2θ entre $8^\circ - 8.5^\circ$ et $21^\circ - 22^\circ$; il en résulte que le matériau élaboré II contient des impuretés.

Les photos de microscopie électronique à balayage des matériaux KLTL (I et II) (fig. 2) montrent qu'ils forment des agrégats de cristaux ayant une morphologie cylindrique de taille moyenne de l'ordre de $5\mu m$; ce résultat a été déjà trouvé dans la littérature [30]. Pour le matériau II, les cristaux ont une morphologie oblongue avec un étranglement au milieu, leur dimension est de l'ordre de $50\mu m$. Cette différence de morphologie entre le matériau I et le matériau II est due à l'effet de la variation de l'alcalinité du mélange réactionnel; nous avons remarqué que le rapport H_2O/K_2O est un paramètre de synthèse, qui influe sur la cinétique de cristallisation de la zéolithe K-LTL et sur la morphologie du matériau élaboré. En diluant le gel avec l'augmentation de la quantité d'eau, le taux de dissolution du gel amorphe et la formation des espèces hydroxylés sont faibles à des grands rapports H_2O/SiO_2 [31] et ceci influe sur la morphologie du produit final. La concentration de l'eau dans le gel

contribue dans le contrôle des propriétés de transport et la viscosité du gel réactif ce qui influe sur la morphologie du produit final. En ce qui concerne la spectroscopie infrarouge, différentes bandes apparaissent sur les spectres (fig. 3) caractérisant les modes de vibrations de la charpente de base rapportée par D.W.Breck [12]. Les bandes proches à 1150 , 1080 et 1020 cm^{-1} correspondent au mode de vibration d'élongation asymétrique de Si-O-Si ou Si-O-Al. Les bandes près de 767 et 721 cm^{-1} sont attribuées aux élongations symétriques des tétraèdres internes. La bande à 474 cm^{-1} est liée au mode de la liaison T-O et la bande à 435 cm^{-1} est caractéristique à l'ouverture des pores [32]. Les bandes d'absorption de l'infrarouge à 610 cm^{-1} pour le matériau (I) et à 611 cm^{-1} pour le matériau (II) peuvent être attribuées au mode de vibration des tétraèdres T-O-T [33].

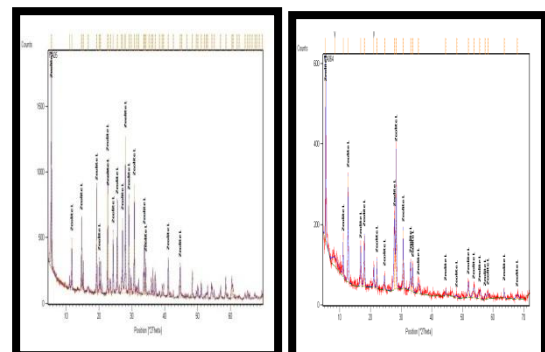


Figure 1. Diffractogrammes de rayons X du matériau I (gauche) et II (droite)

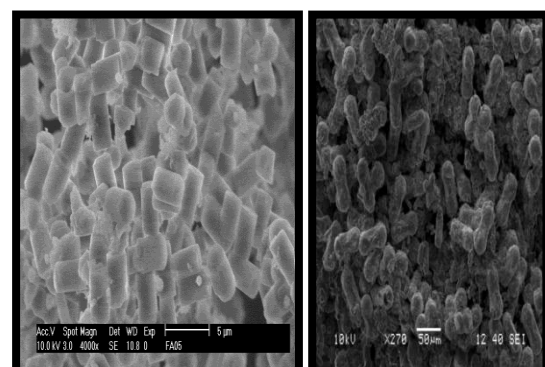


Figure 2. Micrographie du matériau élaboré I (gauche) et II (droite)

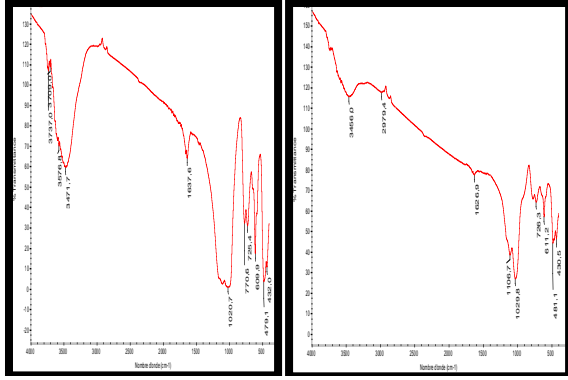


Figure 3. Spectre infrarouge du matériau élaboré I (gauche) et II (droite)

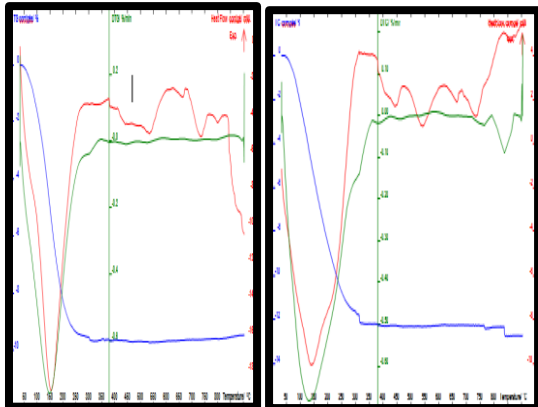


Figure 4. Thermogramme TG/ATD du matériau élaboré I (gauche) et II (droite)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) des matériaux I et II sous courant d'argon sont montrées dans la figure 4. Les thermogrammes TG/ATD révèlent une perte de masse endothermique entre 50 et 200°C qui correspond à la déshydratation de l'échantillon par désorption de l'eau physisorbée; cette perte est de l'ordre de 10 % pour la zéolithe L (matériau I) et de l'ordre de 12 % pour le matériau II. Au-delà de 200°C, la masse de l'échantillon demeure stable.

L'adsorption d'azote a permis d'évaluer les surfaces spécifiques des cristaux des zéolithes K-LTL I et II. Pour le matériau I, la valeur de la surface spécifique est d'environ 288.34 m²/g et pour le matériau II, la valeur de la surface spécifique est de 80.74 m²/g.

III.2 Effet du pH initial sur l'adsorption

Le pH de la solution uranifère est le paramètre le plus important qui influe sur le processus d'adsorption. L'effet de la variation du pH sur la capacité d'adsorption des matériaux I et II a été étudiée dans la gamme allant de 2.0 à 9.0 en utilisant une solution de 150 mg/L d'uranium durant 5 heures. Les résultats des expériences sont illustrés sur la figure 5. L'adsorption de l'uranium augmente de 30 à

80% pour la zéolithe L (matériau I) avec l'augmentation du pH de 2.0 à 3.0 et de 30 à 82% pour le matériau II sur la gamme de pH allant de 2.0 à 5.0. Le taux d'adsorption des deux matériaux testés diminue pour atteindre 40% à pH 11.0.

A pH très acide, le pourcentage d'adsorption est minimal, ceci est dû au caractère positif que acquit la surface de l'adsorbant ainsi que les espèces qui vont être adsorbées en cette gamme de pH. Donc, l'adsorption n'est pas favorisée. Il est aussi à noter qu'en cette zone de pH, la concentration des ions H₃O⁺ est élevée en solution et de part leur petite taille et leur grande mobilité, ils se trouvent privilégiés lors de leur compétition avec les ions uranyles.

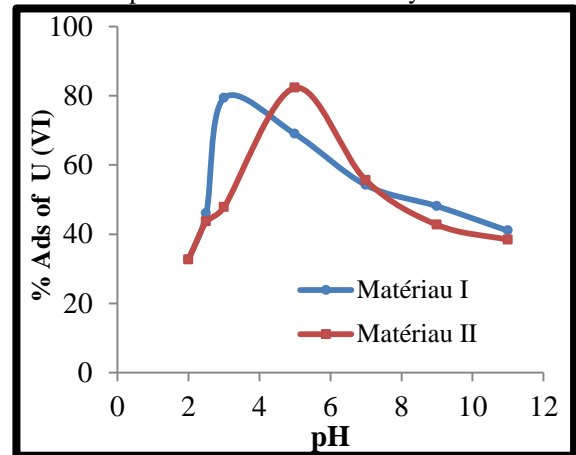


Figure 5. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés I et II. Température 20±2°C ; [U] =150mg/L; temps de contact =5 heures ; Rapport S/L=10 g/L

Alors que dans les zones de pH de 2.5 à 3 pour le matériau I et de 4 à 5 pour le matériau II, le taux d'adsorption de l'uranium augmente jusqu'à ce qu'il atteigne son maximum. A des valeurs de pH supérieures à 3 (matériau I) et à 5 (matériau II), le pourcentage d'adsorption commence à diminuer suite à la formation des différents complexes stables de l'uranium comme, UO₂(OH)⁺, UO₂(OH)₂, (UO₂)₂(OH)₂⁺...etc [34, 35] qui pourrait être la raison de subversion de l'adsorbant et donc l'adsorption est défavorisée. Le maximum d'adsorption pour le matériau I atteint 80% à pH 3.0 et pour le matériau II atteint 82% à pH 5.0.

III.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium (VI) par les matériaux (I et II) a été étudié sur un intervalle de temps allant de 5 à 300 min (fig.6). Nous remarquons que la cinétique d'adsorption de l'uranium sur les matériaux I et II est rapide dans les premières minutes. Durant les 60 minutes, plus de 82 % de l'uranium a été adsorbé par le matériau I et durant 180 minutes plus de 85% a été

adsorbé par le matériau II; A ces intervalles de temps (60 minutes et 180 minutes), l'équilibre d'adsorption est atteint et les pourcentages d'adsorption demeurent constants.

III.4 Effet du rapport Solide /liquide sur l'adsorption de l'uranium

Les expériences en batch utilisant différents rapports solide/liquide (2, 3, 5, 10 et 20g/L) ont été réalisées afin de voir l'influence de ce paramètre sur l'adsorption de l'uranium. Les résultats sont présentés sur la figure 7. Nous remarquons que l'adsorption augmente avec l'augmentation de la quantité du matériau; cette élévation du taux d'adsorption est due à l'augmentation de la surface de l'adsorbant d'où l'augmentation des sites actifs participants à l'adsorption

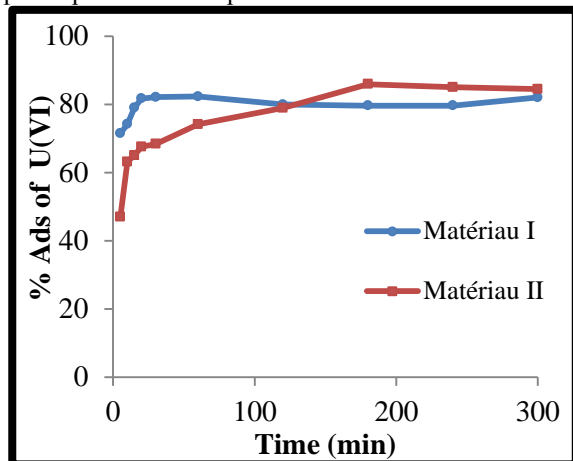


Figure 6. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés I et II. Température $20\pm 2^{\circ}\text{C}$; $[U] = 150\text{mg/L}$; $\text{pH} = 3$ pour le matériau I; $\text{pH} = 5$ pour le matériau II; Rapport S/L=10g/L

Pour le matériau I, le maximum d'adsorption est atteint pour un rapport 5 et 10g/L (77 et 80 % d'adsorption), au delà de ce rapport, nous remarquons une diminution dans la quantité adsorbée ceci est due à la saturation des sites actifs durant le processus d'adsorption [36]. En ce qui concerne le matériau II, le maximum est atteint pour des rapports 5,10 et 20g/L à des pourcentages d'adsorption de 85, 82 et 90% respectivement. Pour les deux matériaux I et II, le rapport 5g/L est pris dans l'étude de l'effet de la concentration initiale en uranium.

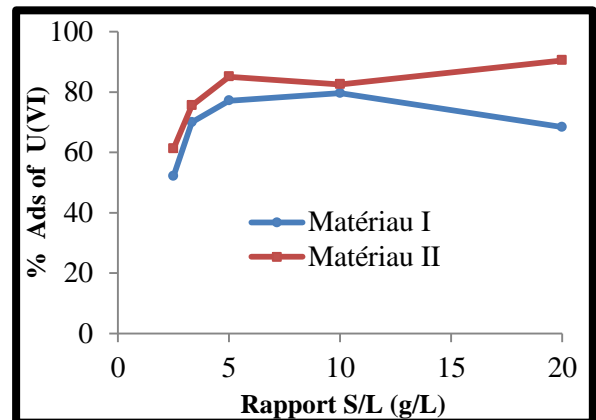


Figure 7. Effet du rapport solide /liquide sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés I et II. Température $20\pm 2^{\circ}\text{C}$; $[U] = 150\text{mg/L}$; $\text{pH} = 3$ pour le matériau I et $\text{pH} = 5$ matériau II; temps de contact 60 min pour matériau I et 180min pour matériau II

III.5 Effet de la concentration initiale de l'uranium

L'effet de la variation de la concentration initiale de l'uranium sur son adsorption par les deux matériaux élaborés a été étudié dans l'intervalle de concentration de 10-200 mg/L. Les tracés des taux d'adsorption de l'uranium UO_2^{+2} , par les matériaux élaborés I et II, en fonction de la concentration sont montrés sur la figure 8. Sur la même figure nous remarquons que le pourcentage d'adsorption de l'uranium (VI) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Dans les solutions diluées, la mobilité des ions uranyles est grande, probablement pour cette raison l'interaction des ions uranyl avec les sites actifs de l'adsorbant est grande, ce qui favorise l'adsorption. La diminution du pourcentage d'adsorption dans les concentrations élevées est due aussi à la saturation de la surface de l'adsorbant avec les ions de l'adsorbant [37]. D'une autre manière l'augmentation de la concentration initiale des ions uranyles fait augmenter le nombre des espèces chargées positivement dans la solution ce qui fait augmenter les répulsions coulombiennes et par la suite ça génère une diminution dans le pourcentage d'adsorption. La figure 9 présente la variation de la capacité d'adsorption Q_e des deux matériaux élaborés.

La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de l'uranium jusqu'à atteindre le maximum de 22 mg/g pour le matériau I et 25 mg/g pour le matériau II avec un rapport de 5g/L. D'après des études antérieures, il a été trouvé des capacités d'adsorption maximales de l'ordre de 1.2 mg/g pour une zéolithe naturelle, 0. 34

mg/g pour la clinoptilolite, 14.9 mg/g pour la clinoptilolite modifiée et 3.54 mg/g pour l'hématite [38].

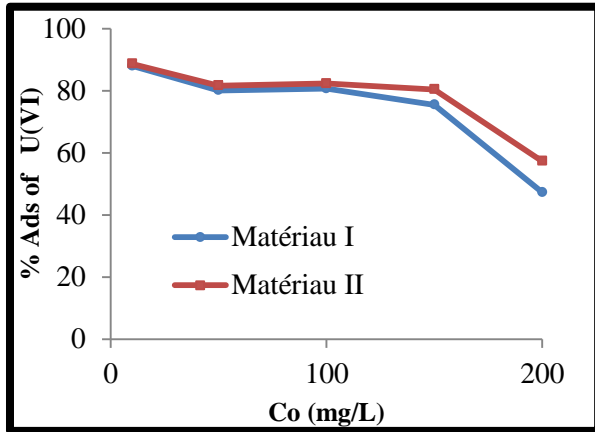


Figure 8. Effet de la concentration initiale de l'uranium sur l'adsorption par les matériaux I et II. Température $20 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{pH}=3$ pour matériau I et $\text{pH}=5$ pour le matériau II; temps de contact = 1 heure pour le matériau I et 3 heures pour le matériau II; Rapport S/L=5g/L

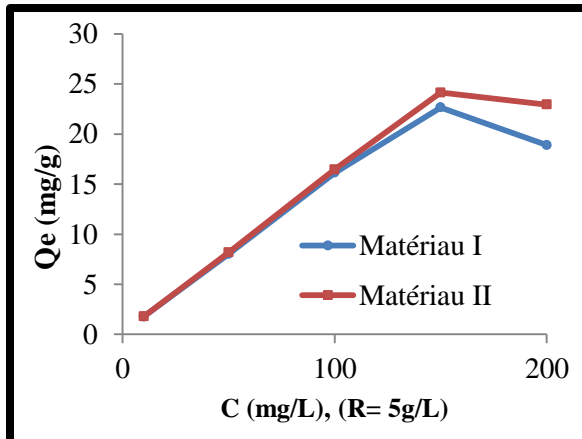


Figure 9. Variation de la capacité d'adsorption Q_e (mg/g) avec la concentration de l'uranium pour matériau I et matériau II, Rapport S/L = 5 g/L

III. 6 Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium

L'effet de la température sur l'adsorption de l'uranium (VI) a été étudié en variant la température entre 20 et 80°C ; les autres paramètres sont maintenus constants. La figure 10 représente l'évolution du taux d'adsorption en fonction de la température. Nous remarquons que l'augmentation de la température favorise le phénomène d'adsorption de l'uranium sur les deux matériaux. L'élévation de la température engendre l'augmentation de la vitesse de la diffusion des ions uranyles à travers la couche limite externe et dans les pores internes du matériau [39]. Il est possible que l'augmentation du pourcentage d'adsorption est due à l'accélération de

la vitesse de certaines étapes lentes du processus d'adsorption ou bien suite au retard de quelques phénomènes dans le processus d'adsorption comme l'association des ions, l'agrégation des molécules, appariement (assemblage) d'ions et la formation des complexe dans le système à cause de l'augmentation de l'agitation thermique. Il est à noter que l'augmentation de la température favorise la création de nouveaux sites d'adsorption sur la surface du matériau [40]. Par ailleurs, l'augmentation de la température peut réduire les répulsions électrostatiques entre la surface du matériau et les espèces à adsorbées, permettant d'augmenter la vitesse d'adsorption.

III. 7 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme de sorption révèle la nature de l'adsorption qui est liée directement aux propriétés de surface des matériaux adsorbants et à l'affinité de l'adsorbant. Il donne aussi une idée sur la distribution des ions de l'adsorbant à l'interface solide-liquide à l'équilibre. L'isotherme

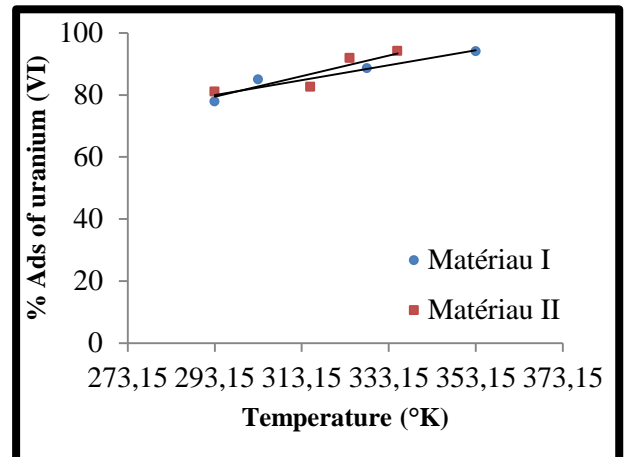


Figure 10. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés I et II. $\text{pH}=3$ et 5; $[U]=150 \text{ mg/L}$; temps de contact=60 et 180 min

d'adsorption de l'uranium sur les deux matériaux élaborés a été étudiée par différents modèles tels que le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Dubinin-Radushkevich (R-D).

III.7.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir [41] est basé sur l'hypothèse qui dit que la capacité d'adsorption maximale correspond à une couverture complète d'une monocouche de molécules sur la surface de l'adsorbant, sans interaction entre les molécules

adsorbées. L'équation de Langmuir pour une surface homogène est présentée par la relation suivante :

$$\frac{C_E}{Q_E} = \frac{1}{Q_{\max} K} + \frac{C_E}{Q_{\max}} \quad (3)$$

Q_E est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g), Q_{\max} quantité maximale adsorbée par unité de masse (mg/g), K , constante de Langmuir (L/mg); cette constante nous donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant ; plus elle est élevée, plus l'affinité est forte, C_E est la concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

La figure 11 présente l'isotherme d'adsorption de l'uranium sur les zéolithes L (I et II) à la température ambiante. Les constantes de Langmuir, Q_{\max} and K peuvent être obtenues à partir de la pente et l'interception linéaire.

III.7.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich [42] est un modèle qui représente l'adsorption sur des surfaces hétérogènes en multicouche. La forme linéaire de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation suivante:

$$\text{Log } Q_E = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_E \quad (4)$$

K_F (mg/g) et $1/n$ sont des constantes de Freundlich associées à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption respectivement. Les données d'adsorption obtenues pour ce modèle sont présentées dans le tableau 1.

$$\text{Log } Q_E = \text{Log } F + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_E \quad (5)$$

III.7.3 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) [43] suppose que la surface du matériau est hétérogène. Ce modèle est plus général que l'isotherme de Langmuir et Freundlich, il peut être utilisé pour décrire l'adsorption sur les deux types de surfaces homogène et hétérogène [44]. La forme linéaire de l'équation de (D-R) est donnée par l'équation (6) :

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

K (mol^2/J^2) est une constante de l'énergie d'adsorption, Q_m est la capacité d'adsorption et ε le potentiel Polanyi donné comme suit :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

Où R constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et T la température en Kelvin (K).

Les valeurs de Q_m et K sont déduites à partir du graphe $\text{Ln } Q_E = f(\varepsilon \varepsilon^2)$; l'énergie d'adsorption E_a (KJ/mol) est l'un des paramètres les plus importants qui déterminent le type d'adsorption (chimique ou physique) et il est calculé à partir de l'équation (8).

$$E_a = \frac{1}{(-2K)^{\frac{1}{2}}} \quad (8)$$

Si $1 < E_a(\text{KJ/mol}) < 8$, le mécanisme dominant est la physisorption. Si $8 < E_a(\text{KJ/mol}) < 16$, chimisorption l'emporte [45]. Les constantes d'isotherme ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkeviche (D-R) sont mentionnés dans le tableau 1.

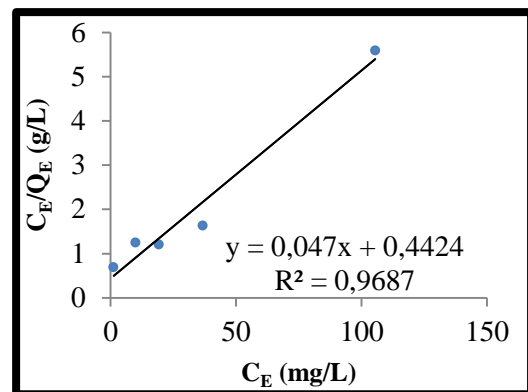


Figure 11. Isotherme d'adsorption de l'uranium (VI) sur le matériau I

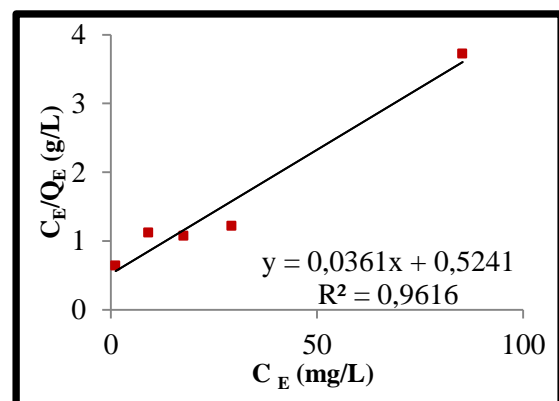


Figure 12. Isotherme d'adsorption de l'uranium (VI) sur le matériau II

Tableau 1. Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R^2 de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux I et II.

| Adsorbants | Modèle de Freundlich | | | Modèle de Langmuir | | | Modèle de D-R | | | |
|--------------------------|----------------------|-------|-------------|--------------------|----------|-------------|-----------------------|-------------------|----------------|-------------|
| | F (L/g) | n | R^2 | Q_{max} (mg/g) | K (L/mg) | R^2 | Q_m (mol/g) | K (mol/L) | E_a (KJ/Mol) | R^2 |
| Zéolithe L (material I) | 1.997 | 1.706 | 0.88 | 21.276 | 0.106 | 0.96 | $7.04 \cdot 10^{-04}$ | $5 \cdot 10^{-9}$ | 10 | 0.92 |
| Zéolithe L (material II) | 1.953 | 1.544 | 0.92 | 27.701 | 0.069 | 0.96 | $1.02 \cdot 10^{-03}$ | $5 \cdot 10^{-9}$ | 10 | 0.94 |

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log } Q_e - K_{1ads} \frac{t}{2,303} \quad (9)$$

Modèle pseudo-deuxième-order :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_{2ads} Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (10)$$

D'après les valeurs des coefficients de corrélation des modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R), il ressort que le modèle de Langmuir est le plus convenable pour présenter l'isotherme d'équilibre d'adsorption de l'uranium (VI) sur les matériaux I et II ; nous remarquons que **le modèle de Langmuir** représente mieux les données expérimentales, ceci est due à la distribution homogène des sites actifs sur les matériaux K-LTL. La constante Q_{max} représente la capacité d'adsorption d'une monocouche, sa valeur est de l'ordre de **21.27 mg/g** pour le matériau I et de **27.70 mg/g** pour le matériau II pour un rapport de 5g/L, ces valeurs sont en concordance avec les valeurs expérimentales trouvées. L'adsorption des ions uranyles sur les matériaux élaborés K-LTL est de type **chimisorption** car la valeur de E_a trouvée par le modèle de Dubinin-Radushkevich est supérieure à 8 KJ/mole [46]. Ceci suggère que l'uranium (VI) a été adsorbé suite à une réaction d'échange d'ions.

III.8 Cinétique d'adsorption

Pour examiner le mécanisme dirigeant le processus de l'adsorption de l'uranium (VI) sur les matériaux élaborés et déterminer l'ordre de la réaction, deux modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre [47,48].

Les équations liées aux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont données comme suit:

Modèle pseudo –premier order :

Où :
 k_1 (min^{-1}) et K_2 (g/mg min) sont les constantes de vitesse du premier et du deuxième ordre, Q_e et Q_t sont les quantités de l'uranium (VI) adsorbées en (mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement. Les valeurs de Q_e , k_1 et k_2 ont été déterminées à partir des graphes montrés par les figures 13,14 et 15. Les paramètres cinétiques des modèles premier et deuxième ordre de l'adsorption de l'uranium sur les deux matériaux élaborés sont illustrés dans le tableau 2.

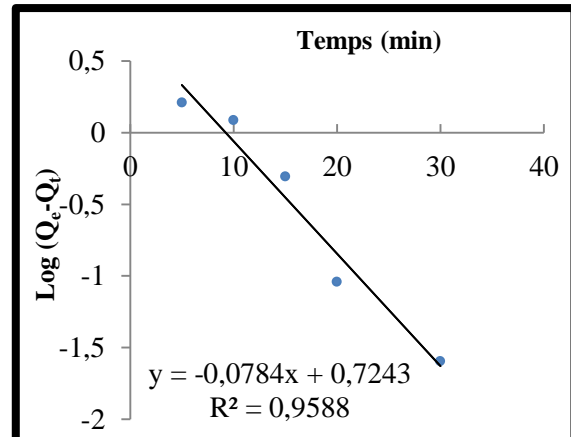


Figure 13. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de U(VI) sur le matériau I

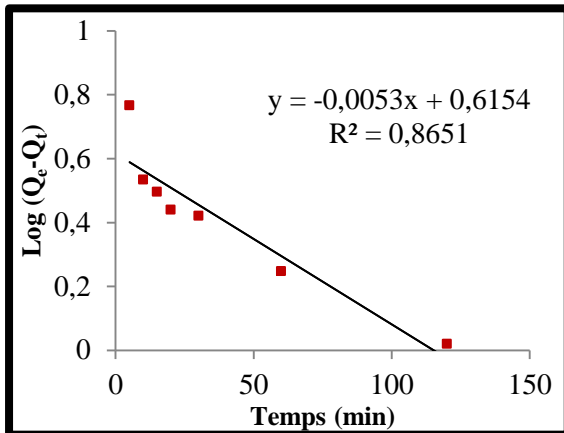


Figure 14. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de U(VI) sur le matériau II

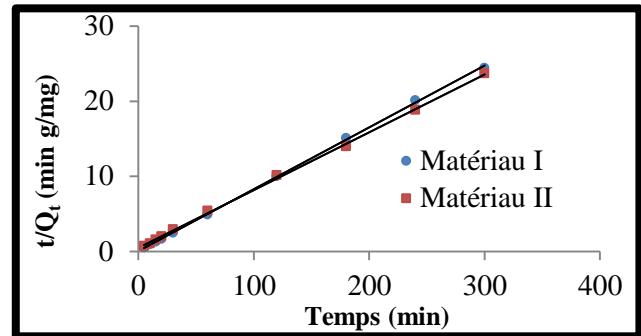


Figure 15. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption de U(VI) sur les matériaux (I et II)

Tableau 2. Constantes de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre, déterminés en utilisant le coefficient de distribution

| Adsorbants | Pseudo- first ordre | | | Pseudo-second ordre | | | |
|----------------------|---------------------|--|----------------|---------------------|-------------------------------|--------------|----------------|
| | Qe (mg/g) | K _{1ads} (min ⁻¹) | R ² | Qe (mg/g) | K _{2ads} (g/ mg min) | h (mg/g min) | R ² |
| Matériau I K-LTL | 5.3003 | 0.18 | 0.95 | 12.150 | 0.157 | 23.255 | 0.99 |
| Matériau II K-LTL | 4.1248 | 0.012 | 0.86 | 12.987 | 0.012 | 2.1199 | 0.99 |

D'après les résultats du tableau 2, l'adsorption des ions uranyles est correctement décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre, avec $R^2 > 0,999$. Selon Ho et McKay [48], l'adsorption est de type **chimisorption**, avec formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du matériau K-LTL et les ions uranyles. Il est plus probable de prédire qu'au cours du processus d'adsorption il ya formation des forces de valence à travers le partage d'électrons entre les ions uranyles et l'adsorbant.

III.9 Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG), l'enthalpie de la réaction d'adsorption (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) sont

Kd obtenu à partir de l'équation de Van't Hoff ($\ln K_d = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT)$), l'énergie libre a été calculée à partir de la formule suivante $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Les résultats sont représentés dans le tableau 3. $\ln(K_d)$ en fonction de la température d'adsorption a été représentée sur les figures 16 et 17. L'enthalpie standard de la réaction d'adsorption ΔH^0 est trouvée 19,524 KJ/mol pour le matériau I 25,575 KJ/mol pour le matériau II; ces résultats indiquent que le processus d'adsorption pour les deux matériaux est endothermique. Les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG_{ads}^0) et la valeur positive de l'entropie indiquent la faisabilité et la spontanéité de la réaction d'adsorption. L'adsorption est plus favorable dans les températures élevées; la valeur positive de l'entropie favorise la stabilité de la sorption [49,50].

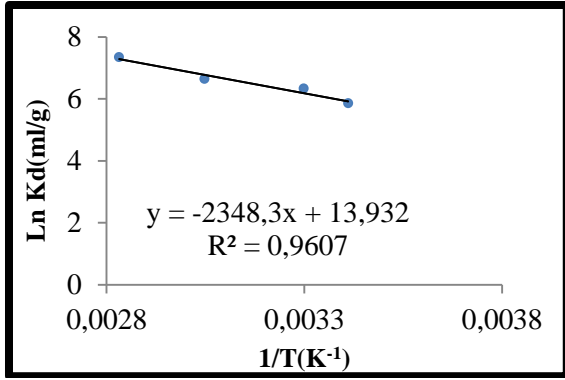


Figure 16. Variation de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de l'uranium sur le matériau I

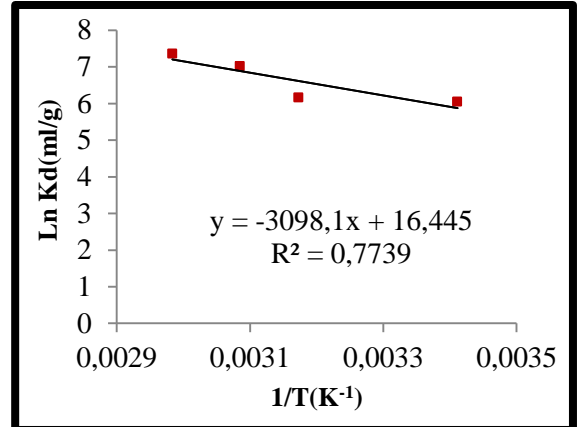


Figure 17. Variation de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de l'uranium sur le matériau II

Tableau 3. Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux I et II à différentes températures.

| Adsorbants | ΔH^0 (KJ mol ⁻¹) | ΔS^0 (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔG^0 (KJ. mol ⁻¹) | | | |
|------------------------|---|---|--|------------|------------|------------|
| | | | 293.15 (K) | 303.15 (K) | 328.15 (K) | 353.15 (K) |
| Matériau I (K-LTL) | 19.524 | 0.116 | 293.15 (K) | 303.15 (K) | 328.15 (K) | 353.15 (K) |
| | | | -14.432 | -15.591 | -18.486 | -21.382 |
| Matériau II (K-LTL) | 25.757 | 0.137 | 293.15 (K) | 315.15 (K) | 324.15 (K) | 335.15 (K) |
| | | | -14.323 | -17.3325 | -18.562 | -20.0662 |

III.10 Désorption et régénération

Afin d'estimer la réversibilité de la sorption de l'uranium, les expériences de désorption utilisant différentes concentrations de l'acide nitrique (0.01, 0.05 et 0.1N) avec un rapport de 5g/L ont été réalisées à la température ambiante. Les résultats sont présentés sur les figures 18 et 19.

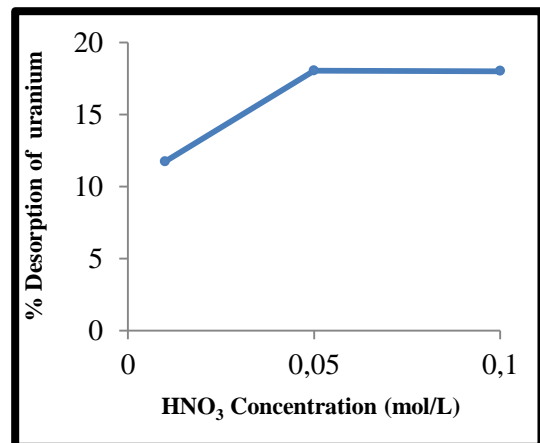


Figure 18. Effet de la concentration de l'acide nitrique sur le rendement de la désorption de l'uranium sur le matériau I

Nous constatons que le pourcentage de désorption augmente avec l'augmentation de l'acide nitrique jusqu'à atteindre un palier à 0.05N pour les deux

matériaux; cette concentration en acide nitrique est suffisante pour le processus de désorption dans ces conditions. Pour le matériau I, le maximum de désorption ne dépasse pas les 20%, par contre pour le matériau II, le pourcentage atteint presque les 90% pour un cycle de traitement. Nous pouvons conclure que l'adsorption est un processus réversible et la récupération de l'uranium à partir de U-KLTL est efficace avec une solution de 0.05N de HNO₃. Pour le matériau I, il faut utiliser deux ou trois autres cycles pour le traitement et la récupération des ions uranyles au maximum.

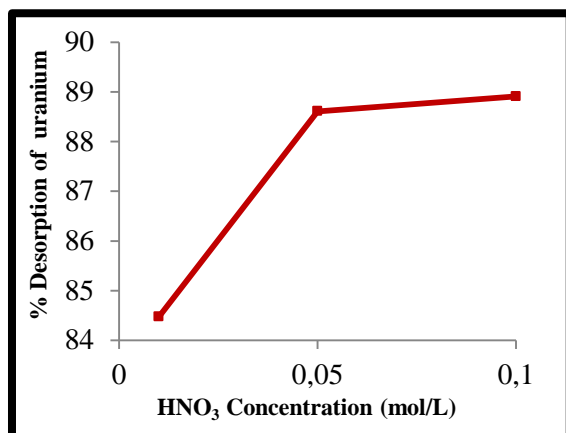


Figure 19. Effet de la concentration de l'acide nitrique sur le rendement de la désorption de l'uranium sur le matériau II

IV. Conclusion

Les travaux décrits dans cette étude apportent une contribution à la recherche de nouveaux adsorbants caractérisés par une grande capacité d'adsorption pour pouvoir remédier aux problèmes des effluents uranifères. Le matériau adsorbant zéolithe L a été élaboré par voie hydrothermale. La caractérisation des matériaux obtenus a permis de confirmer l'obtention de la zéolithe K-LTL. Les résultats de cette étude nous ont permis de mettre en évidence le rôle important que joue la composition du gel (plus particulièrement la quantité en eau) sur la morphologie et la taille des cristaux. A cette fin, nous avons élaboré deux zéolithes de type L, cylindrique et oblongue. Les deux matériaux ont une grande stabilité thermique jusqu'à 800°C. Les isothermes d'équilibre d'adsorption de l'uranium (VI) sur les zéolithes L sont en parfaite concordance avec le modèle de Langmuir.

Il a été trouvé que la capacité d'adsorption est de l'ordre de 22 et de 28 mg/g pour le matériau I et le matériau II respectivement et ce pour un rapport

solide/liquide 5g/L. il se trouve que l'adsorption de l'uranium sur ces deux matériaux est de type chimisorption. L'adsorption des ions uranyles est correctement décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre. L'étude de l'adsorption des ions uranyles par les matériaux I et II à différentes températures du milieu réactionnel nous a montré que l'augmentation de la température, améliore nettement la capacité d'adsorption. Le processus d'adsorption pour les deux matériaux I et II est endothermique. Les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG°_{ads}) et la valeur positive de l'entropie indiquent la faisabilité et la spontanéité de la réaction d'adsorption; elle est plus favorable aux températures élevées. La valeur positive de l'entropie favorise la stabilité de la sorption. L'étude de la désorption a révélé que la récupération des ions uranyles est de l'ordre de 20% pour le matériau I et de 90% pour le matériau II et ce en utilisant de l'acide nitrique à 0.05N pour un seul cycle de traitement.

V. References

1. Akyil, S.; Aslani, M.A.A.; Eral, M. Sorption characteristics of uranium onto composite ion exchangers, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 256 (1) (2003) 45-51.
2. 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* 296 (2006) 434-441.
3. Singh, B.K.; Tomar, R.; Kumar, S.; Aishwarya, J.; Tomar, B.S.; Manchanda, V.K. Sorption of ¹³⁷Cs, ¹³³Ba and ¹⁵⁴Eu by synthesized sodium aluminosilicate (Na-As). *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 771-776.
4. Garcia-Sanchez, A.; Alastuey, A.; Querol, X. Heavy metals adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *The Science of the Total Environment* 242 (1999) 179-188.
5. Castaldi, P.; Santona, L.; Enzo, S.; Melis, P. Sorption process and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations. *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 428-434.
6. Nibou, D.; Mekatel, H.; Amokrane, S.; Barkat, M.; Trari, M. Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 637-646.
7. Akyil, S.; Aslani, M.A.A.; (Olmez) Aytas, S. Distribution of uranium on zeolite X and investigation of thermodynamic parameters for this system. *Journal of Alloys and Compounds* 271-273 (1998) 769-773.
8. Olguin, M.T.; Solache-Rios, M.; Acosta, D.; Bosch, P.; Bulbulian, S. Uranium sorption in zeolite X: the valence effect. *Microporous and Mesoporous Materials* 28 (1999) 377-385.
9. Kresou, A.; Xenidis, A.; Panias, D. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. *Minerals Engineering* 16 (2003) 1363-1370.

10. Nibou, D.; Khemaissia, S.; Amokrane, S.; Barkat, M.; Chegrouche, S.; Mellah, A. Removal of UO_2^{2+} onto synthetic NaA zeolite. Characterization, equilibrium and Kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 296-305.
11. Gaona-Gomez, A.; Cheng, C-H. Modification of zeolite L (LTL) morphology using diols $(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_{2n+2}$ On ($n=0,1,$ and 2). *Microporous and Mesoporous Materials* 153 (2012) 227-235.
12. D.W.Breck. Zeolite Molecular Sieves structure Chemistry and Use, Eds, Wiley Interscience, New York (1974).
13. Deka, R Ch.; Vetrivel, R. Molecular graphics and structural fitting of aromatics in large-pore zeolites. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 16 (3) (1998) 157-161.
14. Breck, D.; Acara, N. PATENT ,U.S. 3216789 (1965).
15. Barrer, R.M. and H.Villinger . X-Ray Powder refinement. *Z. Kristallogr* 128 (1969) 270-352.
16. Barlocher, C.; Meier, W.M.; Olsen, D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier Amsterdam, 2001.
17. Hansenne, C.; Jousse, F.; Leherte, L.; Vercauteren, D.P. Dynamic of Benzene in zeolite KL. *Journal of Molecular Catalysis* 166 (2001) 147-165.
18. Ko, Y S.; Ahn, W S. Hydrothermal synthesis of zeolite L in a Na^+/K^+ alkali system. *Korean J. Chem. Eng.* 25 (6) (2008) 1546-1552.
19. Arean, C.O. ; Bibiloni, G.F. ; Delgado, M.R. FT-IR spectroscopic and thermodynamic study on the adsorption of carbon dioxide and dinitrogen in the alkaline zeolite K-L. *Applied Surface Science* 259 (2012) 367-370.
20. Lee, T P. ; Saad, B.; Ng, E P.; Salleh, B. Zeolite linde type L as micro-solid phase extraction sorbent for the high performance liquid chromatography determination of ochratoxin A in coffee and cereal. *Journal of Chromatography A*, 1237 (2012) 46-54.
21. White, J. ; Dutta, P.K. ; Shqau, K. ; Verweij, H. Synthesis of zeolite L membranes with sub-micro to micron thicknesses. *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 389-398.
22. Itani, L. Ph.D.Thesis, University of Haute Alçace, France, 2010.
23. Fibikar, S.; Rinke, M.T.; Schafer, A.; De Cola, L. Quantification of cation-exchanged zeolites by XPS and EDS: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials* 132 (2010) 296-299.
24. Snell, F.D. Photometric & Fluorometric Methods of Analysis. *J.Wiley & Sons, New York*, (1978).
25. Fritz, J. ; John-Richard, M. Colorimetric Uranium determination with Arsenazo. *Analytica. Chimica.Acta.* 20 (1959) 164-171.
26. Savvin, S.B. Analytical Applications of Arsenazo III. Part II: determination of thorium, uranium, protactinium, neptunium, hafnium and scandium. *Talanta* 11(1964) 1-6.
27. Wong, J.T. ; Ng, E.P. ; Adam F. Microscopic investigation of nanocrystalline zeolite L synthesized from rice hush ash. *Journal of Am.Ceram.Soc.* 95 (2012) 805-808.
28. Treacy, M.M.J. ; Higgins, J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for zeolites. Amsterdam, Elsevier, 2001.
29. Gallegos, N. G. ; Alvarez, A. M. ; Cagnoli, M.V. ; Bengoa, J. F.; Cano, L. A. ; Mercader, R. C. ; Marchetti, S.G. Fischer-Tropsch Bengoa, synthesis using iron supported on potassic LTL zeolite and modified with Cs. *Catalysis Today* 107-108 (2005) 355-361.
30. Wan, Y. ; Williams, C.D. ; Duke, C. V.A.; J Cox, J. Zeolite L synthesis using different molar gel compositions for the purpose of minimizing reagent waste. *Microporous and Mesoporous Materials* 47(2001) 79-84.
31. Bhat, S.D.; Niphadkar, P.S.; Gaydhankar, T.R.; Awate, S.V. ; Belhekar, A.A. ; Joshi, P.N. High temperature hydrothermal crystallization, morphology and yield control of zeolite type K-LTL. *Microporous and Mesoporous Materials* 76 (2004) 81-89.
32. Ko, Y. S.; Ahn, W. S. Synthesis and Characterization of zeolite L. *Bull. Korean Chem Soc.* 20 (2) (1999) 1-6.
33. Huo, Q. ; Dou, T.; Zhao, Z. ; Pan, H. Synthesis and application of a novel mesoporous zeolite L in the catalyst for the HDS of FFC gasoline. *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 101-108.
34. Anirudhan, T.S.; Rijith, S. Synthesis and characterization of carboxyl terminated poly(methacrylic acid) grafted chitosan/bentonite composite and its application for the recovery of uranium (VI) from aqueous media. *Journal of Environmental Radioactivity* 106 (2012) 8-19.
35. Gok, C. ; Aytas, S. Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials* 168 (1) (2009) 369-375.
36. Abbasizadeh, S. ; Keshtkar, A. R.; Mousavian, M. A. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium (VI) and thorium (IV) removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 220 (2013) 161-171.
37. Aytas, S. ; Turkozu, D. ; Gok, A C. Biosorption of uranium (VI) by bi-functionalized low cost biocomposite adsorbent. *Desalination* 280 (1-3) (2011) 354-362.
38. Sprynskyy, M. ; Kovalchuk, I.; Buszewski, B. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 181 (1-3) (2010) 700-707.
39. Guerra, D L. ; Airoidi, C. ; Lemos, V P. ; Angélica, R S. Adsorptive, thermodynamic and Kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for Zinc cation removal. *Journal of Hazardous Materials* 155 (1-2) (2008) 230-242.
40. 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* 93 (3) (2007) 127-143.
41. 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* 93 (3) (2007) 127-143.
42. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361-1403.
43. Freundlich, H. Over the adsorption in solution. *Journal. Physics Chemistry* 57 (1906) 384-470.
44. Dubinin, M.M. ; Radushkevich, L.V. *Chemisches Zentralblatt* 1 (1947) 875-890.
45. 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* 103 (1) (2012) 20-29.
46. Aytas, S. ; Yurtlu, M. ; Donat, R. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 667-674.
47. Fafous, I. ; Dawoud, J. N. Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution. *Applied Surface Science* 259 (2012) 433-440.

48. HO, Y. S. Citation review of Lagergren Kinetic rate equation on adsorption reactions. 2004, *Scientometrics*, 171-177.
49. Ho, Y.S. ; Mckay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, 34 (1999) 451-465.
50. Akkaya, R. Removal of radioactive elements from aqueous solutions by adsorption onto polyacrylamide-expanded perlite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Desalination* 321 (2013) 3-8.
51. Li, S. ; Bai, H. ; Wang, J. ; Jing, X. ; Liu, Q. ; Zhang, M. ; Chen, R. ; Liu, L. ; Jiao, C. In situ grown of nano-hydroxyapatite on magnetic CaAl-layered double hydroxides and its application in uranium removal. *Chemical Engineering Journal* 193-194 (2012) 372-380.

Please cite this Article as:

Khemaissia S., Benturki A., Bendjeriou F., Benyounes H., Berrached A., *Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zéolithe KLTL: Etude cinétique, thermodynamique et isotherme d'adsorption*, **Algerian J. Env. Sc. Technology**, 3:1 (2017) 15-28