



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à la:

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Chimie analytique et environnement*

Par :

Mr BELYOUCI Ousama

Sur le thème

**Le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique
dans la rétention du Praseodymium et du cadmium.
Optimisation des procédés**

Soutenue publiquement le /06/ 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Abderrahim Omar	Professeur	Univ. de Tlemcen	Président
Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Univ. de Tlemcen	Directeur de thèse
Mme Benyounes Hassiba	Professeur	Univ. des Sciences et Technologie d'Oran	Examinatrice
Mr Haddou Boumediene	Professeur	Univ. des Sciences et Technologie d'Oran	Examineur
Mme Negadi Latifa	Professeur	Univ. de Tlemcen	Examinatrice

**Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie**



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM

Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi.
A mon cher frère, adorable sœur, cousins, oncles, tantes et spécialement mon grand père
A mes deux amis Mourad et Ahmed qui m'ont encouragé durant toutes mes études
A ma femme et nos futures enfants
A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour.

Ce travail a été réalisé au sein du *Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P »* de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, sous la direction de monsieur **Mohamed amine DIDI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a accordé une très grande importance à ce travail et la confiance qu'il m'a constamment témoigné ont été pour moi très motivantes. Je lui adresse ma gratitude pour l'attention, les conseils, les encouragements, la patience, la gentillesse pendant mes travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mr Abderrahim Omar** Professeur à l'Université de Tlemcen qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à **Mr. Haddou Boumediène**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie d'Oran, **Madame Benyounes Hassiba**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie d'Oran, et **Madame Negadi Latifa**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'ils ont octroyé à ce travail en acceptant de le juger et pour avoir honoré de leur présence le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à **M^{lle} Benaouda Wafaâ**, technicienne du laboratoire des Technologies de Séparation & de Purification (LTSP),

Un grand merci à tous mes **collègues**, pour leur encouragement et leur sympathie et les moments passés ensemble. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus distingués.

Enfin, je ne saurais quoi dire pour remercier ceux qui ont été l'origine de tout :
ma Mère et mon père.

Merci

Symboles & Abréviations

Abs : l'absorbance.

[A]_L : la concentration du soluté A dans la phase liquide.

[A]_s : la concentration du soluté A dans la phase solide.

C : La concentration de la solution étudiée

C₀ : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse.

C_e : la concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

D : le coefficient de distribution (ou de partage).

F : le nombre unidimensionnel (q_t/q_e).

IR : l'infrarouge.

q_e : la quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

K_F et **n** : les constantes de Freundlich.

K_L : la constante d'équilibre de Langmuir.

b_T et **A_T** sont des constantes d'isotherme de Temkin,

K₁ : la constante de vitesse à l'équation du pseudo premier ordre.

K₂ : la constante de vitesse à l'équation du pseudo seconde ordre.

L : Le trajet optique (épaisseur de la cuve).

M : les masses molaires du Pr(III) et Cd(II).

m : la masse des particules magnétiques.

x : masse de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg).

q_e : la quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

q_m : la quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant.

q_t : la quantité de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant à l'instant t.

R : la constante des gaz parfaits.

t : le temps.

T : température en kelvin.

tpm : tours par minute.

UV : l'ultraviolet.

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique.

V : le volume de la solution aqueuse (mL),

Vis : le visible.

ϵ : le coefficient d'extinction molaire.

Φ : la vitesse d'agitation.

CA : le charbon actif

m_s : l'aimantation spécifique

μ : le moment magnétique

Nps : nanoparticules.

λ : la bande d'adsorption.

w : la masse d'extractant.

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------	-----------

PARTICULES MAGNETIQUES/ AGENTS EXTRACTANTS

I. Introduction	03
II. Nanoparticules et suspensions colloïdales	03
II. 1. Qu'est ce qu'une nanoparticule	03
II.2 le domaine colloïdal	03
III. Particules magnétiques	04
III. 1. Définition d'un ferrofluide	05
III. 2. Historique de la synthèse des fluides magnétiques	06
III. 3. Composition chimique	06
III. 3. 1. Les particules solides	06
III. 3. 1. Le liquide porteur	06
III. 4. Exemples de quelques ferrofluides	07
III. 5. Propriétés magnétiques des grains particuliers	07
III. 6. Stabilité	09
III. 7. Utilisation des particules magnétiques	10
IV. Les oxydes de fer magnétiques	10
IV. 1. Définition	10
IV. 2. Principaux types d'oxydes de fer	11
IV. 2. 1. L'hématite (α-Fe₂O₃)	11
IV. 2. 2. La magnétite (Fe₃O₄) et la maghémite (γ-Fe₂O₃)	11
IV. 3. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer	12
IV. 3. 1. Conditions de synthèse	12
IV. 3. 2. Bilan de synthèse	13
V. Fonctionnalisation des particules magnétiques	14
VI. Les argiles	14
VI. 1. Types et structure de minéraux argileux	15

VI. 1. 1. Structure des minéraux argileux	15
VI. 1. 2. Type de minéraux argileux	16
VII. La Bentonite	18
VII. 1. Caractéristique physique des montmorillonites	19
VII. 1. 2. Capacité d'échange cationique (CEC)	19
VII. 1. 2. Capacité de gonflement, rôle des cations compensateurs	19
VII. 2. Domaines d'application de la montmorillonite	19
VIII. Le Charbon actif	20
VIII. 1. Synthèse	20
VIII. 1. 1. Pyrolyse	21
VIII. 1. 2. Activation	21
VIII. 2. Types des charbons actifs	22
VIII. 3. Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	23
VIII. 4. Applications	24

LES METAUX / LES TECHNIQUES DE SEPARATION

I. La pollution et les risques de l'exposition aux métaux lourds	25
I.1 Définition du terme « métaux lourds »	25
I.2 Sources d'émission	26
I.2.1 Sources naturelles	26
I.2.2 Sources anthropiques	26
I.3. Classification des métaux lourds	27
I. 4. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide	27
I. 4. 1. Adsorption	28
I. 4. 2. Précipitation	28
I. 4. 3. Inclusion (piégeage mécanique)	28
I.5 toxicité et réglementation	29
I.6. Impact des métaux lourds sur la sante	29
II. Revue sur le cadmium	31
II. 1. Historique	31
II. 2. Origine	31
II. 3. Propriétés physico-chimiques	31
II. 4. Spéciation	32

II. 5. Sources d'exposition	32
II. 6. Impact sur l'environnement	33
II. 7. Impact sur la santé	34
II. 8. Utilisation	34
III. Les terres rares	35
IV. Revue sur praséodyme	36
IV. 1. Description du praséodyme	36
IV. 2. Propriétés physiques et chimiques de praséodyme	36
IV. 2. 1. Propriétés physiques	36
IV. 2. 2. Propriétés chimiques	36
IV. 3. Impact sur la santé et l'environnement	37
IV. 4. Applications	37
V. Techniques de séparation	37
V. 1. Introduction	37
V. 2. Les procédés de séparation	38
V. 3. Techniques de dépollution des effluents aqueux	39
V. 4. Principe de l'extraction liquide – solide	39
V. 5. Description du système d'extraction liquide-solide	40
VI. Décontamination d'effluents par adsorption	40
VI. 1. Généralité sur l'adsorption	40
VI. 2. Types d'adsorption	42
VI. 2. 1. Adsorption physique (physisorption)	42
VI. 2. 2. Adsorption chimique (chimisorption)	42
VI. 3. Capacité d'adsorption	43
VI. 4. Matériaux adsorbants	44
VI. 5. Mécanisme d'adsorption	45
VI. 6. Modèles d'isothermes d'adsorption	47
VI. 6. 1. Les modèles cinétiques d'adsorption	46
VI. 6. 1. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	46
VI. 6. 1. 2. Modèle du pseudo seconde ordre	47
VI. 6. 2. Modèles d'isothermes d'adsorption	47
VI. 6. 2. 1. isotherme de Freundlich	48
VI. 6. 2. 2. Isotherme de Langmuir	49

VI. 6. 2. 3. Isotherme de Temkin	49
VI. 7. Approche thermodynamique	50

MATERIEL ET METHODES

I. Introduction	51
II. Réactifs chimiques	51
III. Appareils et instruments de mesure	52
IV. Préparation des extractants	53
IV. 1. Purification de la bentonite	53
IV. 2. Synthèse des extractants magnétiques (la bentonite magnétique et le charbon actif magnétique)	53
V. Extraction des métaux	53
VI. Analyse	54
VI. 1. Dosage des ions Pr³⁺ par spectrophotométrie UV-visible	54
VI. 1. 1. Caractéristiques physico-chimiques du complexant arzenazo (III)	54
VI. 2. Dosage des ions Cd²⁺ par spectrophotométrie d'absorption atomique	55
VII. Préparation des solutions	55
VII. 1. Préparation d'une solution mère du mélange Pr(III) et Cd(II) a 10⁻³ mol.L⁻¹	55
VII. 2. Préparation de la solution d'Arsénazo(III)	55
VIII. Etude cinétique d'adsorption	56
VIII. 1. Détermination du temps d'équilibre	56
IX. Etude paramétrique d'adsorption	56
IX. 1. Effet de la concentration initiale en cadmium	56
IX. 2. Effet de la masse des particules	56
IX. 3. Effet de pH initial	57
X. Modélisation des plans factoriels	57
X. 1. Réalisation d'un plan factoriel des extractions de Pr³⁺ et Cd²⁺ par la bentonite magnétique	57
X. 2. Réalisation d'un plan factoriel quadratique des extractions de Pr³⁺ et Cd²⁺ par le charbon actif magnétique	58

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction	59
II. Caractérisation technique	59
II. 1. Caractérisation de la bentonite magnétique	59
II. 2. Caractérisation de charbon actif magnétique	62
III. Extraction et procédure d'analyse	65
A. Extraction liquide - solide par la bentonite magnétique	67
I. Extraction du praséodyme et cadmium	67
I. 1. Effet du temps de contact	67
I. 2. Etude cinétique de sorption des ions Pr(III) et Cd(II)	68
I. 3. Modèles de diffusion	71
I. 4. Effet de pH initial de la solution	74
1.5. Effet de la concentration initiale en bentonite magnétique	76
I.6. Effet de la concentration initiale en Pr(III) et Cd(II)	78
I. 5. Isotherme d'adsorption des ions	79
I. 5. 1. Isotherme de Langmuir	79
I. 5. 2. Isotherme de Freundlich	80
I. 5. 3. Isotherme de Temin	82
II. Méthodologie des plans d'expériences	83
II. 1. Introduction	83
II. 2. Matrice d'expériences/ réponses expérimentales	84
II. 3. Modélisation des résultats par un plan factoriel d'ordre 2³	84
II. 4. Interprétation des résultats	85
II. 5. Test de student et analyse de la variance	87
Ii. 6. Interprétation des interactions	90
II. 7. Réponses de surface	92
B. Extraction liquide - solide par le charbon actif magnétique	94
I. Extraction du praséodyme et cadmium	94
I. 1. Effet du temps de contact	94

I.2. Etude cinétique de sorption des ions Pr(III) et Cd(II)	95
I.3. Application du modèle de Boyd	97
I.4. Etude de la diffusion des ions Pr(III) et Cd(II)	98
II. Méthodologie des plans d'expériences	99
II. 1. Introduction	99
II. 2. Matrice d'expériences/ réponses expérimentales	100
II. 3. Modélisation des résultats par un plan factoriel quadratique	102
II. 4. Interprétation des résultats	102
II. 5. Test de student et analyse de la variance	104
II. 6. Interprétation des interactions	107
II.7. Réponses de surface	111
Conclusion générale	113
Référence bibliographiques	115

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

L'environnement connaît un problème de pollution qui est devenu prioritaire dans le monde, à cause de la contamination par les métaux lourds. Afin de diminuer les risques d'exposition à ces éléments qui sont nocives pour la santé de l'être humain et peuvent se répercuter sur la faune animale; les lois environnementales sont devenues plus sévères, surtout pour les rejets industriels (cosmétiques, plastiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, etc.). Pour cela, le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds est devenu une étape importante avant de les libérer dans la nature. On peut conclure donc que la chimie de séparation et de purification est un domaine de recherche d'actualité.

La science séparative est devenue un des plus grands axes demandé à l'échelle industrielle, vue la diversité des domaines (médicales, métallurgiques, radioactives, papeteries.. etc.) et la variété des rejets qui sortent. Pour cela de nombreux procédés d'élimination et de récupération de métaux présents dans les effluents aqueux se sont développés tels que l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la précipitation et l'échange ionique. Non seulement les chercheurs et les ingénieurs sont préoccupés par la séparation de ces métaux mais aussi à la préconcentration de ces métaux dans une phase solide pour une éventuel valorisation là où le bilan économique devient rentable.

L'extraction liquide-solide est une méthode de séparation physico-chimique très performante et moins couteuse que la méthode d'extraction par solvant. Cette méthode a retenu l'attention de plusieurs chercheurs, d'où vient l'idée de développer des matériaux à l'échelle nanométrique pour augmenter la surface de contact.

Les extractants développés dans ces derniers temps, sont à base de particules magnétiques avec une taille de particules très fines. Ils sont caractérisés par une cinétique rapide, un rendement meilleur, avec la possibilité de régénération et réutilisation. Les propriétés magnétiques des particules permettent une séparation facile d'un milieu aqueux par une simple application d'un aimant. Cette caractéristique permet d'abandonner les méthodes qui consomment le temps et l'énergie telle que la centrifugation.

La récupération du praséodyme est désormais indispensable à cause de la demande croissante dans divers domaines, alors il est nécessaire de développer des méthodes pour son extraction à partir d'autres sources.

Toutefois le praséodyme est un métal qui présente des dangers sur l'environnement et spécialement l'être humain, l'élimination de ce métal dans un milieu qui contient du cadmium fera l'objet de notre étude. On a étudié l'extraction du praséodyme et le cadmium présents dans le même milieu par la bentonite magnétique et le charbon actif magnétique.

L'objectif de notre travail a été d'élaborer deux systèmes à base de nanoparticules magnétiques capables de sorber des espèces inorganiques polluantes et pouvant être ensuite retirées du milieu à dépolluer par séparation magnétique.

- Dans la première partie, on a synthétisé les différents extractants solides à base de particules magnétiques, qui sont utilisés pour l'extraction des métaux à partir des solutions aqueuses.
- Dans la deuxième partie, on caractérise les extractants synthétisés précédemment.
- Dans la troisième partie, on optimise les conditions de sorption des métaux, à partir de solutions aqueuses.
- La dernière partie de ce chapitre présente l'étude, par deux plans factoriels à trois variables.

Le manuscrit est divisé en trois parties. Une partie théorique qui porte sur la théorie des extractants organophosphorés, les particules magnétiques, les différentes techniques de fonctionnalisation des particules magnétiques, la pollution par les métaux, et le développement des méthodes d'extraction et de récupération des métaux toxiques et/ou stratégiques en particulier par extraction liquide – solide.

La partie expérimentale commence par une présentation des appareils utilisés, avec une description de l'ensemble des expériences menées, les produits utilisés, la préparation des différentes solutions de cations métalliques, les plans factoriels étudiés pour l'optimisation des processus.

Dans la partie résultats et discussion de cette thèse, on a abouti à des résultats permettant de déterminer les différents paramètres influents sur l'extraction liquide-solide, et les conditions optimales pour avoir une bonne extraction.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale et perspective.

REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION

La nanoscience est l'une des plus importantes recherches et développements dans la science moderne, l'utilisation des matériaux de taille nanométrique offre plusieurs avantages due à leurs tailles uniques et leurs propriétés physiques. Dans un contexte où les technologies actuelles permettent de manipuler la matière et de synthétiser des produits à l'échelle atomique, les nanoparticules démontrent des propriétés totalement différentes des produits de même composition mais de plus forte taille [01].

De nos jours, les colloïdes sont dotés de propriétés spécifiques : ils peuvent être magnétiques, diélectriques, fluorescents, adhésifs, et même avoir plusieurs propriétés à la fois. Ces propriétés permettent d'accéder à des champs d'applications de plus en plus sophistiqués.

Dans la plupart des cas, l'association entre les caractéristiques browniennes des colloïdes et leurs propriétés spécifiques ouvre de nouvelles perspectives.

II. NANOPARTICULES ET SUSPENSIONS COLLOÏDALES

II.1. QU'EST CE QU'UNE NANOPARTICULE ?

Il n'existe pas de définition internationale normative de ce qu'est une nanoparticule, mais un extrait du nouveau document PAS71 (Royaume-Uni) mentionne : « *une nanoparticule est un corps ayant une dimension de l'ordre de 100 nm ou moins* ».

Une remarque est associée à cette définition : « Propriétés uniques qui différencient les nanoparticules des matériaux d'origine, typiquement développées à une échelle critique de 100 nm ». Les « nouvelles propriétés » mentionnées sont donc entièrement dépendantes du fait qu'à l'échelle des nanoparticules, les propriétés physico-chimiques de celles-ci sont différentes des propriétés du solide macroscopique, en partie dû à leur rapport surface/volume élevé ainsi qu'à des effets quantiques de taille [02].

II.2 LE DOMAINE COLLOÏDAL

Une dispersion (ou suspension) colloïdale est définie comme un système multiphasique (à l'échelle microscopique), dans lequel une phase discrète (ou phase éparpillée) est dispersée dans un milieu continu (ou dispersant), de constitution différente, sans être dissous par lui [02].

Les colloïdes ou « solutions colloïdales » sont des mélanges sous forme de liquides ou de gels qui contiennent des particules finement divisées en suspension. Ces nanoparticules ou objets colloïdaux sont des entités formées d'atomes, métalliques dans notre cas, et présentent une taille suffisamment petite pour que le mélange reste homogène.

En effet, la stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques de répulsion qui existent entre les particules lorsqu'elles s'approchent les unes des autres en raison du mouvement Brownien. Leurs dimensions sont comprises entre 2 et 200 nm selon *Kolthoff* [03].

Ce sont des intermédiaires entre les suspensions (particules de tailles supérieures à 200 nm) et les solutions « vraies » (particules de tailles inférieures à 2 nm) (voir figure 01).

Taille (µm)							
→							
0,0001	0,001	0,01	0,1	1	10	100	1000
solutions Vraies		Solutions colloïdales		Emulsions et suspensions			
Difficilement visible		Visible par MET		Visible par MEB			
Non retenue par papier filtre ordinaire				Retenue par papier filtre ordinaire			

Figure 01: Domaine des solutions colloïdales par µm.

III. PARTICULES MAGNETIQUES

Les nanotechnologies ouvrent aujourd'hui de nouvelles perspectives dans de nombreux domaines, de la médecine (analyses médicales, vectorisation de médicaments, prothèses) à l'environnement (épuration de l'eau, pots catalytiques, capteurs), via l'optique (éclairage, imagerie) et l'électronique (stockage de l'information) [04].

Parmi ces derniers : **Les ferrofluides magnétiques** présentent un exemple illustratif de ces applications. Aujourd'hui ils sont utilisés dans différents domaines.

Ces suspensions colloïdales sont constituées de nanoparticules magnétiques dispersées dans un solvant non magnétique, aqueux ou organique. Les nanoparticules magnétiques

considérées sont le plus souvent des oxydes mixtes de fer(III) et d'un autre métal de transition divalent M (Fe, Co, Ni, Mn, Zn) sous la forme générale Fe_2MO_4 [03].

Au cours des deux dernières décennies, les performances de la séparation magnétique ont été améliorées et cette technique s'est développée dans la valorisation des matières premières.

Ce chapitre est consacré à la description de la synthèse des particules magnétiques, leur fonctionnalisation, leur stabilité et leur utilisation. Les différentes méthodes de synthèse et de fabrication des particules colloïdales sont brièvement évoquées.

III. 1. Définition d'un ferrofluide

Les fluides magnétiques, encore appelés ferrofluides, sont des solutions colloïdales très stables constituées de nanoparticules solides ferromagnétiques en suspension d'une taille de l'ordre de 10 à 100 nanomètres dans un liquide porteur, en général un solvant organique ou de l'eau [05].



Figure 02: Schéma de ferrofluide magnétique.

Un bon ferrofluide doit conserver ses propriétés de fluide en champ magnétique élevé et les particules ne doivent pas se séparer du liquide porteur [06]. L'énergie d'agitation thermique de ces particules, de taille nanoscopique, les maintient en suspension et donne à la solution un comportement de paramagnétisme géant.

Il faut signaler que la réponse magnétique d'un ferrofluide est due à l'interaction des particules magnétiques avec les molécules de solvant qui les entourent [05,06]. Ces interactions sont

suffisamment fortes pour que le comportement magnétique des particules se transmette à l'ensemble du liquide : celui-ci acquiert donc ainsi un comportement magnétique global et peut se déplacer et se déformer sous l'action d'un champ magnétique tout en restant monophasique.

III. 2. HISTORIQUE DE LA SYNTHÈSE DES FLUIDES MAGNÉTIQUES

Dans le but d'obtenir des nanoparticules, *Stephen Papell* [07] a effectué cette synthèse en mélangeant de la poudre de magnétite à du kérosène (essence) en présence d'acide oléique (huile). Pour la première fois, un ferrofluide stable était créé.

Les travaux de *Rosenweig* amenèrent à une amélioration du procédé [08], permettant l'obtention d'un ferrofluide plus concentré et magnétique. Il en découla une production industrielle et une commercialisation importante des ferrofluides.

III. 3. COMPOSITION CHIMIQUE

Deux constituants entrent dans la composition d'un ferrofluide : des particules magnétiques solides et un liquide porteur dans lequel elles baignent.

III. 3. 1. Les particules solides

Les oxydes magnétiques, principalement des particules de ferrite constituent une grande proportion de particules utilisées dans les ferrofluides. Pour les obtenir, on procède soit à un broyage, soit à une alcalinisation d'un mélange aqueux.

Les particules peuvent être aussi de type métallique, par exemple le nickel, le cobalt, le fer, ...etc. L'avantage de ces particules est leur forte aimantation. Par contre, leur rapide oxydation entraîne la diminution ou la perte de cette aimantation.

III. 3. 1. Le liquide porteur

On distingue deux types :

- Les solvants organiques : essentiellement utilisés dans les applications commerciales, ils doivent avoir une grande stabilité à la température. Comme exemple, on peut citer : hydrocarbure aliphatique, diester carboxylique, huile de silicone, polyphényléther, etc.
- Les solvants polaires : principalement employés dans les applications médicales. L'eau et les alcools sont les exemples essentiels.

III. 4. EXEMPLES DE QUELQUES FERROFLUIDES

Le matériau le plus communément rencontré est l'oxyde de fer qui existe avec différentes stœchiométries : Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 . Il est synthétisé à partir d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} en milieu basique. Ce matériau est l'un des moins chers existant et donne lieu à toute une famille de matériaux. En effet, dans les ferrites Fe_3O_4 , on peut remplacer les cations Fe^{2+} par d'autres cations divalents comme Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Mg^{2+} ainsi que leurs alliages. On peut ainsi ajuster le moment magnétique de la ferrite selon les propriétés recherchées [04].

III. 5. PROPRIETES MAGNETIQUES DES GRAINS PARTICULAIRES

Les particules magnétiques sont constituées d'une matrice complexe contenant des grains d'oxyde de fer (Fe_2O_3 (Maghemite)), qui portent un moment magnétique permanent orienté suivant un axe principal d'aimantation. En absence de champ magnétique, le moment magnétique de ces grains est orienté de manière aléatoire au sein de la particule et aucun moment global n'apparaît au niveau de la particule. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, tous les moments magnétiques des grains s'alignent dans la direction du champ, conférant à la particule un moment dipolaire magnétique global [09].

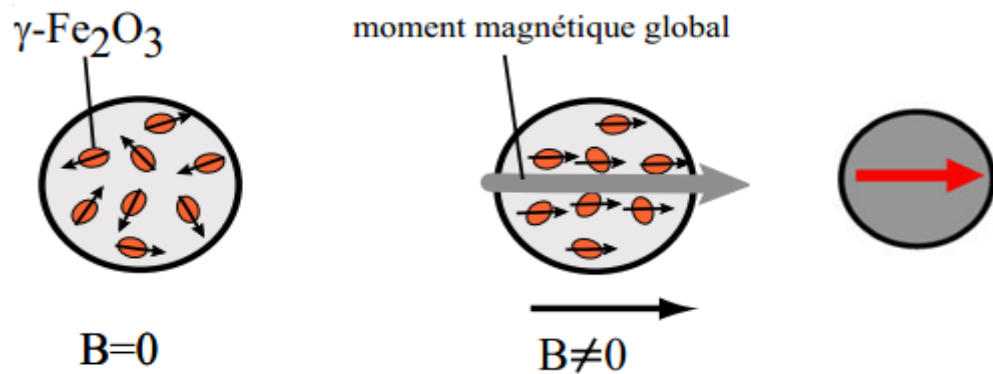


Figure 03: Particules sous champ magnétique, pour un champ nul, le moment des grains est aléatoire, pour un champ donné les grains acquièrent un moment magnétique homogène.

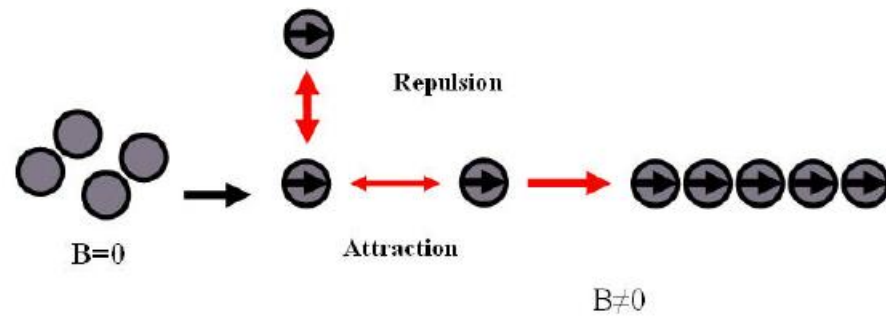


Figure 04 : Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique.

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur (Figure 04), tous les moments magnétiques des grains s'alignent dans la direction du champ, conférant à la particule un moment dipolaire magnétique global [09].

Les interactions dipolaires magnétiques sont anisotropes : dans la direction du champ, les interactions sont attractives et perpendiculairement au champ, elles sont répulsives. Ainsi, pour minimiser l'énergie magnétique totale du système, les particules s'auto-organisent sous forme de chaînes dans la direction du champ magnétique extérieur. Les billes interagissent alors de façon attractive ou répulsive, suivant l'angle entre la direction du dipôle et la direction définie par les deux particules [10] (Figure 05).

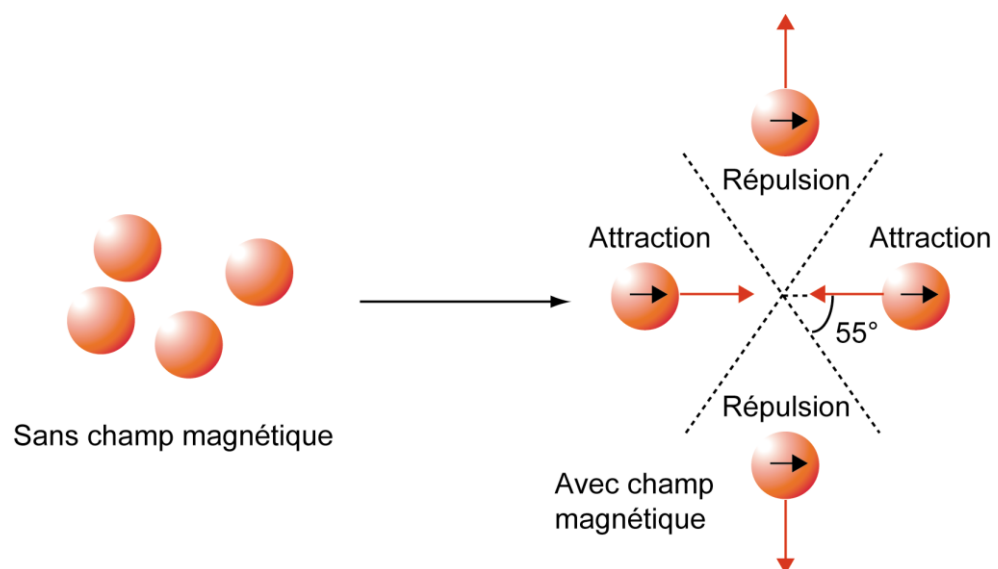


Figure 05: Comportement des particules magnétiques sous champ magnétique. En l'absence de champ, leur mouvement est brownien. Elles acquièrent une aimantation sous champ et interagissent alors soit de manière attractive, soit de manière répulsive [11].

Les ferrofluides possèdent de très fortes propriétés magnétiques [09] :

- lorsque le fluide magnétique n'est soumis à aucun champ magnétique, les moments magnétiques portés par les nanoparticules sont orientés aléatoirement. L'aimantation totale du fluide est donc nulle.
- lorsque le ferrofluide est soumis à un champ magnétique, on observe une aimantation. Les moments des particules ont tendance à s'aligner avec le champ auquel elles sont soumises.

III. 6. STABILITE

La stabilité d'un ferrofluide dépend de plusieurs paramètres tels que la taille des particules et de certaines forces. Les forces auxquelles sont soumises les particules du ferrofluide sont:

- l'énergie de Van der Waals, une force attractive à courte distance et de valeur proportionnelle à la dimension des particules,
- l'énergie magnétique, qui correspond à une interaction entre les pôles des nanoparticules. Elle est attractive lorsqu'un champ magnétique est appliqué,
- la répulsion interparticulaire,
- le terme entropique, correspondant à l'énergie d'agitation thermique,
- la gravité.

Dans le cas où les forces attractives l'emportent sur les forces répulsives, le ferrofluide n'est plus stable. Cela entraîne une séparation du liquide en plusieurs phases et/ou une précipitation des nanoparticules. Afin d'éviter ce phénomène, la taille des nanoparticules doit être de l'ordre du nanomètre et doivent se repousser à courte distance. La répulsion interparticulaire est liée au choix du solvant et à la présence de surfactants (agents dispersants) à la surface des nanoparticules. Ces surfactants permettent en plus de solubiliser la nanoparticule.

III. 7. UTILISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES

Les nanoparticules sont intéressantes dans un grand nombre d'applications. Ainsi dans le domaine médical les scientifiques espèrent les utiliser pour délivrer des médicaments anti-cancer ou des atomes radio-nucléides exactement sur les zones à traiter. Ils espèrent aussi s'en servir pour améliorer le contraste dans l'imagerie médicale par résonance magnétique (IRM) [12].

Aussi, au cours de ces dernières décennies on parle de séparation magnétique surtout dans le domaine de la dépollution; par exemple la rétention des polluants organiques et minéraux présents dans des eaux usées par des particules magnétiques [13]. Ces billes pourraient ainsi être séparées magnétiquement de l'effluent à traiter, diminuant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires.

Ces colloïdes magnétiques sont utilisés dans le domaine de la biophysique pour appliquer des forces : ils constituent un outil puissant pour sonder les forces à l'échelle moléculaire à l'aide d'un champ magnétique externe [04].

Dans le domaine informatique, de telles nanoparticules devraient permettre le développement de nouvelles technologies de stockage de données.

IV. LES OXYDES DE FER MAGNETIQUES

Dans cette partie, la synthèse de nanoparticules d'oxydes de fer en suspension aqueuse sera décrite après une brève introduction sur les oxydes de fer.

IV. 1. DEFINITION

Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés, car ils sont omniprésents dans la nature, ils sont faciles à synthétiser et à faibles coûts.

La magnétite (Fe_3O_4) est un aimant naturel de fer oxyde, d'où le nom, ce qui lui donne une caractéristique très agréable distinctif. La magnétite est le plus magnétique de tous les minéraux de la terre.

A ce jour, il existe 16 types différents d'oxydes de fer, matériaux affichant un large éventail de propriétés : magnétiques, optiques et électroniques. Trois des polymorphes les plus étudiés sont la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [14].

IV. 2. PRINCIPAUX TYPES D'OXYDES DE FER

IV. 2. 1. L'hématite (α -Fe₂O₃)

Parmi les oxydes de fer, l'hématite (α -Fe₂O₃) est la phase thermodynamiquement stable pour les gros grains ($\phi > 20$ nm). De structure rhomboédrique, de paramètres de maille $a = 5,038$ Å et $c = 13,776$ Å, elle est majoritairement synthétisée à partir d'ions ferriques (Fe³⁺).

L'hématite est également formée par grossissement de grains d'oxyde de fer (Fe₃O₄ ou γ -Fe₂O₃) lors de traitements thermiques (aux alentours de 400-450°C à pression atmosphérique) ou à hautes pressions.

Elle ne possède pas de propriétés paramagnétiques et n'est donc pas utilisable pour des applications d'agents de contraste en IRM. L'hématite a donc été la phase à éviter durant les synthèses.

IV. 2. 2. La magnétite (Fe₃O₄) et la maghémite (γ -Fe₂O₃)

La magnétite cristallise dans un système cubique. Elle est construite à partir de l'arrangement cubique faces centrées des anions oxygène O²⁻. La magnétite est de structure dite spinelle AB₂O₄ (Figure06) avec **A** les atomes en sites tétraédriques entourés de quatre ions O²⁻ et **B** les atomes en sites octaédriques entourés de six ions O²⁻.

Les ions ferriques sont distribués dans les sites tétraédriques et octaédriques quand les ions ferreux sont seulement dans les sites octaédriques : on parle alors de structure spinelle inverse. Son paramètre de maille est $a = 8,396$ Å.

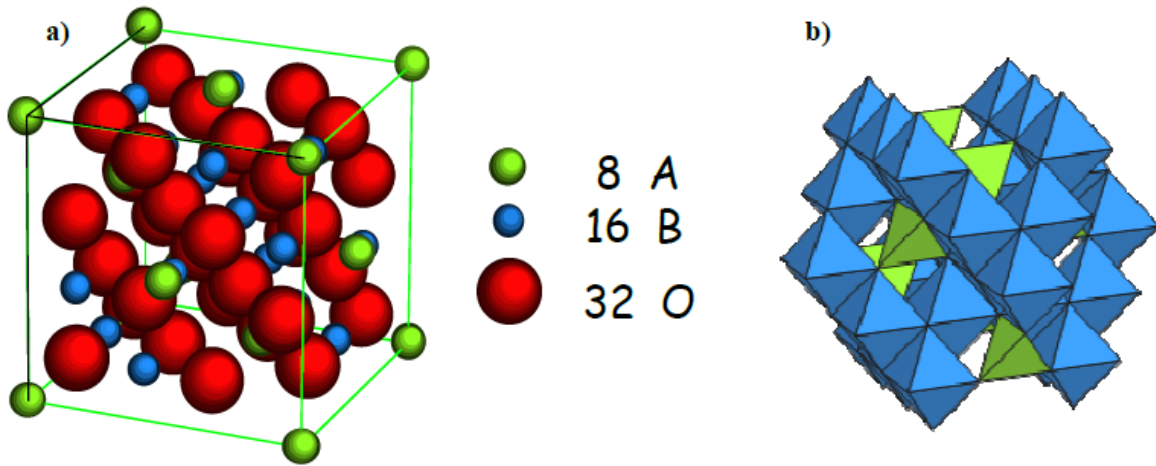


Figure 06 : Représentation de la structure cristallographique d'une structure spinelle AB_2O_4 avec une origine prise sur un site tétraédrique.

IV. 3. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES D'OXYDES DE FER

Dans cette partie, après un bref aperçu sur les méthodes de synthèses de nanoparticules d'oxyde de fer, la synthèse de nos ferrofluides sera détaillée.

Les nanoparticules magnétiques exigent des conditions de synthèse et de conservation particulièrement draconiennes (atmosphère inerte, milieu anhydre) excluant toutes les applications pratiques immédiates. Nous avons choisi d'étudier les propriétés structurales et dynamiques de suspensions de particules dont la synthèse était la mieux maîtrisée: la maghémite.

IV. 3. 1. Conditions de synthèse

La méthode retenue pour la synthèse de nos particules repose sur 2 étapes, une coprécipitation à 70°C qui va conduire à la formation de germes, suivie d'un traitement hydrothermal visant à faire croître ces germes de façon homogène [15].

Des solutions de Fe^{2+} 2M et Fe^{3+} 1M sont préparées en dissolvant $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de HCl. Une fois l'équilibre thermique atteint, le pH de la solution est augmenté par ajout d'une quantité adéquate de base à l'aide d'une pompe péristaltique, ce qui provoque le changement de couleur de la solution de l'orange au brun puis au noir marquant la fin de la réaction. Les nanoparticules obtenues que ce soit après la première étape de précipitation à 70°C ou après le traitement hydrothermal, sont récupérées par décantation magnétique ou par centrifugation et lavées à plusieurs reprises avec de l'eau ultra pure

désoxygénée pour éliminer le chlore et l'excès de base, puis séchées à l'aide du lyophilisateur [16,17].

IV. 3. 2. Bilan de synthèse

Les avantages et les inconvénients des cinq méthodes de synthèse mentionnées dans la littérature sont brièvement récapitulés dans le Tableau 01.

La co-précipitation est la méthode la plus simple. Elle permet un contrôle de la composition et de la morphologie, une pureté des composés très satisfaisante. En terme de contrôle de taille et de morphologie des nanoparticules, la décomposition thermique semble la meilleure méthode développée jusqu'ici. Les microémulsions peuvent être également employées pour synthétiser des nanoparticules mono dispersés avec des morphologies spécifiques. Cependant, cette méthode exige une grande quantité de solvant [04].

Finally, la synthèse hydrothermale reste une méthode relativement peu explorée pour la synthèse de nanoparticules magnétiques, bien qu'elle permette l'élaboration de matériaux d'excellente cristallinité.

Tableau 01 : Techniques de synthèse des particules magnétiques d'oxyde de fer [15-16]

Méthode de Synthèse	Coprécipitation	Décomposition Thermique	Microémulsion	Milieu Polyol	Hydrothermal
Conditions de synthèses	Très simple	Complicé Atmosphère inerte	Complicé	Très simple à T°C d'ébullition du solvant	Simple Haute pression
T (°C)	20 - 90	100 - 320	20 - 50	> 180	220
Temps de réaction	Minutes	Heures et Jours	Heures	Heures	Heures et Jours
Solvant	Eau	Organique	Organique	Organique	Eau ou Eau/Ethanol
Taille (nm)	< 20	≤ 20	≤ 50	< 10	< 1000
Distribution de taille	Relativement étroite	Très étroite	Relativement étroite	Très étroite	Très étroite
Control de morphologie	Correct	Très bon	Bon	Très bon	Très bon
Rdt	Elevé	Elevé	Passable	Moyen	Moyen

V. FONCTIONNALISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES

Le développement de la chimie des particules colloïdales a permis de préparer des nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques fonctionnalisées à l'aide de ligands ou de polyélectrolytes. La gamme de taille de ces nanoparticules leur permet de développer une importante surface spécifique, ce qui augmente de façon notable leur capacité d'adsorption. La gamme de ligands utilisés s'est peu à peu étendue, permettant ainsi l'utilisation de telles particules fonctionnalisées pour l'extraction d'un nombre croissant de polluants [04].

Ces derniers temps, la demande de matériaux absorbants magnétiques pour éliminer les polluants a reçu une attention considérable en raison de leur séparation facile après utilisation [18,19]. La fonctionnalisation de la surface des nanoparticules peut donner des matériaux avec des caractéristiques combinées par exemple (effet magnétique des nanoparticules avec la capacité de sorption de la bentonite), ce qui permettra la fixation d'un grand nombre d'ions ou de molécules chargées [20]. Une voie étudiée permettant d'obtenir un matériau magnétique efficace en adsorption est l'insertion de nanoparticules magnétiques dans un sorbant.

De même, il est possible d'introduire des nanoparticules magnétiques au sein d'une particule de charbon actif, sans modifier la surface spécifique, et donc la capacité d'adsorption de ce matériau augmente [21].

VI. LES ARGILES

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses. C'est un ensemble de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). Ils ont reçu un grand intérêt par de nombreux laboratoires dans le monde, cela à cause de leurs caractéristiques physico-chimiques telles que leur capacité d'adsorption d'eau, surface spécifique et la possibilité d'échange ionique.

VI. 1. TYPES ET STRUCTURE DES MINÉRAUX ARGILEUX

VI. 1. 1. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont la base d'un agencement de feuillets composés de tétraèdres et d'octaèdres:

- **Les Tétraèdres** sont à base de SiO_4^- dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'Oxygènes (Figure 07-a), les tétraèdres s'engagent pour former des mailles hexagonales en partageant les oxygènes en maille hexagonale. Les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres (Figure 07-b). Les Oxygènes non partagés pointent tous dans la même direction.
- **Les Octaèdres** sont formés de deux plans d'ions oxygène ou d'hydroxyles dans lesquels un atome central de (Magnesium, Aluminium...etc.) est entouré de 6 OH^- ou 6 oxygènes, qui sont en position hexacoordonnée (Figure 08).

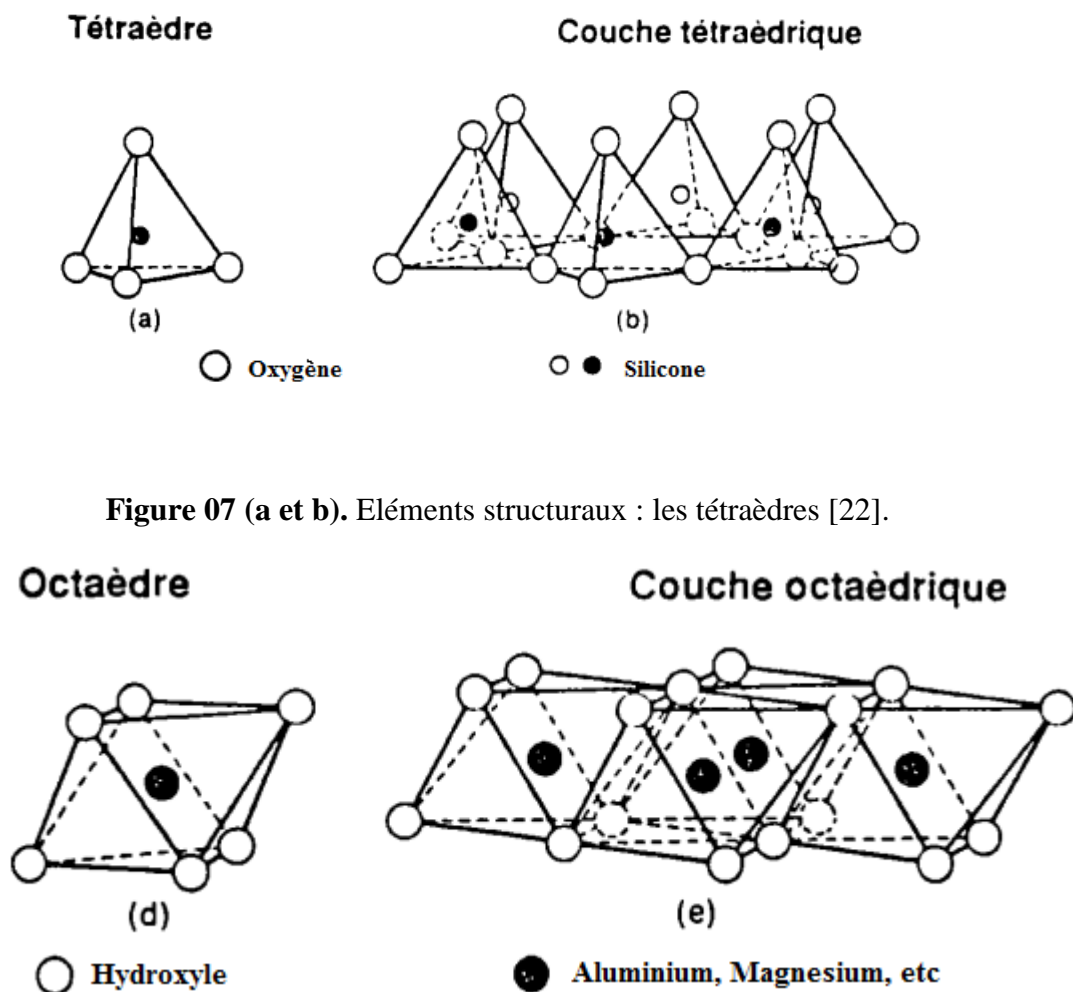


Figure 07 (a et b). Eléments structuraux : les tétraèdres [22].

Figure 08. Eléments structuraux les octaèdres [22].

Les tétraèdres T s'agencent avec les octaèdres O pour constituer des couches (Figure 09). Les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches appelées l'espace- interfoliaire.

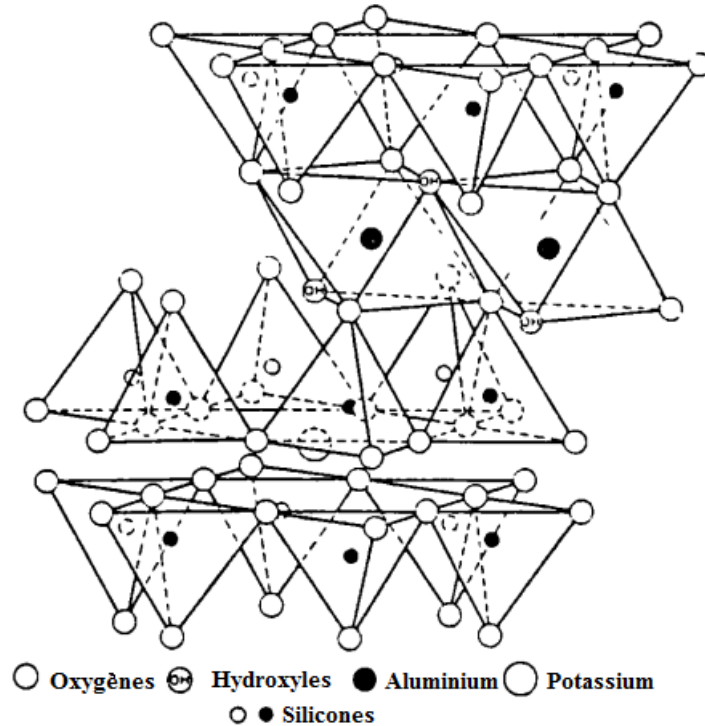


Figure 09. Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets [22].

VI. 1. 2. TYPE DE MINÉRAUX ARGILEUX

On distingue plusieurs types d'argiles d'après la structure du feuillet, principalement on trouve [23]:

-Les minéraux de type 1:1 (ou T-O), forment des composés comme la Kaolinite formée d'une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres (Figure 10.a).

-Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T), forment des composés comme le talc, des smectites; ils ont une couche octaédrique enveloppée par deux couches tétraédriques (Figure 10.b).

-Les minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O), forment le groupe du chlorite; ils ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres (Figure 10.c).

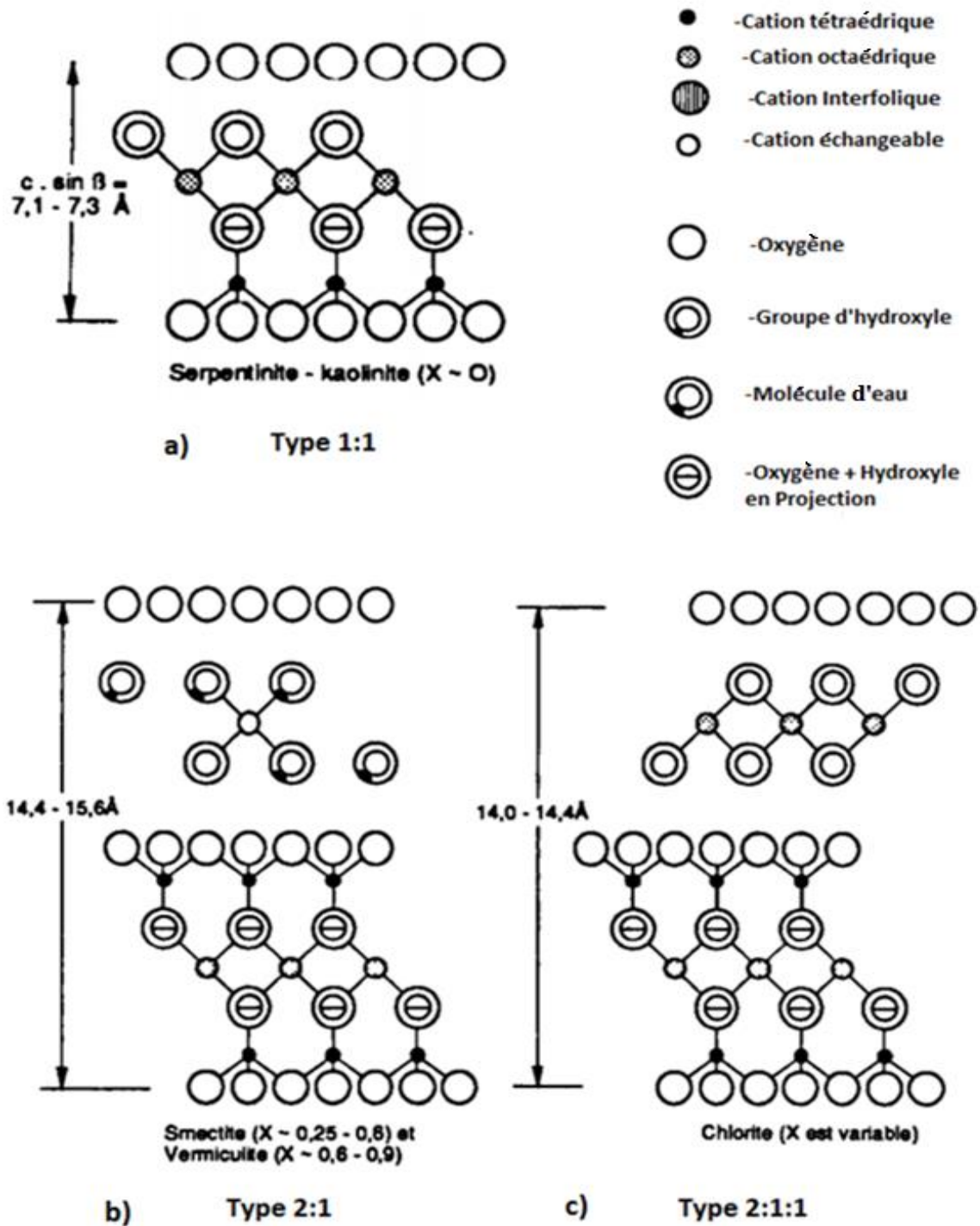


Figure 10: Différents types de minéraux argileux [22]

VII. LA BENTONITE

La bentonite est le nom commercial de la Montmorillonite; c'est une roche tendre, friable, très onctueuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. En 1847 DAMOUR et SALVETAT ont donné le terme montmorillonite dérivé d'une roche trouvée à MONTMORILLON dans La VIENNE (France) [24]. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau. Elle est constituée principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite, dont la structure reste peu connue. Pour cela, de nombreuses recherches ont été menées pour donner une structure qui correspond à cette matière; parmi ces recherches on trouve celle d'Hoffmann et d'Edelmann [25] qui ont émis des hypothèses sur la structure (Figure 11). La bentonite est un aluminosilicate phylliteux composé d'unités structurales dites « feuillets ». Les Feuilletts de type 2:1 sont séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables; le feuillet est constitué par deux couches de silicium tétraédrique qui enveloppe une couche octaédrique (alumino-magnésienne).

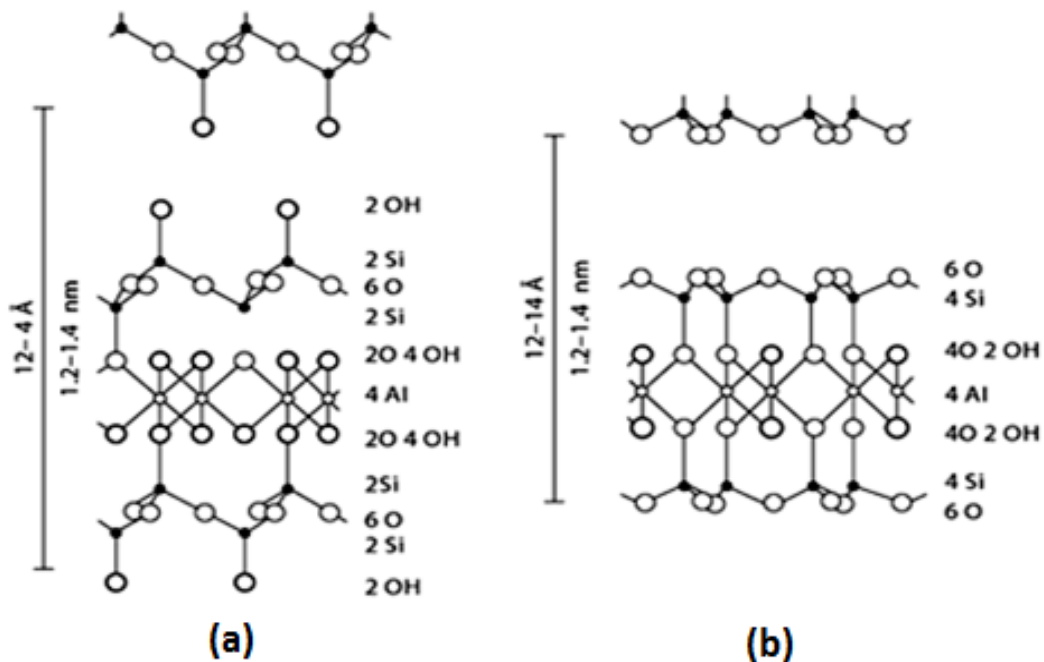


Figure 11. Structure de la montmorillonite
(a) selon Edelman (b) selon Hoffmann [22]

VII. 1. Caractéristique physique des Montmorillonites

Les minéraux argileux sont connus par leurs capacités d'adsorption d'eau et de gonflement, leurs multiples possibilités d'échanges ioniques, formes et leurs surfaces spécifiques [23].

VII. 1. 2. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents, dont il est possible de substituer les sites négatives de 100 grammes d'argile par les cations compensateurs. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

La capacité d'échange cationique (CEC) est déterminée par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile, après un échange de cations entre l'argile et une solution contenant un excès de cations. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ ou Ba^{2+} [26].

VII. 1. 2. Capacité de gonflement, rôle des cations compensateurs

La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute surface de la bentonite, cela consiste à une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre ; la bentonite est transformée par suite en une masse visqueuse et gélatineuse.

La substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} de la couche octaédrique entraîne un déficit de charges négatives, donc le gonflement sera plus important car les cations compensateurs (Na^+ , Ca^{2+} , ...) se placent dans les intervalles entre feuillets, pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin. Le gonflement est influençable aussi par les cations compensateurs. En fait, lorsque les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, le gonflement sera plus important [27].

VII. 2. DOMAINES D'APPLICATION DE LA MONTMORILLONITE

La montmorillonite ou bien la bentonite est utilisée dans de nombreux domaines grâce aux propriétés déjà discutées dans ce chapitre [28]:

- ✓ Utilise comme catalyseur dans l'industrie pétrolière, dans la production d'acétate d'éthyle et dans de nombreuses réactions. Les Bentonites échangées par les cations

sont aussi de bons catalyseurs, utilisées dans différents processus selon la nature du cation échangé,

- ✓ Utilisé en chromatographie comme phase stationnaire,
- ✓ Dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique pour certaines préparations,
- ✓ Dans le forage comme un fluide de forage.

VIII. LE CHARBON ACTIF

Le charbon actif dit « CA » est un matériau utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse [29], Il est connu pour ses propriétés adsorbantes. Sa surface spécifique est largement supérieure aux supports solides classiques (de 400 à 2500 m².g⁻¹) [30].

Le charbon actif est le résultat d'un traitement thermique en atmosphère contrôlée de divers matériaux naturels. Il est généralement produit à partir des ressources naturelles (bois, écorces, pâtes de bois, coques de noix de coco, noyaux d'olives), des matériaux fossiles (houille, tourbes, lignite) ou encore des résidus pétroliers, de pneumatiques [31], etc...

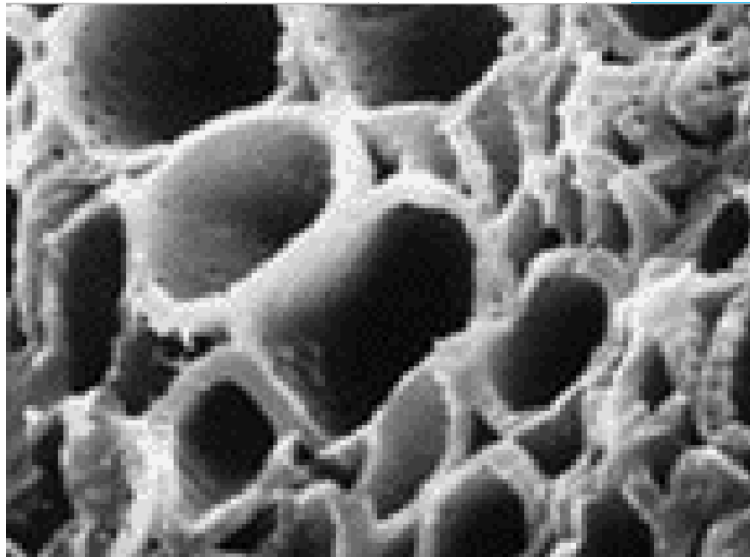


Figure 12 : Vue microscopique du charbon actif

VIII. 1. SYNTHÈSE

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse (Figure 13). Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les

conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc qui sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g.

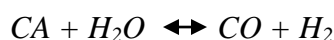
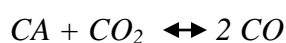
VIII. 1. 1. PYROLYSE

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement), à des températures allant de 400 à 1000°C; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone [32]. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [33,34].

VIII. 1. 2. ACTIVATION

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores créés durant le processus de carbonisation. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse déterminent la structure et la largeur des pores. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. La nature de l'agent d'activation joue un rôle important dans la distribution poreuse du matériau (la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges, CO₂ favorise la microporosité, H₃PO₄, ZnCl₂, NaOH,...). L'activation du composé carboné original peut se faire suivant deux procédés [35]:

- L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 750 et 1000°C. Ceci entraîne une gazéification partielle du solide ;



- L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le charbon par des corps tels que le $ZnCl_2$, H_3PO_4 ou le $NaOH$ et à calciner le mélange.

La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation: plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [36].

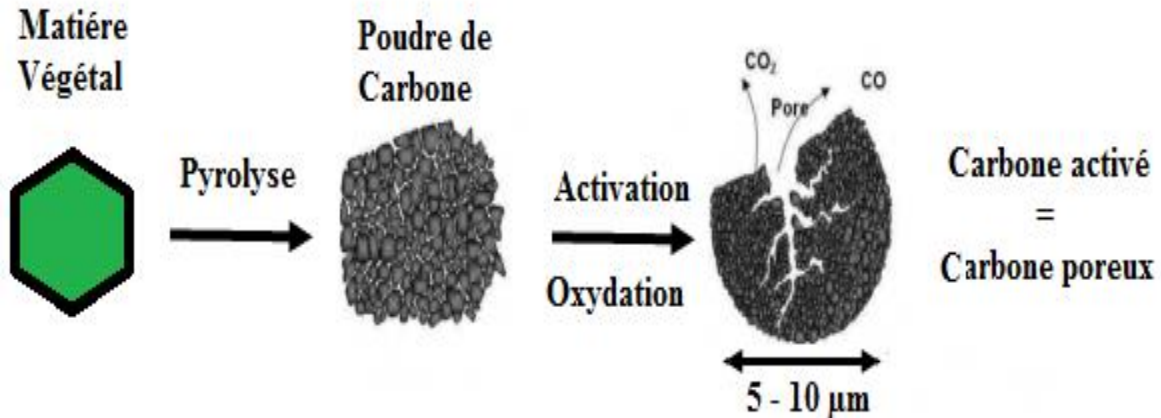


Figure 13 : Schéma de préparation du charbon actif

VIII. 2. TYPES DE CHARBONS ACTIFS

On trouve plusieurs types, selon la taille de la particule et le diamètre des pores. Ils sont divisés en deux familles ; **Charbon actif en grains** « CAG » avec une taille des particules supérieure à 1 mm et **Charbon actif en poudre** « CAP » avec une taille inférieure à 100 μm [37].

Pour chaque famille « CAG » et « CAP » on trouve différentes formes de pores classés par taille. La taille des pores est répartie en trois groupes (Mésopores, Micropores et Macropores) (Figure 14) [38]:

Les micropores : si le diamètre est inférieur à 2 nanomètres.

Les mésopores : si le diamètre est compris entre 2,5 nanomètres et 50 nanomètres.

Les macropores : si le diamètre est supérieur à 50 nanomètres.

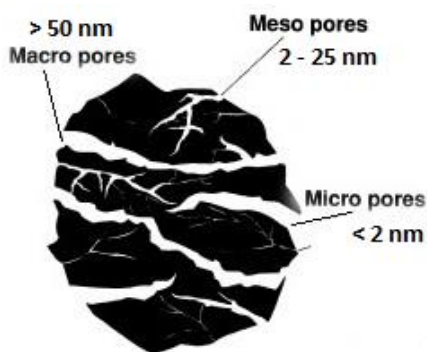


Figure 14 : Structure des pores du Charbon actif

VIII. 3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHARBON ACTIF

Le charbon actif existe sous plusieurs formes ; soit en poudre ou en grain, cela joue un rôle important sur les caractéristiques physiques. On peut définir les conditions dans lesquelles le charbon va être utilisé selon ses caractéristiques [36,39] :

La granulométrie : la vitesse de diffusion est conditionnée par la taille des grains, plus les grains sont petits, plus la diffusion vers le centre est rapide.

La Dureté du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie, puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines poussières nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

La masse volumique est un paramètre nécessaire qu'il faut prendre en considération lors du remplissage des installations.

Le taux de cendres détermine la qualité du charbon, un taux de cendre inférieur signifie que la matière inorganique, inerte ou amorphe est petite. Généralement les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques.

Les Fonctions de la surface se différencient selon la méthode d'activation, on peut trouver l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, le chlore et le soufre. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels (fonctions pendantes), tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Cela peut définir l'acidité ou la basicité du matériau et peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires.

Le pH de la surface dépend de la nature des complexes oxygénés sur la surface et qui définit l'acidité ou la basicité. Les charbons sont classés en deux types « L » acide avec une surface hydrophile et « H » basique qui possèdent une surface de nature hydrophobe.

VIII. 4. APPLICATIONS

L'utilisation des charbons actifs est connue depuis des siècles par un ancien papyrus égyptien et plus tard par Hippocrate et Pline l'Ancien, utilisé principalement pour des fins médicales [40]. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse [29,39].

Le charbon actif est employé comme absorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils [41,42], composés soufrés [43,44] provenant d'activités industrielles, ou de métaux lourds tels que le mercure [45,46], le plomb, l'arsenic, le cadmium, et le cuivre [47].

I. LA POLLUTION ET LES RISQUES D'EXPOSITION AUX METAUX LOURDS

I.1 DEFINITION DU TERME « METAUX LOURDS »

Le terme de « métaux lourds » est une appellation courante. Il n'a toutefois ni fondement scientifique, ni application juridique. On appelle en général métaux lourds, appelés autrefois « éléments traces », des éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, désignés dans la convention de Genève par une masse volumique supérieure à 4,5 grammes par cm³. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes (Ge, As, Sb, Te et Po) [48].

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (atmosphère, eaux, et sols) en quantités très faibles. Un grand nombre de ces éléments est utile pour la vie comme le fer pour le transport de l'oxygène. Cependant, ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en grandes quantité dans les organismes vivants.

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité. Il se combine aisément avec d'autres éléments pour former des alliages dans l'industrie. On peut les retrouver sous formes ioniques, inorganiques ou encore organiques avec des toxicités variables selon l'élément et son état. Ces « métaux lourds » sont répertoriés dans le tableau ci-dessous [49].

Tableau 02 : Tableau périodique des éléments soulignant les différents métaux toxiques

☐ = Métaux et métalloïdes toxiques pour l'homme

	I		II										III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	H.																	He.	
2	Li.	Be.												B.	C.	N.	O.	F.	Ne.
3	Na.	Mg.												Al.	Si.	P.	S.	Cl.	Ar.
4	K.	Ca.	Sc.	Ti.	V.	Cr.	Mn.	Fe.	Co.	Ni.	Cu.	Zn.	Ga.	Ge.	As.	Se.	Br.	Kr.	
5	Rb.	Sr.	Y.	Zr.	Nb.	Mo.	Tc.	Ru.	Rh.	Pd.	Ag.	Cd.	In.	Sn.	Sb.	Te.	I.	Xe.	
6	Cs.	Ba.	La.	Hf.	Ta.	W.	Re.	Os.	Ir.	Pt.	Au.	Hg.	Tl.	Pb.	Bi.	Po.	At.	Rn.	
7	Fr.	Ra.	Ac.	Rf.	Db.	Sg.	Bh.	Hs.	Mt.	Uu.	Uu.	Uu.	Uu.	Uu.	Uu.	Uu.	Uu.	Uu.	
	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
	Ce.	Pr.	Nd.	Pm.	Sm.	Eu.	Gd.	Tb.	Dy.	Ho.	Er.	Tm.	Yb.	Lu.					
	Th.	Pa.	U.	Np.	Pu.	Am.	Cm.	Bk.	Cf.	Es.	Fm.	Md.	No.	Lr.					

I.2 SOURCES D'EMISSION

Il est important de rappeler que les métaux lourds et les métalloïdes sont présents de façon naturelle dans l'eau, l'air et les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol ou d'autres phénomènes géochimiques naturels [50]. La plupart des sources de métaux dans l'environnement (sols, eaux...) sont liées aux activités anthropiques (agricoles, industries, sites miniers...).

I.2.1 Sources naturelles

Les métaux lourds se trouvent sous forme de minerais à l'état naturel, plus ou moins abondants suivant le type de roche, apparaissent sous l'effet de l'érosion, des incendies de forêts, pendant les activités volcaniques et l'altération des continents [51].

Tableau 03 : Concentrations de quelques éléments traces dans la couche terrestre, une roche magmatique et une roche sédimentaire [51].

Eléments en traces	Couche terrestre $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Roche Magmatique : « Granit » $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Roche sédimentaire : « Argiles » $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Ag	0,07	0,04	0,07
As	1,5	1,5	13
Au	0,004	0,002	0,0025
Cd	0,1	0,09	0,22
Hg	0,005	0,08	0,18
Ni	80	0,5	68
Zn	75	52	120
Mn	950	400	850
Co	20	1	19

I.2.2 Sources anthropiques

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression [51]. Mais surtout, ils sont devenus plus réactifs chimiquement avec une toxicité supérieure et d'une répartition différente dans les compartiments de l'environnement (air, eau, sol). Les sources anthropogènes sont divers, on peut les représenter dans le tableau suivant :

Tableau 04: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [52]

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd , Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures Alliages et soudures	Cd , As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Cd , Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd , Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd , Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.3. CLASSIFICATION DES METAUX LOURDS

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles (de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$). On dit alors que les métaux sont présents « En traces ».

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation « **Eléments Traces Métalliques** » (noté **ETM**) ou par extension « éléments traces » à l'appellation de métaux lourds.

I. 4. MECANISMES DE RETENTION DES METAUX LOURDS EN PHASE SOLIDE

Les principaux mécanismes physico-chimiques entraînant la rétention des métaux lourds sur ou dans des solides sont présentés ici. La Figure I-1 illustre les principales interactions entre des molécules (ou atome) et un solide. Différents processus physico-

chimiques à l'interface solide/liquide peuvent intervenir lors du piégeage des substances (ions métalliques) [53].

I. 4. 1. Adsorption:

Il s'agit d'un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. La désorption est la transformation inverse de l'adsorption, où les atomes adsorbés se détachent du substrat.

I. 4. 2. Précipitation:

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux peuvent précipiter sous diverses formes en fonction de leur concentration dans le milieu et du pH. On peut les trouver alors sous forme d'hydroxydes, de phosphates, de carbonates ou de sulfures selon le milieu. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (K_s). Cette précipitation est une réaction compétitive à la complexation de surface selon les conditions utilisées.

I. 4. 3. Inclusion (piégeage mécanique):

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores lors de la croissance des minéraux ou lors de leur préparation. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

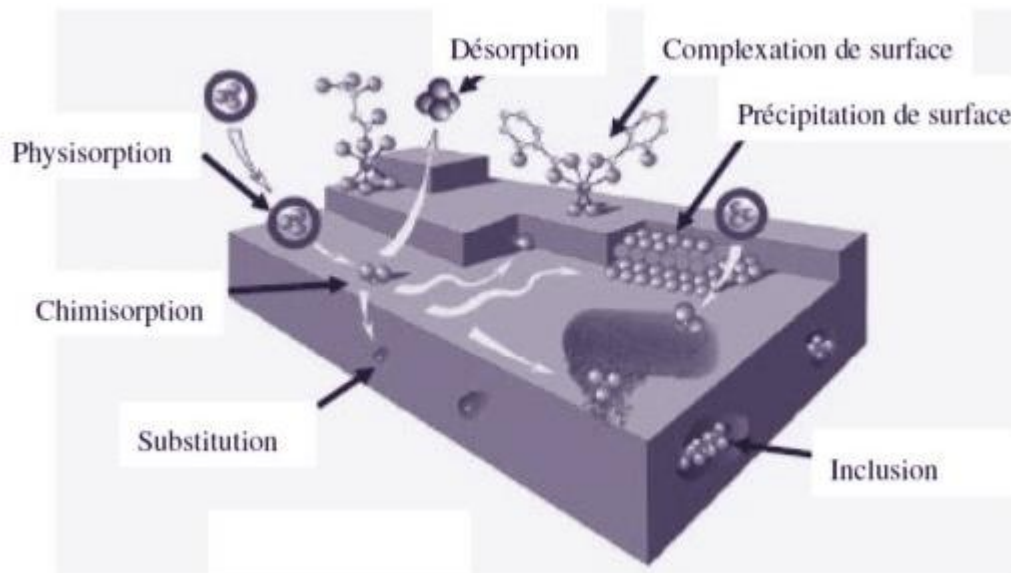


Figure 15: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [53].

Les paramètres physico-chimiques tels que le pH ou le potentiel rédox interviendront sur ces interactions de surfaces.

I.5 TOXICITE ET REGLEMENTATION

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car celle-ci varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, épandage des boues ou mise en décharge...

L'arrêté du 2 février 2003, relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement, fixe notamment les émissions de toute nature que doivent respecter ces installations. L'arrêté ne définit pas les « métaux lourds » mais sélectionne un certain nombre de métaux sujets à des contraintes environnementales, en l'espèce le respect de limites d'émission dans l'eau. Douze métaux sont concernés : Aluminium, Arsenic, **Cadmium**, Chrome, Nickel, Cuivre, Etain, Fer, Manganèse, Mercure et Plomb. D'autres réglementations sont plus restrictives, selon le milieu concerné atmosphérique, agricole, ... etc.

I.6. IMPACT DES METAUX LOURDS SUR LA SANTE

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants en provoquant des perturbations internes, ainsi que des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, etc. Le Tableau 05 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé.

Tableau 05: Effets de certains métaux lourds sur la santé [54].

Métaux	Effet sur la santé
Arsenic	<ul style="list-style-type: none"> - Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...) - Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées.
Cadmium	<ul style="list-style-type: none"> - <u>Potentiel toxique élevé ;</u> - <u>Domages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ;</u> - <u>Oxydes, chlorures, sulfates de cadmium sont classés cancérogènes</u>
Chrome	<ul style="list-style-type: none"> - Chromates endommagent le système respiratoire à des expositions à long terme - Trouble dermatologiques, cancer, anémie ;
Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> - Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; - Lésion du foie par voie orale sur période longue
Mercure	<ul style="list-style-type: none"> - Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ; - Cerveau et rein touchés ; - Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ; - Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus
Nickel	<ul style="list-style-type: none"> -Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ; - maladies respiratoires, asthme, cancer.
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> - Entraîne l'anémie forte dose ; - Perturbe le système nerveux et les reins ; - Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)
Vanadium	<ul style="list-style-type: none"> - effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches

La toxicité de ces métaux lourds varie selon la forme (spéciation) et l'exposition (chroniques, aiguës) de l'élément rencontré.

II. REVUE SUR LE CADMIUM

II. 1. HISTORIQUE

Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois. Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, «calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc.

Le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français *Cadmée*. Les minéraux les plus importants contenant du cadmium sont la greenockite (CdS), très souvent associée à la sphalérite (ZnS), et l'otavite (CdCO_3) [55].

II. 2. ORIGINE

Le cadmium est un élément naturel, mou et malléable, de couleur argentée avec des teintes de bleu, lustré. Il est présent dans la croûte terrestre à concentration moyenne de 0,2 partie par million (ppm). Présent dans certains minerais (notamment le zinc), dans les pesticides et les engrais qu'ils lui facilitent donc de pénétrer dans l'environnement par le sol, environ 18400 tonnes de cadmium par an, dont la moitié est libérée dans les rivières lors de l'usure de la roche, dont une partie est dégagée dans les aires lors des feux de forêts et par les volcans; le reste du cadmium relâché provient des rejets des industries métallurgiques, industries chimiques, et centrales thermiques [55].

II. 3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Le cadmium de symbole **Cd** est un élément métallique ; cet élément appartient au sous-groupe (II)_B (qui comprend également le zinc et le mercure) dans la série de transition du tableau périodique des éléments. Il terni au contact de l'air et réagit avec les acides et les bases. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes qui sont toxiques et dangereuses pour la santé.

Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Sa masse spécifique est de 8,650 kg/m³. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la

corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux.

L'état le plus stable dans la nature est le $\text{Cd} (+2)$ qui permet une grande solubilité des lipides, une importante bio accumulation et par conséquent un fort degré de toxicité qui résulte essentiellement de la ressemblance du métabolisme du Cd avec celui du Zn : le Cd remplace le Zn dans de nombreuses réactions enzymatiques [55,56].

II. 4. SPECIATION

Le cadmium est rapidement libéré des roches par altération, il donne en solution :

Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, CdCl^+ , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, CdSO_4 , CdHCO_3^+ et $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2$

Cd est complexé par les acides humiques en solution;

Cd adsorbé sur les matières en suspension, cette adsorption est contrôlée par le pH et par son potentiel redox.

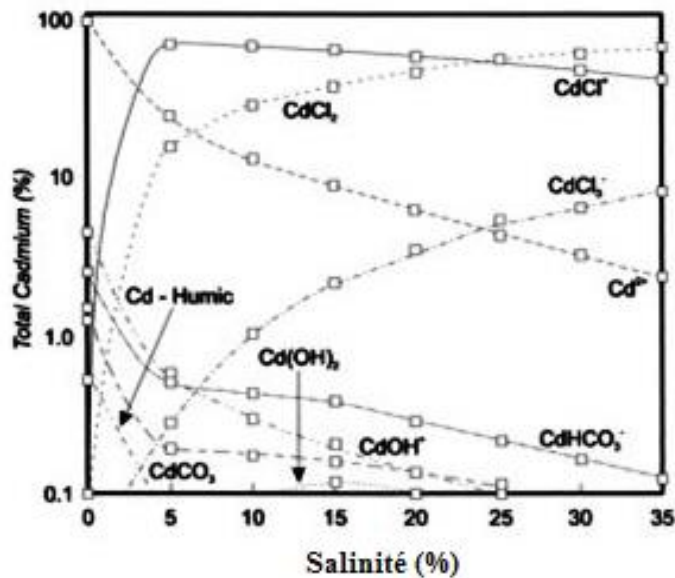


Figure 16: Répartition des espèces chimiques du Cadmium en fonction de la salinité [56].

II. 5. SOURCES D'EXPOSITION

Le cadmium est quantitativement absorbé d'abord par inhalation et par absorption gastro-intestinale et non par la peau. En dehors de l'exposition professionnelle, on peut y être exposé via [57,58]:

- Les fumées et les poussières libérées par certaines industries (métallurgie, recyclage des batteries au cadmium, engrais phosphorés);
- La fumée de cigarette (source principale de contamination de la population en générale);
- Les engrais phosphorés de synthèse (parfois naturels), qui polluent le sol et les nappes;
- Les effluents et boues d'épuration urbaine ou industrielles répandues sur les champs ou en forêts sont des sources parfois importantes de cadmium.
- Certains aliments (par ex les champignons, légumes et céréales), et certains végétaux (ex épinards) semblent pouvoir accumuler le cadmium plus que d'autres.
- Les cendres et résidus d'incinération, après combustion d'objets contenant du cadmium (peintures, PVC, etc.) comme colorant, additif ou catalyseur.
- L'air urbain (niveaux parfois très élevés près des centres de production). Les lichens, les mousses et les champignons peuvent en accumuler des doses très élevées, voir mortelles; de même que d'autres métaux lourds, faisant de ces espèces de bons indicateurs de l'état de pollution de l'environnement (quand elles y ont survécu).

II. 6. IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

* *Dans le sol*, Les concentrations moyennes du cadmium se situent entre 0,06 et 1,1 ppm. Il est fortement adsorbé par les argiles, les matières organiques, les boues et les acides humiques avec lesquels ils forment des complexes. Ainsi, Il peut soit passer dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques [52].

* *Dans l'air*, le cadmium dans l'air ambiant est présent essentiellement sous sa forme particulaire, à des températures $\geq 400^{\circ}\text{C}$ il devient très volatile, il se retrouve sous plusieurs formes mais principalement en oxyde de cadmium, qui résulte des émissions de la métallurgie du zinc, cuivre et plomb [54].

* *Dans les milieux aquatiques*, le cadmium peut pénétrer dans l'eau sous plusieurs formes complexes organiques ou inorganiques ou sous forme de cations hydratés. Il est toxique pour les poissons, les invertébrés et les plantes d'eau douce. Sa toxicité dépend de paramètres de la

qualité de l'eau, comme la dureté. Il est très probable qu'il se dépose dans les sédiments de fond et affecte les organismes benthiques [56].

II. 7. IMPACT SUR LA SANTE

L'impact du cadmium sur les organismes dépend tout d'abord de la forme chimique sous laquelle il se trouve. Il peut exister sous forme d'ion libre, de complexes organiques ou inorganiques, ou sous des formes insolubles, hydroxyle ou sulfure [55].

Les deux principales voies de contamination sont l'inhalation et l'ingestion. Le cadmium vu son aspect cumulatif, peut nuire à la santé de manière aiguë ou chronique, responsable de troubles gastro-intestinaux (nausées, vomissements, diarrhée). De même il peut provoquer des troubles pulmonaires graves.

Le cadmium est principalement stocké dans le foie et les reins, sa concentration dans les tissus augmente avec l'âge et entraîne des défauts génétiques ; pour cela le cadmium a été désigné comme cancérigène et génotoxique en 1993 par IARC (l'International Agency for Research on Cancer).

Les effets aigus n'apparaissent qu'après ingestion d'au moins 10 mg de cadmium. Les symptômes observés sont des gastro-entérites avec des vomissements, des diarrhées, des myalgies et des crampes épigastriques.

II. 8. UTILISATION

Le cadmium se trouve dans différents domaines. Le tableau suivant montre la répartition du cadmium dans différents secteurs d'activités :

Tableau 06: La répartition dans les différents secteurs d'activités [59].

Cadmiage	8%
Batteries	75%
Pigments	12%
Stabilisateurs	4%
Autres	1%

Le cadmium est exploité industriellement comme sous-produit de la métallurgie du Zinc et du Plomb ; il est utilisé dans certaines applications [55,60] :

- ✓ Stabilisant pour des matières plastiques et certains polymères comme le polychlorure de vinyle, afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets.
- ✓ Fabrication des piles et accumulateurs industrielles, le Cd est un produit de base dans l'industrie des batteries grâce à sa parfaite réversibilité lors des réactions électrochimiques sur un large intervalle de température, sa faible vitesse d'autodécharge et sa récupération facile à partir des batteries usées.
- ✓ Production des engrais phosphatés
- ✓ Traitement de surface par des procédés électrolytiques ou par cadmiage qui apporte à la plupart des aciers une haute résistance à la corrosion
- ✓ Production d'alliages, soudage, découpage
- ✓ Fabrication de bâtons de soudure, de cellules solaires
- ✓ Les sulfures de Cd sont à la base des pigments de couleur rouge et jaune, utilisés dans les diverses industries : plastiques, céramiques, peintures et textiles
- ✓ Sa forte résistance contre la corrosion et son apparence brillante lui confère une large utilisation dans l'industrie des automobiles, des avions, des navires, dans le domaine des constructions et des moyens de communications...etc.

III. LES TERRES RARES

Les terres rares regroupent un ensemble de 17 métaux : les 15 lanthanides, en plus du scandium et de l'yttrium. Le scandium et l'yttrium sont inclus avec les lanthanides dans les terres rares, car leurs propriétés sont similaires et ils se retrouvent souvent dans les mêmes minerais [61]. Au niveau mondial, les terres rares ont reçu un grand intérêt grâce à leurs propriétés physico-chimiques uniques qui les rend indispensables dans l'industrie moderne. Elles sont un élément essentiel pour un large éventail de produits et sont utilisées dans une multitude d'applications, notamment dans le raffinage du pétrole, la fabrication de verres, de céramiques, de batteries rechargeables, d'éoliennes, de baladeurs numériques [62,63].

L'utilisation continue de ces métaux par plusieurs domaines d'industries, nécessite le développement de nouvelles méthodes pour la récupération de ces métaux à partir d'autres sources [64]. Les éléments lanthanides sont de fissions importantes, produisant des isotopes. Le comportement environnemental des lanthanides a reçu un grand intérêt dans l'évaluation de l'impact environnemental des déchets radioactifs qui disposent d'une longue vie. Compte tenu de cette toxicité et pour respecter les règlements de normes de décharge, il est essentiel d'enlever les lanthanides présents dans les eaux usées et les effluents avant qu'ils ne soient libérés dans l'environnement [65,66].

IV. REVUE SUR LE PRASEODYME

IV. 1. DESCRIPTION DU PRASEODYME

Le praséodyme est un élément chimique, de symbole Pr avec le numéro atomique 59, il fait partie d'un ensemble de 15 éléments rares, de nombre atomique compris entre 57 et 71, qui présentent des propriétés chimiques voisines. Le praséodyme est contenu en petites quantités dans la croûte terrestre (9,5 ppm). On le trouve dans les minerais de terres rares monazite et bastnäsite. On l'extrait de ces minerais par échange d'ions ou extraction par solvant à contre-courant.

IV. 2. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE PRASEODYME

IV. 2. 1. PROPRIETES PHYSIQUES

Le praséodyme est un métal doux, argenté, malléable et ductile, du groupe des lanthanides. Il est un peu plus résistant à la corrosion dans l'air que l'euporium, le lanthane, le cérium et le néodyme; mais il produit une couche verte d'oxyde peu adhérente qui éclate lorsqu'elle est exposée à l'air. Le métal est ainsi exposé de nouveau à l'oxydation. On conserve donc, en général, le praséodyme, sous huile ou en ampoule scellée.

IV. 2. 2. PROPRIETES CHIMIQUES

Le praséodyme se dégrade à l'air et brûle à une température de 150 °C pour pouvoir former des oxydes de praséodyme. Il réagit plus rapidement avec de l'eau chaude pour former de l'hydroxyde de praséodyme. Il réagit aussi avec tous les halogènes. Mais il se dissout

facilement avec de l'acide sulfurique dilué pour former une solution qui contient les ions verts du Pr (III). Le praséodyme (IV) est un oxydant très puissant. Il est immédiatement capable d'oxyder l'eau en oxygène et l'acide chlorhydrique en chlore. Lorsque l'oxyde de praséodyme est obtenu par calcination de sels dans l'air comme, l'oxalate ou le carbonate, il est de couleur noir avec quelques reflets brun-vert.

IV. 3. IMPACT SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

Généralement les sources principales du praséodyme dans la nature sont les industries productrices d'essence, ou bien lorsqu'on jette des équipements ménagers. Avec le temps, le praséodyme s'accumule dans les sols et les eaux, donc la concentration de celui-ci augmente graduellement chez l'homme et les animaux. On ne trouve pas beaucoup de praséodyme dans la nature car il est là en petite quantité. Le praséodyme est essentiellement néfaste pour l'être humain sur les lieux de travail, car on respire les vapeurs et les gaz qui sont dans l'air. Cela peut causer des embolies pulmonaires surtout après de longues expositions. Généralement les terres rares ont l'habitude de s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés [67]. Chez les animaux vivants dans les eaux, le praséodyme leur cause des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des effets néfastes sur leurs reproductions et sur leurs fonctionnements du système nerveux.

IV. 4. APPLICATIONS

Le praséodyme sert principalement à fabriquer des aimants de forte puissance, entre dans la composition de base de pierre à briquet, il sert à fabriquer des lunettes de soudeur et de souffleurs de verre, donne la couleur verte au verre et la couleur jaune vif ou rouge à la céramique [65].

V. TECHNIQUES DE SEPARATION

V. 1. INTRODUCTION

En chimie, un **procédé de séparation** est une technique permettant de transformer un mélange de substances en deux ou plusieurs composants distincts [68]. Les buts de ce type de procédé peuvent être divers :

- Purification : des impuretés doivent être extraites du composé d'intérêt ;
- Concentration : élimination d'une partie du solvant ;
- Fractionnement : séparation d'un mélange complexe en plusieurs mélanges différents.

Le principe d'un procédé de séparation est d'utiliser une différence de propriétés entre le composé d'intérêt et le reste du mélange. Plus la différence de propriété sera grande, plus la séparation sera aisée. Ainsi, le choix du procédé de séparation commence par une bonne connaissance de la composition du mélange et des propriétés des différents composants.

V. 2. LES PROCEDES DE SEPARATION

De façon générale, on distingue deux grandes classes de procédés de séparation : les procédés à séparation mécanique et les procédés à séparation par diffusion:

1- Séparations mécaniques basées sur :

- la masse volumique : sédimentation, décantation, centrifugation,... ;
- la taille des particules : filtration, tamisage, chromatographie d'exclusion stérique ...;
- la mobilité électrique : électrophorèse, ... ;
- la mobilité magnétique : tri magnétique pour séparer les métaux.

2- Séparations par diffusion :

- Chromatographie :
 - ✓ chromatographie de partage ;
 - ✓ chromatographie d'adsorption ;
- Extraction :
 - ✓ extraction liquide-liquide ;
 - ✓ extraction liquide- solide ;
- Séparations thermiques basées sur les transitions de phase :
 - point d'ébullition : distillation, évaporation, séchage ;
 - point de solidification : cristallisation, recristallisation ;
 - point de sublimation : sublimation.

Une troisième classe de procédé de séparation peut être ajoutée aux deux premières. Cette classe correspond aux procédés de séparation ayant lieu par transfert d'ion (chromatographie à échange d'ions).

V. 3. TECHNIQUES DE DEPOLLUTION DES EFFLUENTS AQUEUX

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...).

Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles:

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'*évaporation*, la *pervaporation* (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'*osmose inverse*, ou la *filtration* [69].
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide [70] : *électrodéposition*, *électrolyse*, *adsorption*, *extraction liquide-liquide*, *échange ionique sur résines* ou *précipitation*.
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par *incinération*, *pyrolyse*, *biodégradation* ou *dégradation catalytique*.

Durant ces dernières décennies, la dégradation catalytique et l'adsorption, sélective ou non-sélective, font l'objet de recherches et de développements importants pour la dépollution des effluents. Dans le domaine de l'adsorption, les efforts de recherche portent sur l'utilisation de nouveaux supports et matériaux spécifiques (matériaux composites combinant les propriétés chimiques et physiques des constituants individuels).

Parmi ces matériaux, on trouve **les matériaux magnétiques**.

Ces derniers pourraient ainsi être séparés magnétiquement de l'effluent à traiter, diminuant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires.

V. 4. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE

L'extraction en phase solide «EPS» utilise l'affinité des solutés dissous ou en suspension dans un liquide (la phase mobile) pour un solide poreux à travers lequel l'échantillon est passé (adsorbant, agent chélatant ou résine échangeuse d'ions, ...). Le principe de l'extraction en phase solide est donc relativement simple, mais la difficulté de cette technique réside dans les interactions existantes entre le soluté, l'adsorbant et la matrice. En effet, un support solide peut être performant pour la rétention d'une espèce donnée, dans une matrice donnée. Cela veut dire que si la matrice est modifiée (nature, volume, présence d'autres ions interférents, ...), les facteurs de rétention (taux et sélectivité) changent. Il est donc important de trouver les facteurs opératoires optimaux pour une rétention efficace de l'analyte [71].

V. 5. DESCRIPTION DU SYSTEME D'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

Un soluté (A) se partage entre deux phases liquides et solides, jusqu'à l'établissement d'équilibre [18]:



$[A]_L$ et $[A]_S$ représentent les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide respectivement. Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation:

$$D = [A]_S / [A]_L \quad (02)$$

VI. DECONTAMINATION D'EFFLUENTS PAR ADSORPTION

Une des techniques très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds.

VI. 1. GENERALITE SUR L'ADSORPTION

Le processus d'adsorption est utilisé depuis 1950, désigne un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, très utilisé dans les applications industrielles. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses (voir Figure17). On distingue souvent la chimisorption et la physisorption [72]. Ce phénomène rend compte de l'accumulation des molécules de l'adsorbat (gaz ou liquide) sur la surface d'un solide microporeux (adsorbant) au moyen de l'augmentation de la concentration des molécules de soluté à la surface du solide par rapport à la quantité totale initiale du soluté, sans modifier le volume de l'adsorbant. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [73].

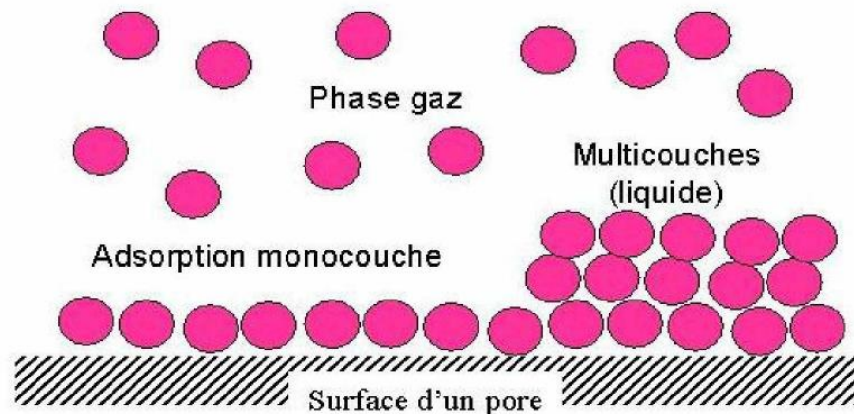


Figure 17: Phénomène d'adsorption.

L'adsorption est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores.

Le processus dépend quantitativement des propriétés physiques et chimiques et de la nature des molécules adsorbées, ces facteurs influent fortement sur l'adsorption; on peut les détailler comme suit [73,74]:

- La surface spécifique d'adsorbant : influe fortement sur la capacité d'adsorption.
- La taille des particules d'adsorbant : les particules de petite taille vont réduire la diffusion interne et la masse de transfert de l'adsorbat vers l'adsorbant.
- Le temps de contact : il y'a plus de molécules qui s'adsorbent à la surface, donc l'adsorption sera complète.

- Solubilité du soluté : les substances peu solubles dans l'eau sont plus retenues que les substances très solubles ; ainsi les substances non polaires sont plus retenues que les substances polaires.
- Affinité du soluté pour l'adsorbant : par exemple les substances non polaires ont plus d'affinité pour la surface du charbon actif qui est peu polaire que des substances polaires.
- Le pH du milieu : affecte le degré d'ionisation et donc influe sur le processus d'adsorption.
- La densité des particules: qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption.
- La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.
- La nature physico-chimique de la surface: la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc... conditionnera la nature des liaisons adsorbant/adsorbat.

VI. 2. TYPES D'ADSORPTION

Selon les forces d'interaction intervenant entre les molécules de l'adsorbant et la surface d'adsorption (l'adsorbant), on distingue les types d'adsorptions suivants :

VI. 2. 1. Adsorption physique (physisorption)

Dans le cas de l'adsorption physique, les interactions entre les molécules d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant se font essentiellement par les forces de liaisons faibles du type Van Der Waals, se produisent à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) sans modification de la structure moléculaire avec des chaleurs d'adsorption souvent faibles.

Ce type d'adsorption se caractérise par [75] :

- ✓ la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide,
- ✓ la diminution de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température,
- ✓ une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

- ✓ l'énergie d'interaction est faible (jusqu'à 50 kJ), il n'y a pas formation de liaisons chimiques.

VI. 2. 2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, les molécules sont directement liées au solide. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les 80 kJ/mole. Le processus s'arrête quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat pour former une monocouche.

La chimisorption se caractérise par [75] :

- ✓ un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide,
- ✓ l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température,
- ✓ la non réversibilité,
- ✓ l'énergie d'interaction est forte (40 à 400 kJ), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique, donc il y'a formation de liaisons chimiques.

Tableau 07: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

	Physisorption	Chimisorption
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Quantité adsorbée	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés	Déterminée par le nombre des sites de la surface monocouche au maximum
Liaison entre liquide et solide	Physique, De type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Cinétique	Très rapide	Très lente
Energie	faible	Plus élevée
Désorption	facile	Difficile

VI. 3. CAPACITE D'ADSORPTION

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée [75].

Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = x / m \quad (03)$$

x : masse de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg).

m : masse de l'adsorbant (g). D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption.

VI. 4. MATERIAUX ADSORBANTS

L'adsorbant est caractérisé par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques, qui vont conditionner sa capacité de sorption et sa sélectivité. L'une des principales propriétés se rapporte à la porosité du matériau qui est liée à sa surface spécifique.

Une classification des matériaux poreux a été établie par l'IUPAC en fonction de la taille de leurs pores :

Tableau 08: Classification des matériaux poreux selon l'IUPAC.

Type de matériaux	Diamètre des pores
Microporeux	0-2 nm
Mésoporeux	2-50 nm
Macroporeux	50– 7500 nm
Mégaporeux	> 7,5 μm

Les principaux adsorbants industriels sont [72] :

- les Argiles et terres décolorantes

- *les Gels de silice*
- *L'alumine et bauxite activées*
- *Les tamis moléculaires*
- *Les Charbons actifs*

Tableau 09: Propriétés physiques des différents adsorbants [72].

Adsorbant	Surface spécifique (m²/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (%)	Masse volumique apparente (kg.m⁻³)
Charbon actif	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Alumine active	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Adsorbant à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

Pour choisir un bon adsorbant :

- Il doit posséder une résistance mécanique, chimique et thermique élevée,
- Il doit posséder une grande surface spécifique pour avoir une grande capacité d'adsorption,
- Il faut que l'adsorbant soit chimiquement compatible avec l'adsorbat choisi et aille des pores de dimensions proches à celle des molécules de l'adsorbat,
- Il doit avoir une faible chaleur spécifique,
- Il doit être non toxique et non corrosif,
- Ne présentant aucune détérioration avec le temps et l'usage,
- Et présentant un coût abordable en étant largement disponible.

VI. 5. MECANISME D'ADSORPTION

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant s'effectue en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données. Les différentes étapes du transfert de matière de phénomène d'adsorption peuvent être résumées comme suit [76]:

- 1) Diffusion de la solution vers la couche limite : cette étape n'est pas limitante si l'agitation est forte (> 300 Tr/min),
- 2) Transport externe : diffusion à travers le film entourant le grain vers la surface de l'adsorbant,
- 3) Transport interne : diffusion dans le volume interne poreux appelée aussi diffusion intraparticulaire,
- 4) Fixation du soluté sur les sites adsorbants : étape quasi instantanée avec libération et transfert de chaleur.

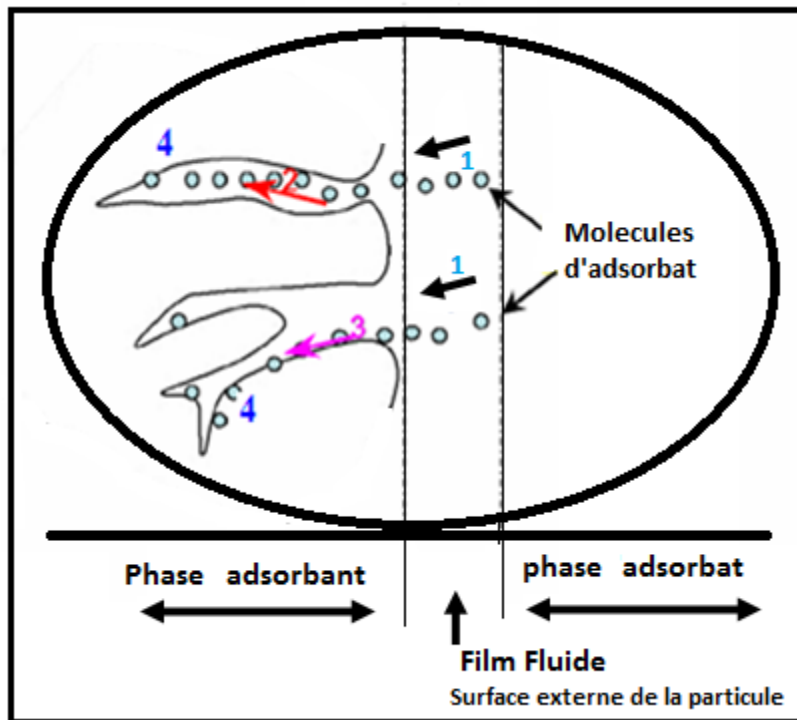


Figure 18 : Différentes étapes d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant solide
1-Diffusion à travers la couche limite, 2-Diffusion interne, 3-Diffusion de surface, 4-Fixation

VI. 6. MODELES D'ADSORPTION

VI. 6. 1. LES MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION

VI. 6. 1. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 1 a été présenté par la relation de *Lagergren*, basé sur la quantité adsorbée; c'est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite comme suit [77]:

$$\frac{d q_t}{d t} = k_1(q_e - q_t) \quad (04)$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (05)$$

VI. 6. 1. 2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [73] :

$$\frac{d q_t}{d t} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (06)$$

Où

k_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse.

L'équation donne:

$$\frac{1}{q_t} - \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_e^2 k_2} \right) \frac{1}{t} \quad (07)$$

VI. 6. 2. MODELES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat. On obtient une courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à température constante.

L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat est étudiée parallèlement à l'équation d'*Elovitch*, compatible avec la fixation de plusieurs couches de solutés sur la surface de l'adsorbant. Les relations de *Freundlich et de Dubinin-Radushkevich* quant à elles, permettent souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

Des différents types d'isothermes d'adsorption, on peut citer [78]:

- **type L**, dite de “ Langmuir ”, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- **type S**, dite “ sigmoïdale ”, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat,
- **type C**, dite de “ Constante de partition ”, est le signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.
- **type H**, dite de “ Haute affinité ”, indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

VI. 6. 2. 1. Isotherme de Freundlich

Freundlich a proposé un modèle en 1906, a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n). Il a été principalement utilisé pour l'adsorption en solution. Il peut être décrit par l'équation suivante [79]:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (08)$$

où q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) respectivement.

K_F et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Ces deux constantes peuvent être déterminées expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression précédente pour donner l'équation suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (09)$$

VI. 6. 2. 2. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1916), est appliquée à l'adsorption des molécules de gaz ou liquide sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [79]:

- ✓ l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- ✓ l'adsorption se produit en monocouche;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- ✓ le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

où q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption, mg.g^{-1}),

q_m : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg.g^{-1}) et qui correspond à la formation d'une monocouche,

C_e : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1}),

K_L : constante d'équilibre de Langmuir liée à la température et au système adsorbant-adsorbé en étude ($L \cdot g^{-1}$).

Par le passage de l'équation précédente à la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir ; on obtient l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (11)$$

VI. 6. 2. 3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [79] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t} \right) \times \ln(A_t C_e) \quad (12)$$

où

b_T et A_T sont les constantes d'isotherme de Temkin,

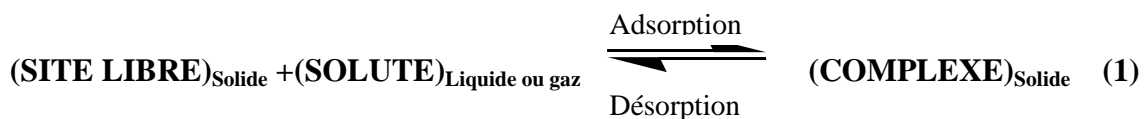
R : constante de gaz l'universel ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

C_E : la concentration à l'équilibre des ions métalliques (mg/L)

T : la température absolue.

VI. 7. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (argile, charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers) est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisée par :



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K_0) et par des constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k_1) et de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k_{-1}).

Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction (ΔG) est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), aux coefficients stœchiométriques près.

Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} \cdot a_{\text{soluté}}} \right) \quad (13)$$

ΔG_0 = variation d'enthalpie libre standard

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T = température absolue (K°) et a = activité ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

avec : $\Delta G_0 = - RT \cdot \ln K_0$

Quand $\Delta G_0 < 0$ (ce qui implique $K_0 > 1$), la réaction est spontanée.

MATERIEL
ET
METHODES

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

- La synthèse des extractants solides à base des particules magnétiques utilisées dans notre étude (Charbon actif magnétique, bentonite magnétique).
- La caractérisation des extractants par ATG, DSC, DRX.
- L'extraction en phase solide du Pr(III) et Cd(II) par la bentonite magnétique et le charbon actif magnétique.

Pour étudier l'influence de différents paramètres, plusieurs tests d'extraction ont été réalisés

- Effet du temps d'agitation,
- Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en cation métallique
- Effet de la masse initial de la Bentonite magnétique.
- Effet du pH initial de la phase aqueuse.
- Les études d'extraction du Pr(III) et Cd(II) par le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique ont été optimisées par les plans factoriels.

II. REACTIFS CHIMIQUES

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau suivant:

Tableau 10 : Réactifs chimiques

Réactif	Formule	Fournisseur
Sel de Praseodyme	Pr (NO ₃) ₃ .6H ₂ O	SIGMA-ALDRICH.
Sel de Cadmium	CdI ₂	SIGMA-ALDRICH.
Le formaldéhyde 35%	CH ₂ O 35%	MERCK
Chlorure ferreux hexahydraté	FeCl ₂ . 4H ₂ O	SIGMA-ALDRICH
Chlorure ferrique hexahydraté	FeCl ₃ . 6H ₂ O	PANREAC
Ammoniaque 32%	NH ₄ OH	SIGMA-ALDRICH
Nitrate Ferreux	Fe (NO ₃) ₂	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de potassium	KNO ₃	MERCK

Chlorure de potassium	KCl 99.5%	PROLABO
Nitrate de sodium	NaNO ₃	MERCK
Nitrate d'ammonium	NH ₄ NO ₃	SIGMA-ALDRICH
Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃	SIGMA-ALDRICH
Acide chlorhydrique	HCl 37%,	ORGANICS
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄ , 95%,	FLUKA
Acide nitrique	HNO ₃ , 60%	CHEMINOVA
Acide acétique	CH ₃ COOH	RIEDEL DEHAEN
Hydroxyde de sodium	NaOH	SIGMA-ALDRICH
Acétone	CH ₃ CO CH ₃	RIEDEL DE HAEN
Arsénazo(III)	C ₂₂ H ₁₈ As ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂	MERCK

III. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE

- Micro burette, Micro pipette de volumes variables 5-.50, 20 - 200 et 100 - 1000 µL
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa),
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique de type Balance analytique (KERN ABS),
- L'agitation est faite avec un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type Agitateur multiposte (Haier),
- Un aimant permanent pour la récupération des extractants magnétiques de la phase aqueuse.
- Vortex de marque (IKA).
- Un spectrophotomètre d'absorption atomique type (Pinnacle 900H) a été utilisé pour le dosage du Cd(II),
- Un spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus) a été utilisé pour le dosage du Pr(III),
- L'analyse thermogravimétrique est effectuée par SDT Q600 thermogravimétric analyzer, à une vitesse de chauffe 20°C/min sous atmosphère d'azote.

IV. PREPARATION DES EXTRACTANTS

IV. 1. PURIFICATION DE LA BENTONITE

La bentonite naturelle utilisée provenant du gisement de HAMMAM BOUGHRARA nécessite un traitement préliminaire, qui consiste à éliminer toute matière organique et les phases cristallines telles les quartz et calcite. On disperse 10g de bentonite dans 125 mL d'eau distillé, avec une agitation pendant 30 min. On ajoute ensuite une solution tampon à un pH de 8,1. Le mélange est chauffé sous agitation mécanique à une température de 75°C pendant 20mn. On ajoute ensuite lentement 1,25g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Après 15mn d'agitation, la même masse de 1,25g de thiosulfate de sodium est ajoutée à nouveau. Le mélange est refroidi puis centrifugé à 4000 tours\mn pendant 20min. La bentonite est ensuite lavée par 125 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M) pendant 4 heures sous agitation mécanique puis la bentonite est lavée. A la fin de ces divers traitements, notre montmorillonite est purifiée.

IV. 2. SYNTHÈSE DES EXTRACTANTS MAGNÉTIQUES (LA BENTONITE MAGNÉTIQUE ET LE CHARBON ACTIF MAGNÉTIQUE)

Pour préparer les extractants magnétiques (la bentonite magnétique et le charbon actif magnétique) on suit la méthode suivante : on dissout FeCl_3 (7,8 g, 28 mmol) et FeSO_4 (3,9 g, 14 mmol) dans 400 mL de solution aqueuse à 70°C, puis on ajoute 3,3 g de (bentonite ou charbon actif). A cette suspension, on ajoute une solution de NaOH (100 mL, 5 mol/L) goutte à goutte pour précipiter les oxydes de fer. On lave les matières solides obtenues avec l'eau distillée et on les sèche dans un four à 100 ° C pendant 2 h. Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.

V. EXTRACTION DES METAUX

L'extraction du Pr(III) et Cd(II) à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-solide est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5 mL) est mis en contact avec une quantité d'extractant, pesée sur une balance analytique, pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH_i, ...etc.

A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées à l'aide d'un aimant et la phase aqueuse est analysée.

VI. ANALYSE

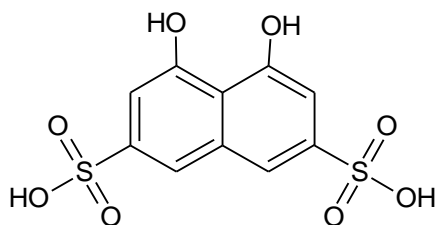
La quantité du métal extraite est quantifiée en analysant les phases aqueuses avant et après extraction, et en prenant la différence entre leurs deux concentrations.

VI. 1. Dosage des ions Pr^{3+} par spectrophotométrie UV-visible

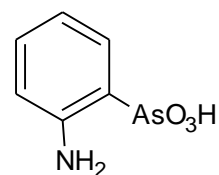
A 2 mL d'une solution tampon à $\text{pH} = 2,5$, on ajoute 150 μL d'une solution d'arsenazo III à 10^{-3} M et 100 μL d'une solution de Pr^{3+} à analyser. Le mélange devient vert et la lecture se fait à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 654$ nm.

VI. 1. 1. Caractéristiques physico-chimiques du complexant Arsenazo (III)

L'Arsenazo (III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. C'est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-aminophenylarzonique et de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis (azo-2) phenylarzonique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles et insoluble dans les acides concentrés. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de terres rares telles que praséodyme, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible. L'avantage d'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti(III)) attaquent le réactif; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments sont à dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction [80].



Acide Chromotrope



Acide 3 o-aminophenylarzonique

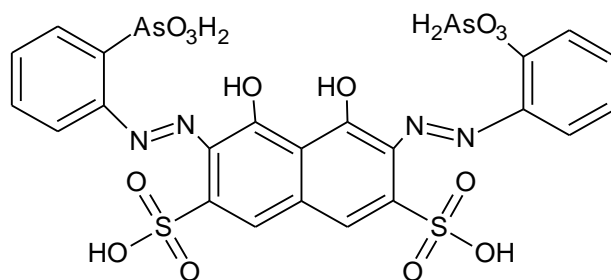


Figure 19: Structure de l'Arsénazo(III)

VI. 2. Dosage des ions Cd²⁺ par spectrophotométrie d'absorption atomique

A chaque analyse, on prélève 4 mL de la solution mère et les phases aqueuses après extraction. On met les solutions prélevées dans des tubes, puis on utilise la lampe de cadmium pour analyse sur 326,11 nm.

VII. PREPARATION DES SOLUTIONS

VII. 1. Préparation d'une solution mère du mélange Pr(III) et Cd(II) à 10⁻³ mol.L⁻¹

On a préparé une solution de mélange de nitrate de praséodyme hexa hydraté Pr(NO₃)₃.6H₂O et iodate de cadmium hydraté CdI₂ à 10⁻³ M, à partir de laquelle les autres solutions du mélange ont été préparées.

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on introduit 0,218 g de nitrate de praséodyme hexahydraté Pr(NO₃)₃.6H₂O et 0,183 g d'Iodure de Cadmium, que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée puis on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

VII. 2. Préparation de la solution d'Arsénazo III

Pour la préparation de la solution d'Arzénazo III à 10⁻³ M, une masse de 0,008 g a été pesée, puis mise dans une fiole jaugée de 10 mL, remplie d'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

VIII. ETUDE CINÉTIQUE D'ADSORPTION

VIII. 1. Détermination du temps d'équilibre

La détermination du temps nécessaire pour atteindre le maximum d'extraction (temps d'équilibre) se fait selon une étude cinétique.

On introduit la même quantité de particules magnétiques (0,01g) dans des erlenmeyers ; on verse dans chaque Erlenmeyer 5 mL de la solution mélange de Pr(III) et Cd(II), et on applique une agitation de 250 tours par minute, à l'aide d'un banc vibrant à multipostes de durée déterminée et différente pour chaque mélange. Pour chaque mélange, on calcule le rendement d'extraction et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation.

IX. ETUDE PARAMÉTRIQUE D'ADSORPTION

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction du mélange de Pr(III) et Cd(II) par la bentonite magnétique, on a étudié l'influence de différents paramètres (la concentration initiale en ions métalliques, la masse de la bentonite magnétique, vitesse d'agitation et pH initial).

IX. 1. Effet de la concentration initiale en Cadmium

Des solutions à concentrations du mélange Pr(III) et Cd(II) (10^{-4} , 2.10^{-4} , 4.10^{-4} , 6.10^{-4} , 6.10^{-4} et 10^{-3} mol.L⁻¹) ont été mises dans des Erlenmeyers et mélangées chacune avec la même masse de particules magnétiques (0,01g) et sont mise sous agitation. Au temps d'équilibre, les deux phases liquide et solide sont séparées par un aimant. Deux prélèvements ont été faits pour analyse des ions Pr(III) sur UV-visible et les ions Cd(II) sur SAA.

IX. 2. Effet de la masse des particules

Différentes masses de particules magnétiques ont été pesées et mises dans des Erlenmeyers où on à versé des solutions de même concentration en Praséodyme et Cadmium. Au temps d'équilibre, des prélèvements ont été effectués dans des tubes à essai pour analyse.

IX. 3. Effet de pH initial

L'extraction du Praséodyme et Cadmium est réalisée à partir de plusieurs solutions ayant les mêmes concentrations mais à des pH initiaux différents. Dans des erlenmeyers, on introduit les mêmes volumes mesurés (5 mL) de la solution de Pr (III) et Cd(II) de concentration 10^{-3} mol.L⁻¹, chacune des valeurs de pH est ajustée par des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de différentes concentrations. Ensuite on ajoute les mêmes masses de particules magnétiques (0,01 g) et on met sous agitation de 250 tr/mn sur un banc vibrant à multipostes.

X. MODELISATION DES PLANS FACTORIELS

X. 1. Réalisation d'un plan factoriel des extractions de Pr³⁺ et Cd²⁺ par la Bentonite magnétique

Un plan factoriel de 2³ de huit expériences et trois au centre est réalisé, les résultats des essais expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 11: Récapitulatif des paramètres d'extraction correspondants au plan factoriel 2³.

Expériences	m (g)	[M] mol.L ⁻¹	pH
01	0,005	$2 \cdot 10^{-4}$	2,2
02	0,005	10^{-3}	11
03	0,005	$2 \cdot 10^{-4}$	2,2
04	0,005	10^{-3}	11
05	0,05	$2 \cdot 10^{-4}$	2,2
06	0,05	10^{-3}	11
07	0,05	$2 \cdot 10^{-4}$	2,2
08	0,05	10^{-3}	11
09, 10,11	0,0275	$6 \cdot 10^{-4}$	6,6

X. 2. Réalisation d'un plan factoriel quadratique des extractions de Pr³⁺ et Cd²⁺ par le Charbon actif magnétique

Les rendements d'extraction des ions Pr³⁺ et Cd²⁺ par le charbon actif magnétique seront suivis. L'étude sur ce mélange de deux métaux nécessite vingt-sept (27) expériences et trois au centre. Les résultats des essais expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant:

Tableau 12 : Récapitulatif des paramètres d'extraction correspondants au plan factoriel 3³.

Expériences	[M] mol.L ⁻¹	pH	m (g)
1	2.10 ⁻⁴	2,0	0,005
2	2.10 ⁻⁴	2,0	0,0175
3	2.10 ⁻⁴	2,0	0,03
4	2.10 ⁻⁴	5,0	0,005
5	2.10 ⁻⁴	5,0	0,0175
6	2.10 ⁻⁴	5,0	0,03
7	2.10 ⁻⁴	8,0	0,005
8	2.10 ⁻⁴	8,0	0,0175
9	2.10 ⁻⁴	8,0	0,03
10	6.10 ⁻⁴	2,0	0,005
11	6.10 ⁻⁴	2,0	0,0175
12	6.10 ⁻⁴	2,0	0,03
13	6.10 ⁻⁴	5,0	0,005
14	6.10 ⁻⁴	5,0	0,0175
15	6.10 ⁻⁴	5,0	0,03
16	6.10 ⁻⁴	8,0	0,005
17	6.10 ⁻⁴	8,0	0,0175
18	6.10 ⁻⁴	8,0	0,03
19	10 ⁻³	2,0	0,005
20	10 ⁻³	2,0	0,0175
21	10 ⁻³	2,0	0,03
22	10 ⁻³	5,0	0,005
23	10 ⁻³	5,0	0,0175
24	10 ⁻³	5,0	0,03
25	10 ⁻³	8,0	0,005
26	10 ⁻³	8,0	0,0175
27	10 ⁻³	8,0	0,03
28,29,30	6.10 ⁻⁴	5,0	0,0175

RESULTATS
ET
DISCUSSIONS

I. INTRODUCTION

Notre travail porte sur l'extraction liquide - solide de Pr(III) et Cd(II) en utilisant des extractants solides magnétiques. Les expériences sont réalisées en mode batch. Pour déterminer les facteurs influents sur le système, tels le pH initial, la concentration initiale des métaux, la quantité de l'extractant, etc..., notre travail est subdivisé comme suit:

- Synthèse des extractants magnétiques,
- Caractérisation des extractants,
- Dosage du Pr (III) et Cd (II),
- Réalisation de l'extraction liquide-solide,
- Etude des performances d'extraction du mélange Pr (III) et Cd (II) selon un modèle mathématique « celui des plans d'expériences ».

II. CARACTERISATION TECHNIQUE

II. 1. Caractérisation de la bentonite magnétique

La quantité de produit intercalé est déduite à partir de l'analyse thermogravimétrique de la bentonite magnétique. Concernant la bentonite purifiée, des pertes de masse observées : 1,128% dans un intervalle de température 59,61-123,15 °C, 1,982 % entre 472,48-591,97 °C et une augmentation de 1,708 % entre 873,61-880,48°C en raison de l'absorption de l'azote. Pour la bentonite magnétique, les pertes de masse observées : 6,362 % entre 39,00-121,43 °C, 1,187 % entre 171,24-231,34°C, 1,077 % entre 301,82-396,74 °C et 1,50 % entre 567,71-664,01 °C. Les faibles valeurs de perte de poids montrent une bonne stabilité thermique pour la bentonite purifiée et la bentonite magnétique.

La différence entre les pertes de poids de la bentonite purifiée et de la bentonite magnétique peut être expliquée par la quantité des particules magnétiques greffées sur la bentonite purifiée, qui correspond à 8,4%.

La courbe ATG de la bentonite présente deux départs d'eau, une à basse température (inférieure à 110 ° C) correspondant à l'eau hygroscopique, la seconde à 470-540 ° C correspondant à la perte d'eau structurale. Selon les données de la littérature [81], on peut attribuer les différentes pertes de masse aux différents types d'interactions entre l'eau et la bentonite :

- en dessous de 80°C : eau adsorbée
- en dessous de 200°C : eau chimisorbée dans la structure poreuse de la bentonite
- à partir de 500°C : eau cristalline issue de la recombinaison des groupes OH de la structure.

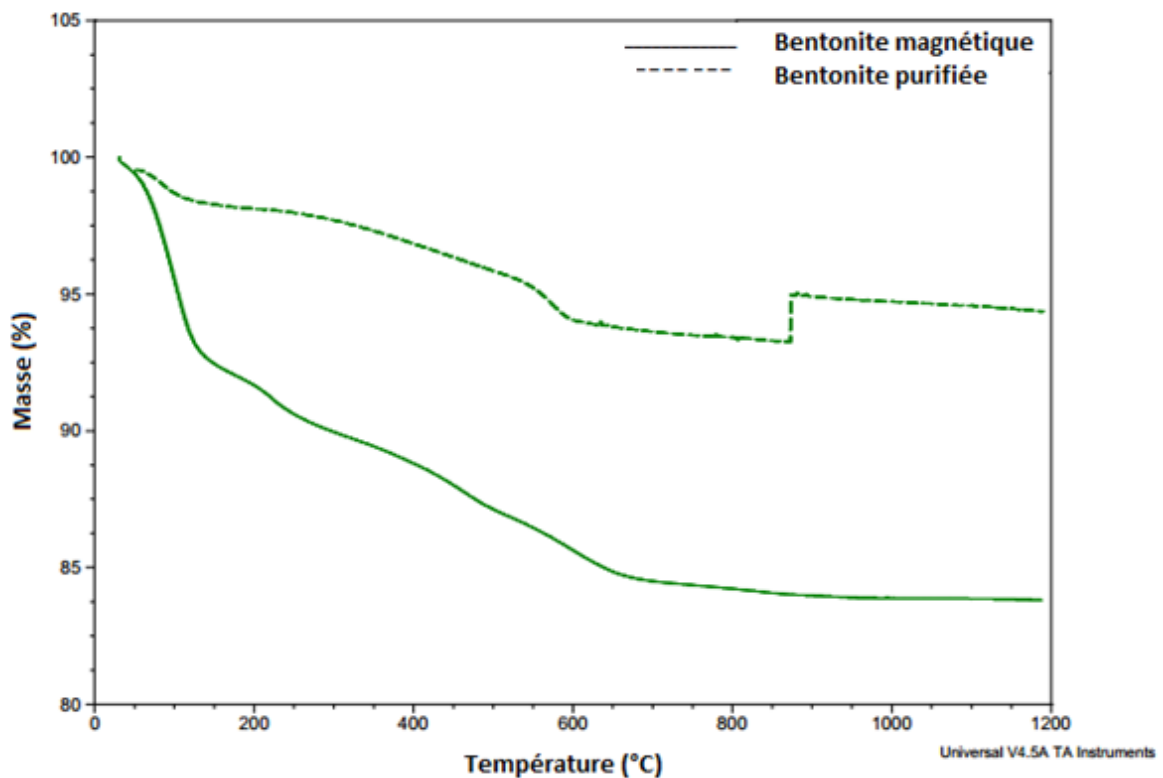


Figure 20: ATG de la bentonite purifiée et la bentonite magnétique.

- ❖ La comparaison entre DSC de la bentonite purifiée et de la bentonite magnétique, montre que la transition de phases n'est plus la même, cela est due à la présence de la maghémite dans la structure de la bentonite.

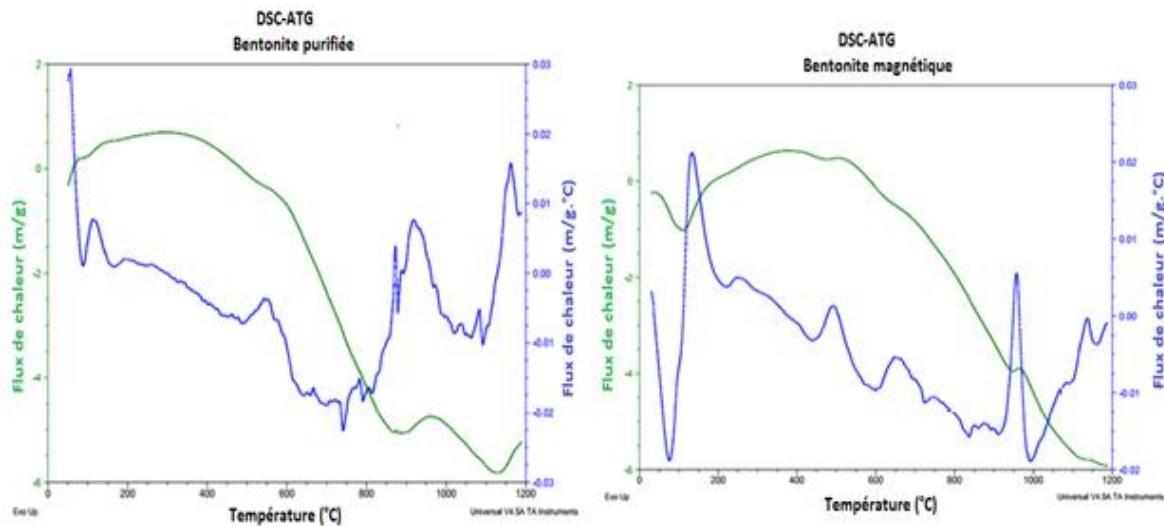


Figure 21. Balayage calorimétrique de la bentonite magnétique et la bentonite purifiée.

- ❖ La morphologie de la bentonite magnétique, de la bentonite et d'oxyde de fer est étudiée par SEM. Les micrographies de ces matériaux sont données par la figure 22. On peut observer (Figure 22.a), une vue générale de la bentonite magnétique et une vue détaillée dans la figure 22.b, montrant les deux matériaux avec des textures différentes. Les figures 22.c et 22.d montrent respectivement les détails de l'oxyde de fer et de la bentonite purifiée.

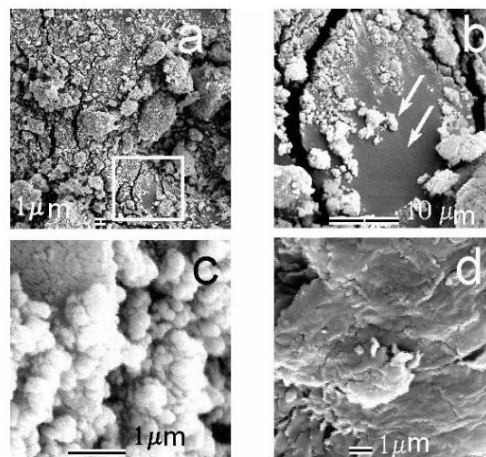


Figure 22: SEM micrographies : (a) la bentonite magnétique, (b) le détail de la bentonite magnétique, (c) l'oxyde de fer et (d) la bentonite purifiée.

II. 2. Caractérisation de charbon actif magnétique

a- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique de l'oxyde de Fer a montré une perte de poids due à la vapeur d'eau d'environ 3% à des températures inférieures à 100°C. Le charbon actif magnétique montre une perte de poids de 10 % jusqu'à 100 ° C et une perte de poids de 65% entre 350 et 500°C liée à l'oxydation du carbone. On peut observer un poids de 25% après l'oxydation du charbon actif, qui est lié à l'oxyde de Fe dans le composite.

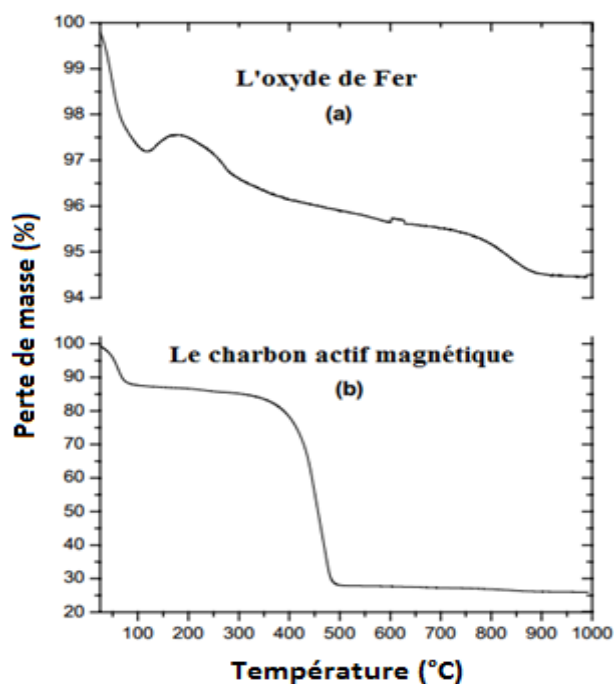


Figure 23. Spectre ATG d'oxyde de fer et de charbon actif magnétique.

b- Analyse BET

Les valeurs des surfaces spécifiques mesurées pour les trois échantillons montrent une différence importante.

Tableau12: Les surfaces spécifiques des composites (BET).

Composites	Analyses BET (Surface spécifique) (m ² .g ⁻¹)	V micropores (cm ³ .g ⁻¹)
Oxyde de Fer	66	0,010
Le charbon actif	933	0,264
Le charbon actif magnétique	658	0,177

On peut observer à partir du tableau 12 que la surface spécifique et le volume des micropores sont affectés par la présence de l'oxyde de fer dans le charbon actif magnétique. On constate que la surface spécifique diminue de 933 à 658 m².g⁻¹ et on remarque aussi une diminution du volume des micropores de 0,264 à 0,177 cm³.g⁻¹; dans les deux cas, la réduction est de 30%, qui correspond à la présence d'oxyde de fer dans le charbon actif magnétique (30% d'oxyde de fer et 70% de charbon actif).

c- Caractérisation par (DRX) de l'échantillon

L'analyse de diffraction des rayons X de l'oxyde de Fe pur suggère la présence d'une phase cubique d'oxyde de fer (d= 2,50; 2,91; 2,07; 1,60; 3,20 Å) qui peut être liée à la présence de la maghémite et aussi un peu de magnétite. Pour le charbon actif magnétique, ces pics apparaissent plus larges suggérant une cristallite d'une petite taille (25 nm pour l'oxyde de fer et 16 nm pour le charbon actif magnétique, obtenu par l'équation de Scherrer). De faibles diffractions des pics d=2.45 et 2.70 Å sont observées qui pourraient être liées à la présence de petites quantités de goethite et aussi quelques hématites (Figure 24).

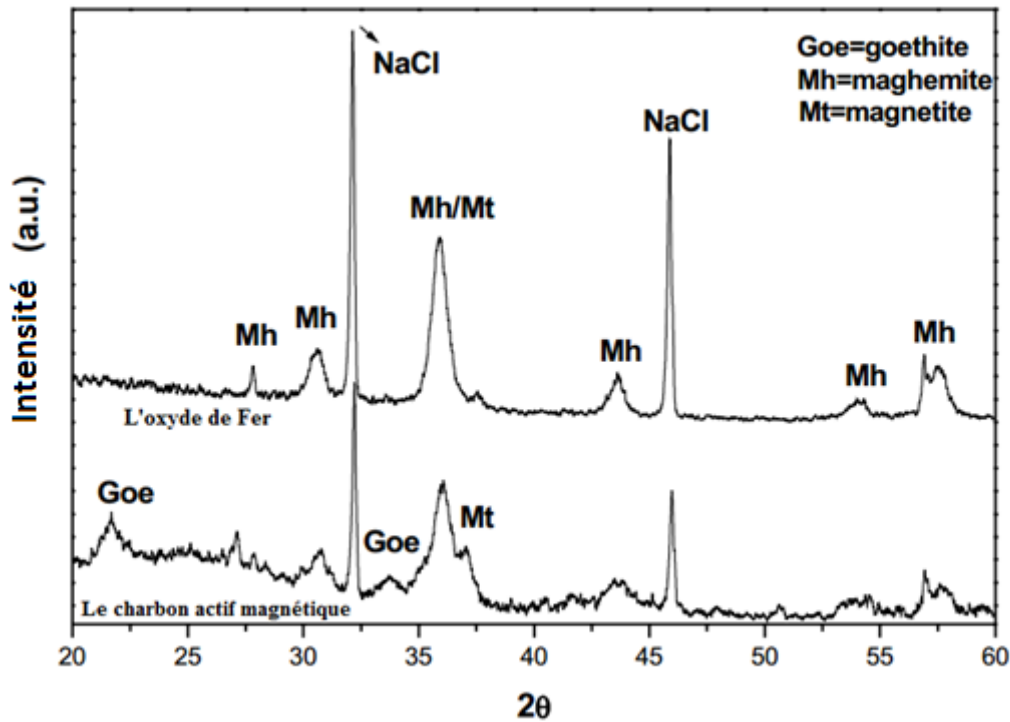


Figure 24: DRX de charbon actif magnétique et l'oxyde de Fer.

d- Micrographie SEM

La morphologie de charbon actif magnétique, de charbon actif et d'oxyde de fer est étudiée par SEM. Les micrographies de ces matériaux sont données par la figure 25. Les figures 25.a et 25.b montrent un aperçu général de charbon actif magnétique. On peut observer de petits agrégats, qui apparaissent plus lumineux, supportés sur la surface sombre de charbon actif. Les figures 25.c et 25.d montrent les détails d'oxyde de fer et de charbon actif.

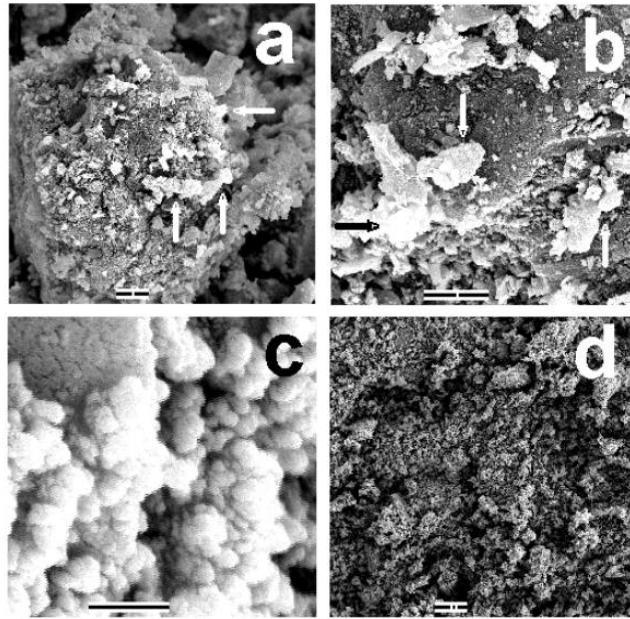


Figure25: SEM micrographies : (a) le charbon actif magnétique, (b) le détail de charbon actif magnétique, (c) l'oxyde de fer et (d) le charbon actif.

III. EXTRACTION ET PROCEDURE D'ANALYSE

L'extraction du Pr^{3+} et Cd^{2+} présents dans la solution aqueuse (mélange de praséodyme et Cadmium) par des particules magnétiques est réalisée dans un premier temps dans des erlenmeyers. L'extraction est faite par un mélange de 5 mL de la solution aqueuse contenant les éléments à extraire avec des concentrations bien connues, et les masses de particules (0,01 g) de chaque extractant utilisé, sous une agitation de 250 tours par minute, à l'aide d'un banc vibrant. La phase aqueuse est analysée par le spectromètre UV-Visible et le spectromètre d'Absorption Atomique. Le rendement d'extraction est donné par l'équation (14) :

$$\text{Rendement d'extraction}(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (14)$$

La capacité de sorption (q) de métal est déterminée par la relation suivante :

$$q(\text{mg} / \text{g}) = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot M / m \quad (15)$$

où:

- C_0 : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mol/L),
- C_e : la concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L),
- V : le volume de la solution aqueuse (5 mL),
- M : la masse molaire de métal,

m : la masse de l'extractant solide (0,01g).

Pour la détermination de la concentration du praséodyme dans les différentes solutions, on doit procéder à un étalonnage externe en utilisant une courbe d'étalonnage qui donne l'absorption en fonction de la concentration du praséodyme (mole/L). Plusieurs solutions de différentes concentrations sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère. Pour chaque solution, on mesure par spectrophotométrie UV-Visible l'absorbance à la longueur d'onde d'absorption λ_{\max} égale à 655nm. La courbe d'étalonnage de praséodyme est représentée dans la figure 26:

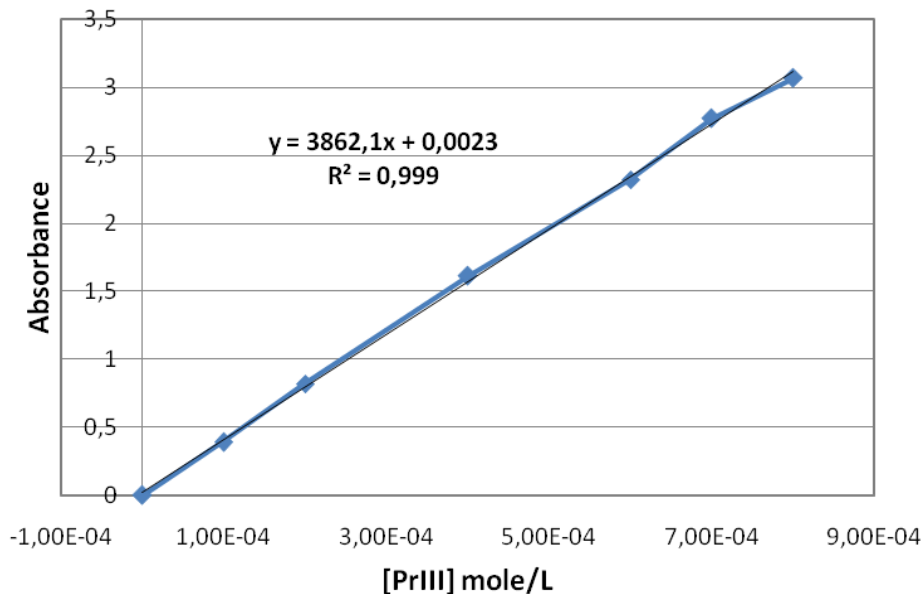


Figure 26. Courbe d'étalonnage du Pr (III).

A. EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE PAR LA BENTONITE MAGNETIQUE

I. EXTRACTION DU PRASEODYME ET CADMIUM

I. 1. Effet du temps de contact

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'échange entre les ions Pr^{3+} et Cd^{2+} en phase aqueuse et la Bentonite magnétique est déterminé expérimentalement. On fixe la

concentration initiale du mélange équimolaire 1:1 entre Pr^{3+} et Cd^{2+} à 10^{-3}M , la valeur initiale de pH et la quantité de particules magnétiques (0,01g). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.

La figure 27 montre l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps. Un premier aperçu de l'évolution du processus d'extraction montre qu'à la première minute, un maximum de rendement d'extraction est obtenu et continue avec une légère augmentation pour atteindre un équilibre du rendement d'extraction en fonction de temps; le temps nécessaire pour extraire le maximum de praséodyme et cadmium est de 20 minutes. Ce court temps de contact est très intéressant dans l'extraction liquide-solide, parce que dans la littérature on trouve des études effectuées par d'autres composites magnétiques avec un temps d'équilibre de 80 min, telles que les études citées dans cette référence [82].

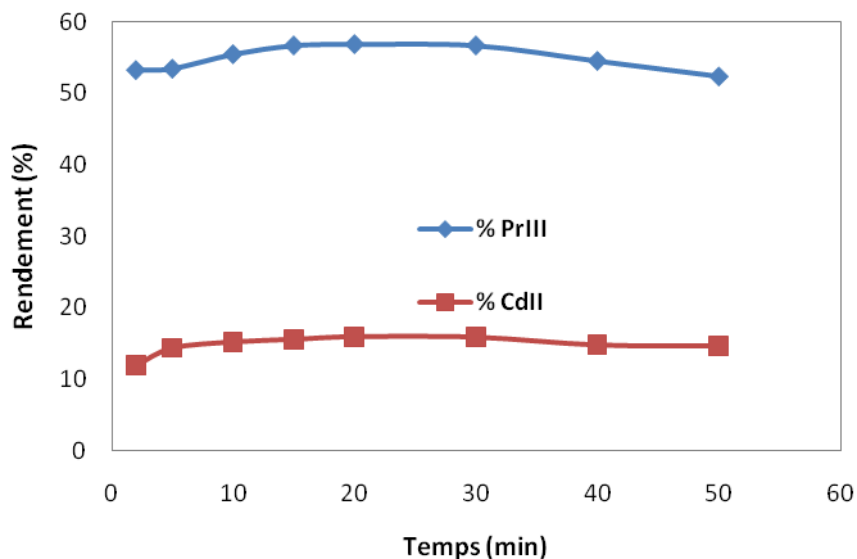


Figure 27. Extraction de Pr (III) et Cd (II) par la bentonite magnétique en fonction du temps $[\text{Pr(III)}]_0=[\text{Cd(II)}]_0=10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, $m = 0,01\text{ g}$, $V = 5\text{ mL}$, $\text{Ø} = 250\text{ tpm}$, T_{ambiante} .

I.2. Etude cinétique de sorption des ions Pr(III) et Cd(II)

A. Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle des cinétiques de premier ordre est le plus adapté pour les plus faibles concentrations de soluté, le modèle est représenté dans la figure 28. Il a comme équation mathématique la relation linéaire suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (16)$$

où,

q_e la quantité de Pr(III) et Cd(II) adsorbée,

q_t la quantité de Pr(III) et Cd(II) adsorbée à l'instant t ,

k_1 la constante de vitesse de sorption du modèle.

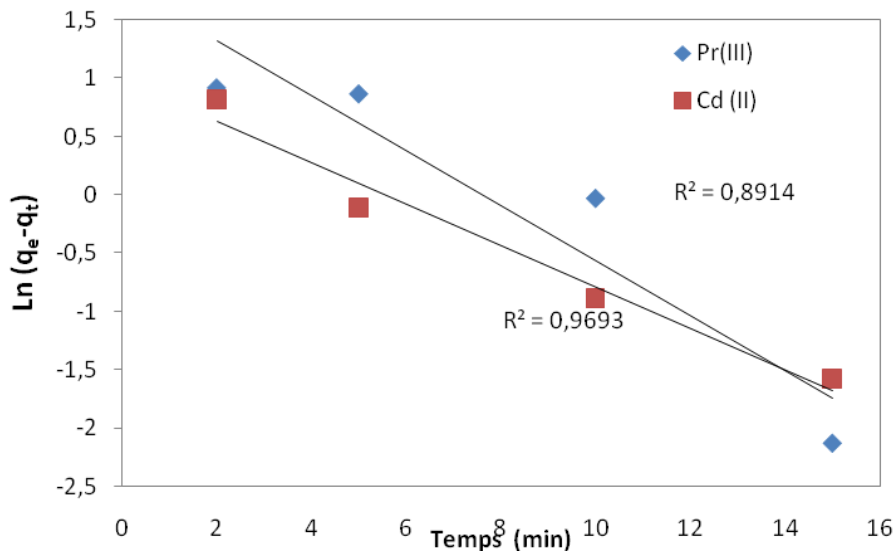


Figure 28: Modèle cinétique pseudo-premier ordre à la sorption des ions Pr(III) et Cd(II) par la bentonite magnétique.

B. Modèle du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo-deuxième-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de pseudo-deuxième-ordre est représenté dans la figure 29, il est exprimé par l'équation suivante, représentée sous la forme suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 k_2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (17)$$

où,

q_e la quantité de Pr(III) et Cd(II) adsorbée,

q_t la quantité de Pr(III) et Cd(II) adsorbée à l'instant t ,

k_2 la constante de vitesse de sorption du modèle.

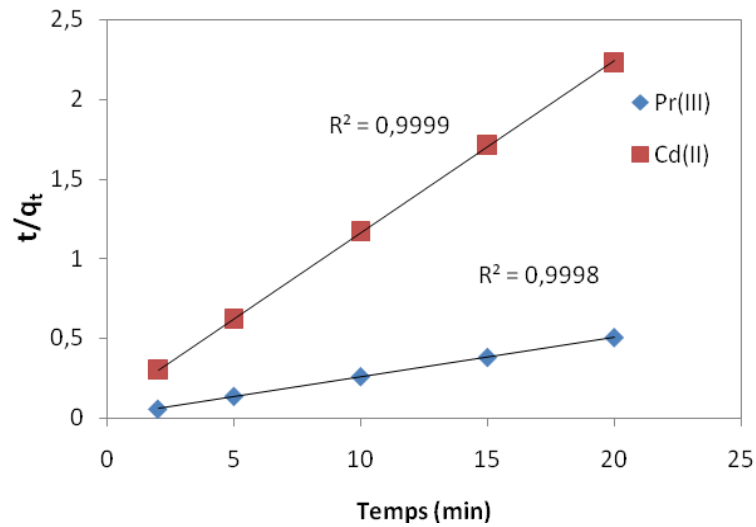


Figure 29. Modèle cinétique pseudo-second ordre à la sorption des ions Pr(III) et Cd(II) par la bentonite magnétique.

Les paramètres de l'équation de pseudo premier ordre et pseudo-second ordre sont rapportés dans le tableau 13 (La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e), la constante de vitesse, le coefficient de corrélation (R)).

Tableau 13: Paramètres cinétiques de sorption de Pr(III) et Cd(II) par la bentonite magnétique

Modèle	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second order		
	k_1	R^2	$q_e \text{ mg.g}^{-1}$	k_2	R^2	$q_e \text{ mg.g}^{-1}$
Pr(III)	0,235	0,891	5,95	0,086	0,999	40,32
Cd(II)	0,177	0,969	2,66	0,135	0,999	9,28

D'après le tableau 13, et d'après les coefficients de corrélation des deux modèles, les résultats de pseudo-second ordre montrent clairement que les données expérimentales coïncident avec ceux attendus. Les valeurs théorique (calculée) de la capacité de rétention à l'équilibre ($q_e=40,32 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le praséodyme (III) et $q_e=9,28 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le cadmium (II)) sont très

proches des valeurs expérimentales ($q_e=39,64 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le praséodyme (III) et $q_e=8,93 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le cadmium (II)). On peut admettre que la cinétique d'adsorption des ions Pr(III) et Cd(II) sur la bentonite magnétique est représentée par une cinétique du pseudo second ordre.

C. Application du modèle de Boyd

Le modèle de Boyd représente un modèle de diffusion intra-particules, il est présenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{ID}.t^{1/2} \quad (18)$$

Où k_{ID} est la constante de diffusion intra-particules.

Si la courbe ne passe pas par l'origine, Alors l'équation (18) devient comme suit :

$$q_t = k_{ID}.t^{1/2} + S \quad (19)$$

La figure 30 montre le tracé logarithmique de la relation de Boyd donnée par l'équation 19. D'après cette figure on déduit que la diffusion intra-particulaire est produite en 3 étapes pour la sorption de Pr(III) et en deux étapes pour la sorption de Cd(II). La courbe de la relation de Boyd ne passe pas par l'origine, donc la diffusion intraparticule n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Pr(III) et Cd(II).

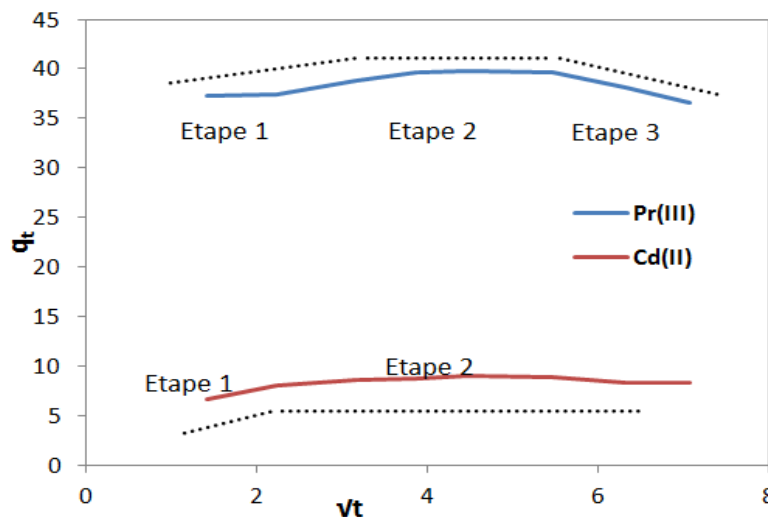


Figure 30. Application de modèle de Boyd à la sorption des ions Pr(III) et Cd(II) par la bentonite magnétique.

I.3. MODELES DE DIFFUSION

Dans le traitement des résultats de l'étude cinétique, la sorption dépend de la vitesse de diffusion de l'analyte sur l'adsorbant. La vitesse du processus de diffusion de l'adsorbat se fait suivant trois étapes distinctes [76]:

- 1) Transfert du soluté à partir du volume de la phase aqueuse vers la surface externe ou les macropores du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide,
- 2) Transfert de soluté de la surface externe ou des macropores du sorbant vers les micropores ou les régions intérieurs par l'intermédiaire d'une diffusion à travers la particule,
- 3) Interactions du soluté avec les sites actifs de l'intérieur de l'adsorbant (réactions chimiques).

- Si la diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation suivante est utilisée :

$$-Ln(1-F) = k.t \quad (20)$$

F: nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (21)$$

- Si la diffusion des ions dans la surface des particules magnétiques contrôle la vitesse d'adsorption, la relation suivante est utilisée :

$$-Ln(1-F^2) = k.t \quad (22)$$

- Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels des particules contrôle le processus d'adsorption, la relation suivante est utilisée:

$$3-(1-F)^{2/3} - 2F = k.t \quad (23)$$

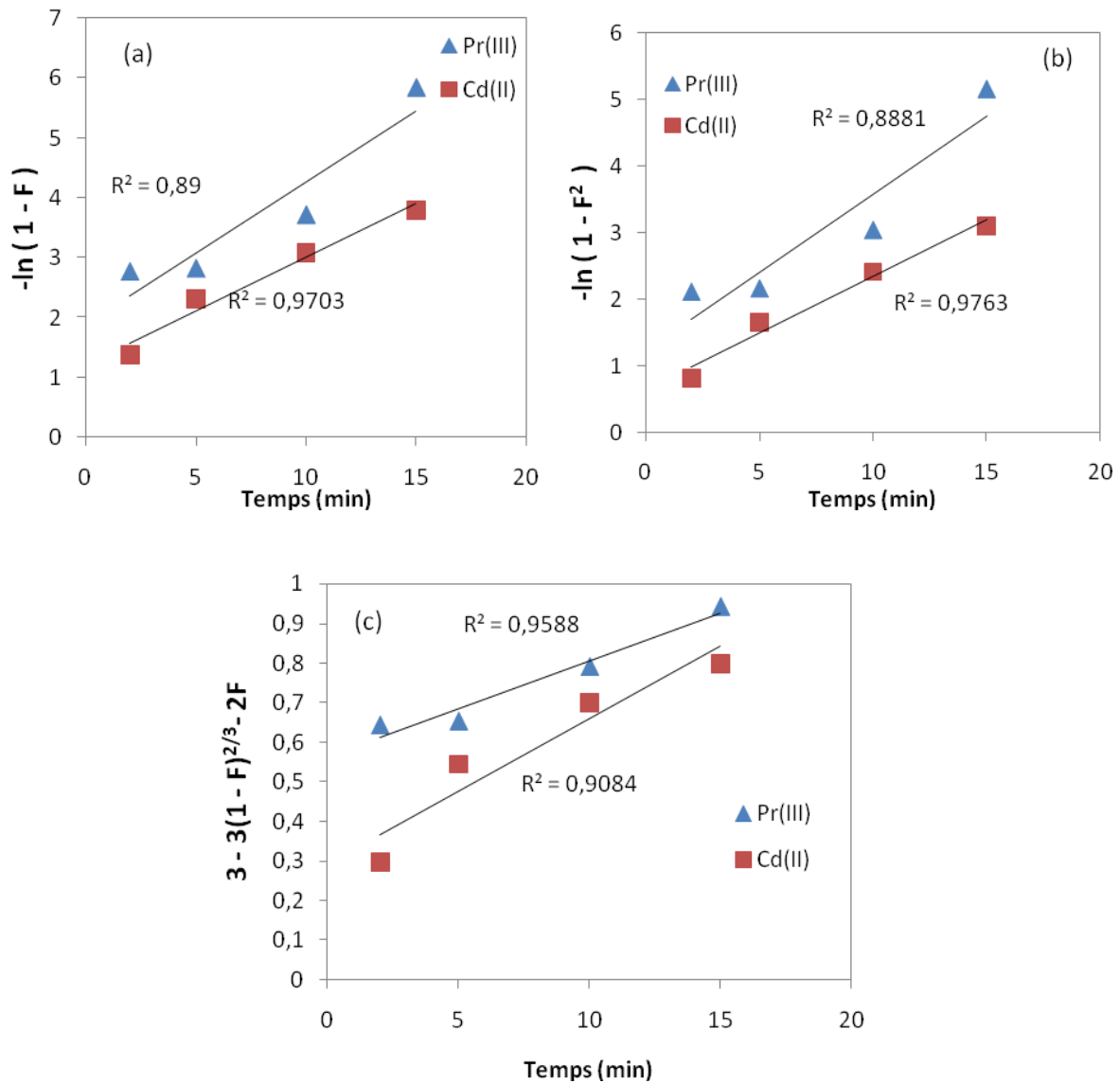


Figure 31. Tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption de Pr(III) et Cd(II) par la bentonite magnétique, $[\text{Pr(III)}]_0=[\text{Cd(II)}]_0=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0.01 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$:
 (a) diffusion à travers le film liquide, (b) la diffusion intraparticulaire, (c) la réaction chimique

A partir de la Figure 31, on peut calculer les différents paramètres et déduire les coefficients de corrélation pour chaque courbe. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau 14. Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de Pr(III) et Cd(II).

Paramètres	$-\ln(1-F)=kt$		$-\ln(1-F^2)= kt$		$3-3(1-F)^{2/3}-2F= kt$	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
Pr(III)	0,237	0,890	0,235	0,888	0,024	0,958
Cd(II)	0,179	0,970	0,170	0,976	0,036	0,908

D'après le tracé linéaire des trois modèles de diffusion (Figure 31), et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 14, on constate que le deuxième modèle de diffusion s'applique convenablement pour la sorption du Cd(II) (R²=0,976), et la sorption du Pr(III) est mieux décrite par le troisième modèle (R²=0,958).

I. 4. Effet de pH initial de la solution

Le rôle du pH dans le procédé de fixation du métal sur la Bentonite magnétique est très important.

Il est bien connu que la charge de surface d'adsorbant peut être modifiée par le changement du pH de la solution et l'espèce chimique [83]. Pour étudier cet effet, des expériences du pH sur l'extraction des ions Pr (III) et Cd (II) ont été effectuées en préparant des solutions de Pr (III) et Cd(II) à différents pH qui varient de 2,0 à 11. La quantité de bentonite magnétique (0,01 g), la concentration initiale (10⁻³M) et le temps de contact sont maintenus constants.

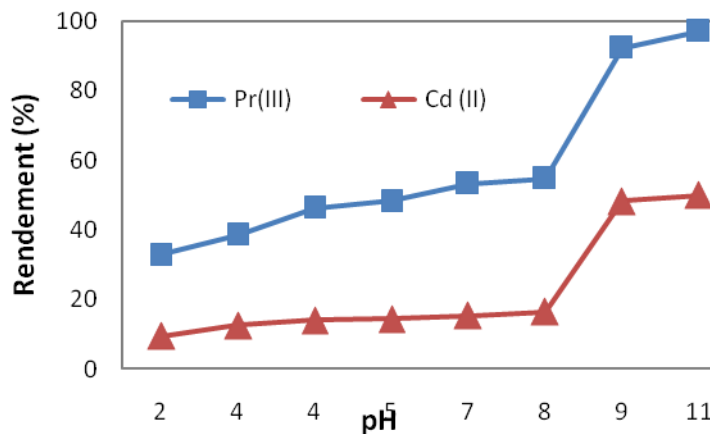


Figure 32. Extraction de Pr (III) et Cd (II) par la bentonite magnétique en fonction de pH; [Pr(III)]₀=[Cd(II)]₀=10⁻³ mol L⁻¹, m = 0.01 g, V = 5 mL, Ø = 250 tpm.

La figure 32 illustre le rendement d'extraction en fonction du pH initial. Ces deux courbes montrent que le rendement d'extraction augmente avec la diminution de l'acidité du milieu, qui explique une compétition en milieu acide avec les H^+ . En plus, la présence des charges positives des particules magnétiques à un pH acide, explique une répulsion électrostatique qui peut atteindre la surface entre les cations métalliques et l'adsorbant magnétique.

L'extraction atteint son maximum autour de pH 10,0, cela est dû à des conditions favorables d'adsorption à la surface des particules magnétiques, la charge à la surface des particules est égale à zéro, ce qui explique l'augmentation du rendement [84]. La différence d'adsorption entre Pr(III) et Cd(II) reste sensiblement constante, avec un rendement supérieur pour le praséodyme. Après le pH 7, la rétention continue d'augmenter vu le changement de la charge de surface d'extractant qui devient négative, une attraction a lieu entre les cations présents dans le milieu (Figures 33 et 34) et la surface négative des particules magnétiques.

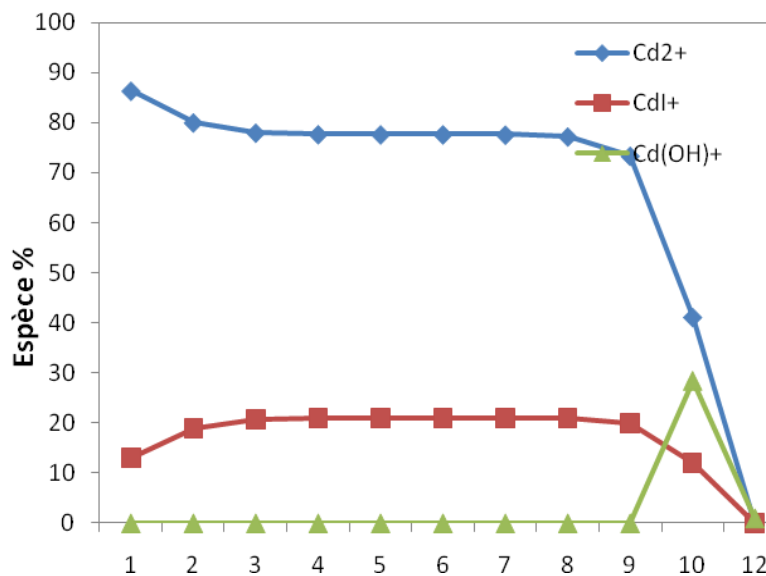


Figure 33. Diagramme de distribution
 $[Cd(II)]_0=10^{-3}$ M, $[I]= 2.10^{-3}$ M, pH=1-12

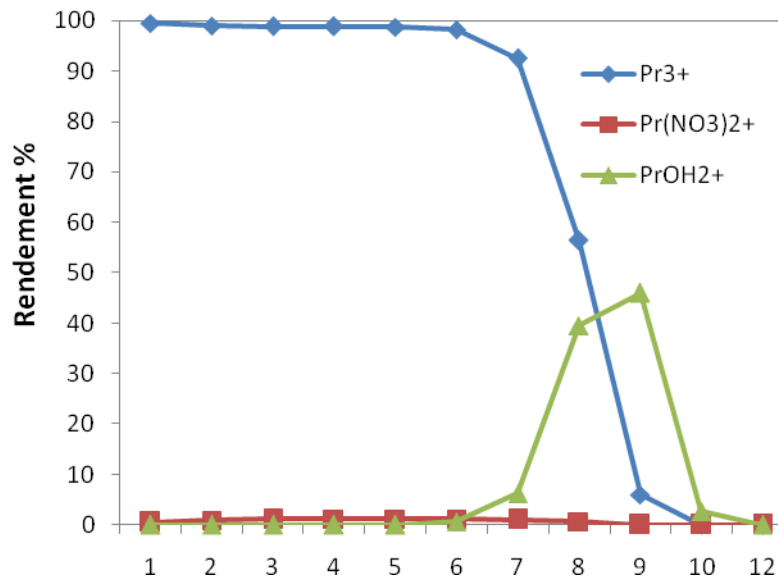


Figure 34. Diagramme de distribution
 $[\text{Pr(III)}]_0=10^{-3}\text{M}$, $[\text{NO}_3^-]=3.10^{-3}\text{M}$, $\text{pH}=1-12$.

I.5. Effet de la concentration initiale en Bentonite magnétique

L'étude de l'influence de la masse de la bentonite magnétique sur la capacité d'adsorption de Pr^{3+} Cd^{2+} , nous a conduit à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant, tout en conservant les concentrations initiales du substrat en solution. L'étude a été faite pour une concentration de Pr(III) et Cd(II) égale à 10^{-3}M , à $\text{pH} = 5,5$ et un volume de $V=5\text{mL}$.

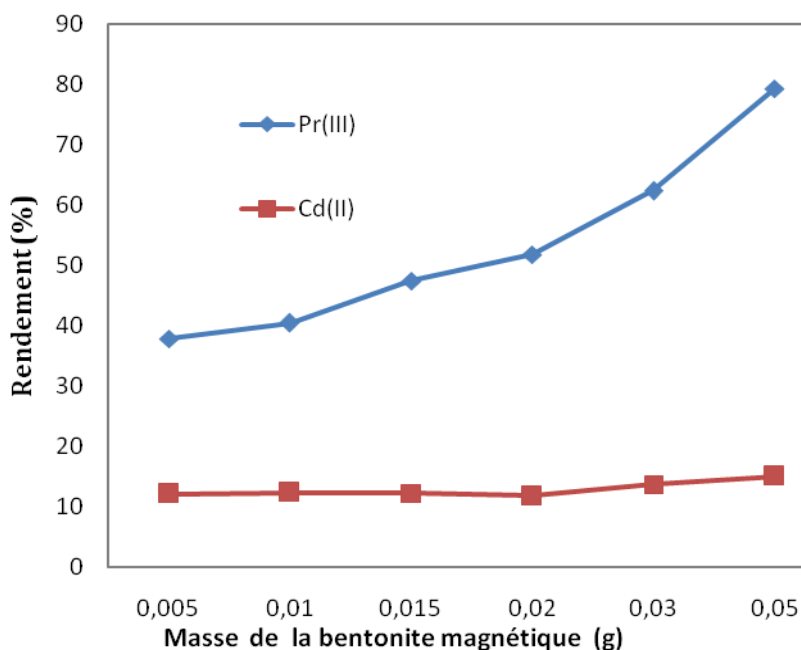


Figure 35. Rendement d'extraction de Pr (III) et Cd (II) en fonction de la masse initiale de la bentonite magnétique, $[Pr(III)]_0=[Cd(II)]_0=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$, $t_e = 20 \text{ min}$, T_{amb}

La quantité de la bentonite magnétique est un paramètre important pour obtenir une séparation quantitative des ions métalliques. Le rendement d'extraction des métaux a été examiné par rapport à la quantité d'extractant. La figure 35 montre la séparation du Pr(III) et Cd(II) en fonction de la dose de la bentonite magnétique. La quantité du matériau varie de 0,005 à 0,05 g avec un temps d'équilibre de 20 min. La rétention du Pr(III) a été doublée et continue d'augmenter avec l'augmentation de la quantité de la bentonite magnétique; par contre la rétention du cadmium n'a pas augmenté de la même façon que le praséodyme, ce qui montre qu'il y a une compétition entre les ions du Cd(II) et Pr(III). La bentonite magnétique favorise l'extraction du praséodyme beaucoup plus que le cadmium. Ces résultats montrent que l'augmentation de la dose d'adsorbant pourrait fournir une grande surface ou des sites d'échange d'ions pour une concentration initiale fixe de soluté. Pour $m=0,05\text{g}$ on a $\Delta R= 65\%$.

I. 6. Effet de la concentration initiale en Pr(III) et Cd(II)

Diverses solutions de Pr(III) et Cd(II) à différentes concentrations ont été préparées dans des Erlenmeyers. La masse de la bentonite magnétique (0,01 g) est maintenue constante, mélangé avec chaque solution préparée, l'agitation est de 250 tr/min. La quantité du Pr (III) et Cd (II) absorbée par unité de masse des particules magnétiques (mg.g^{-1}) a augmenté avec la concentration initiale de métal (Figure 36). Cette dernière montre que les capacités de sorption maximales pour les ions métalliques sont atteintes à une concentration de 10^{-3} M, ce qui correspond à $41,67 \text{ mg.g}^{-1}$ et $9,66 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le Pr (III) et Cd (II) respectivement (Figure 36).

Les rendements d'extraction du Pr (III) et Cd(II) diminue avec l'augmentation des concentrations initiales du substrat (Figure 37). Cependant, la quantité du métal adsorbée par unité de masse des particules augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du métal.

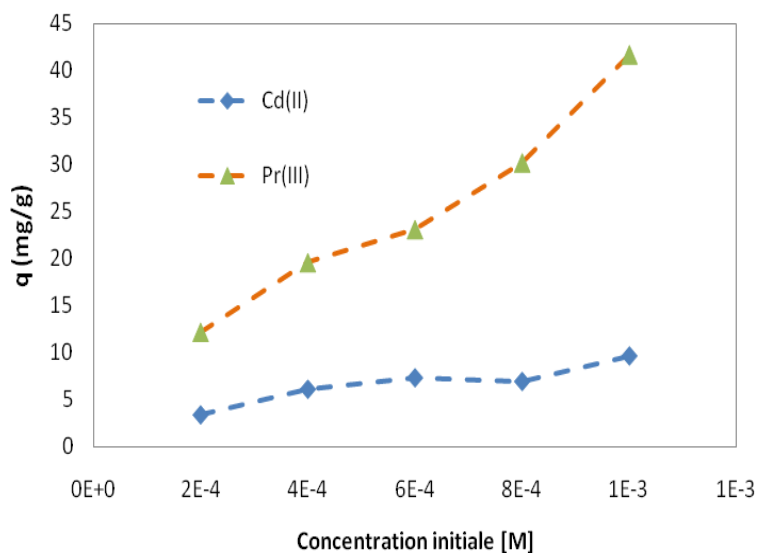


Figure 36. Effet des concentrations initiales de Cd(II) et Pr(III) sur la capacité de sorption $V = 5 \text{ mL}$, $m = 0,010 \text{ g}$, $\Phi = 250 \text{ tr/min}$, $\text{pH}_i = 5,5$, $t_e = 20 \text{ min}$, T_{amb} .

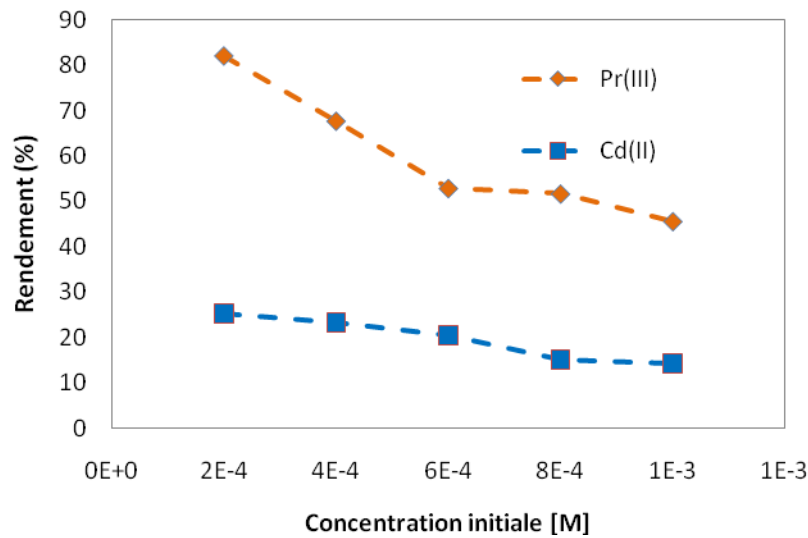


Figure 37. Extraction de Pr (III) et Cd (II) par la bentonite magnétique en fonction de $[\text{Pr(III)}]_0 = [\text{Cd(II)}]_0$, $m = 0.01 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$, $t_e = 20 \text{ min}$, T_{amb} .

I.7. ISOTHERME D'ADSORPTION DE Cd(II) et Pr(III)

Dans ce travail trois modèles d'adsorption sont testés: l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Temkin.

I. 7. 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suggère qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène d'adsorbant, que tous les sites d'adsorption sont identiques avec la même énergie et qu'il n'y a pas d'interactions entre les substances adsorbées. L'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (24)$$

L'expression linéaire de ce modèle est donnée par la relation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (25)$$

Les constantes (q_m et K_L) peuvent être déterminées graphiquement, après linéarisation de la relation de Langmuir selon l'équation (25) [20].

En traçant la variation du rapport C_e/q_e en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $\{1/(q_m K_L)\}$. L'application de l'équation linéarisée de Langmuir aux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des concentrations initiales de Pr (III) et Cd(II) sur les quantités de Pr (III) et Cd(II) adsorbées par gramme de bentonite magnétique a donné la figure suivante:

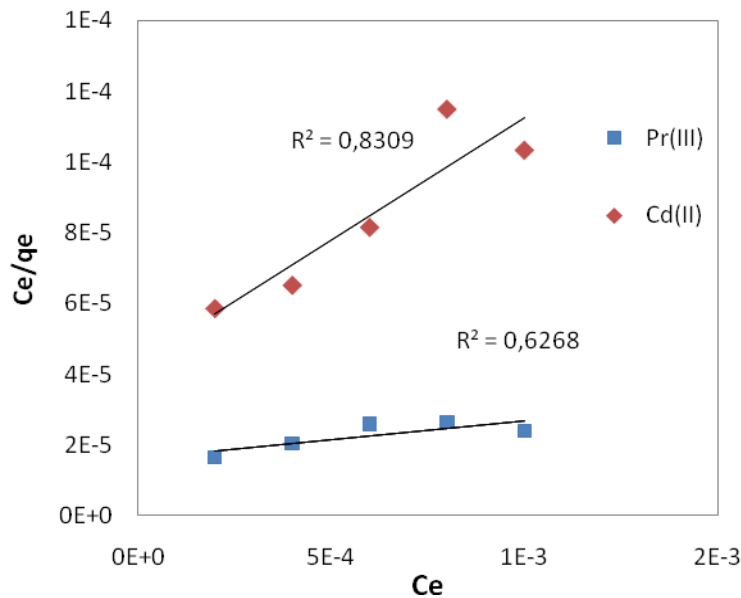


Figure 38. Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Pr (III) et Cd (II).

Les capacités d'adsorption maximales q_m de Pr (III) et Cd(II) et la constante de Langmuir K_L pour les deux métaux sont déterminées à partir la courbe C_e/q_e en fonction de C_e . La grande valeur de K_L indique qu'il y a une grande affinité entre le site actif et les ions métalliques.

La capacité de sorption obtenue de Pr(III) par la bentonite- γ - Fe_2O_3 ($95,32 \text{ mg.L}^{-1}$), était bien meilleure en comparant avec d'autres adsorbants dans la littérature NiFeO ($12,5 \text{ mg.L}^{-1}$) et CuFeO ($9,09 \text{ mg.L}^{-1}$) [85].

I. 7. 2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de

l'adsorption en multicouche sur une surface hétérogène; suggère que tous les sites n'ont pas la même énergie et considère qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich suppose aussi que les sites actifs de grande affinité sont les premiers à être occupés. L'expression de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = K_f C_e^n \quad (26)$$

L'équation de Freundlich peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad (27)$$

où K_f et n sont les constantes de Freundlich.

L'application de l'équation de Freundlich à nos résultats expérimentaux, de l'étude de l'influence des concentrations initiales en Pr (III) et Cd(II) sur la capacité de sorption (q_e) a donné les résultats présentés dans la figure suivante:

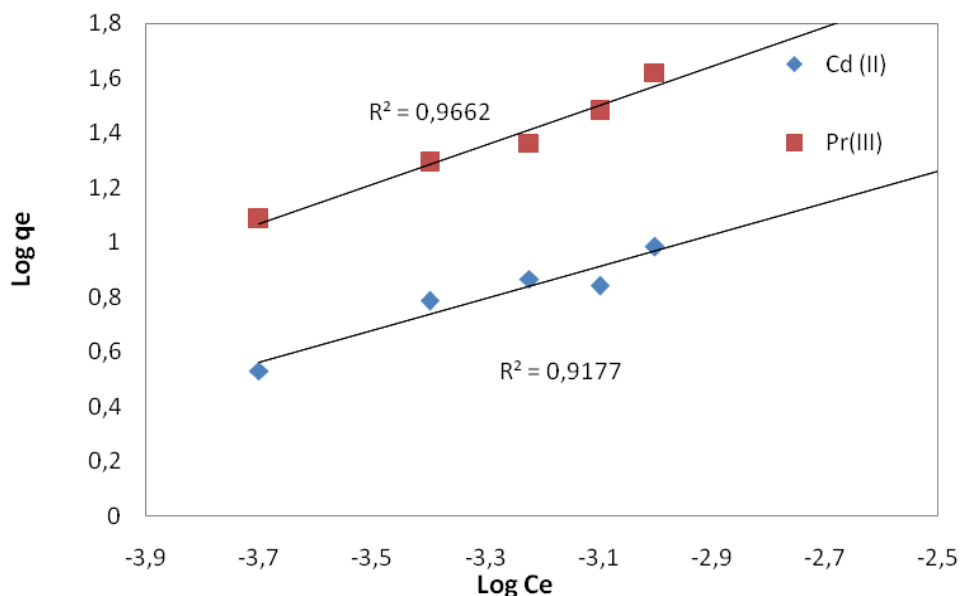


Figure 39. Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Pr (III) et Cd (II).

On remarque qu'en comparant les deux métaux au vu des R^2 , le Pr(III) se prête mieux au modèle que Cd(II).

I. 7. 3. Isotherme de Temkin

Le modèle du Temkin suppose qu'il existe une distribution uniforme des énergies d'adsorption, et que la chaleur d'adsorption devrait diminuer avec le degré de recouvrement, en prenant compte la présence des interactions entre les adsorbats, ce qui fait diminuer les interactions adsorbant-adsorbat. L'expression linéaire de l'équation de Temkin est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = a + b \ln C_e \quad (28)$$

Avec:

a et b sont des constantes reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

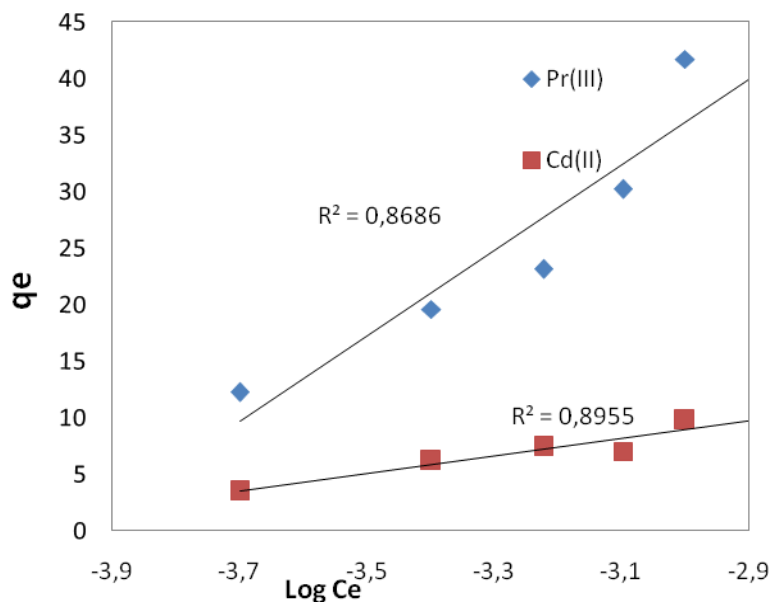


Figure 40. Isotherme de Temkin pour l'extraction de Pr (III) et Cd (II).

On remarque qu'en comparant les deux métaux aux vues des R^2 , le Cd(II) se prête mieux au modèle que Pr(III).

Tableau 15. Paramètres calculés de Langmuir, Freundlich et Temkin.

	Freundlich			Langmuir			Temkin	
	K_f	n	R^2	q_m	K_L	R^2	b	R^2
Pr(III)	5292,97	0,71	0,9662	95,32	555,55	0,6268	37,87	0,8686
Cd(II)	516,29	0,58	0,9177	14,36	1740,94	0,8309	7,75	0,8955

En comparant les coefficients de corrélation (Tableau 15), on remarque que l'isotherme de Freundlich ($\log q_e$ en fonction de C_e), une adsorption multicouche, décrit mieux l'adsorption de praséodyme et de cadmium par la bentonite magnétique. Le modèle de Langmuir se prête souvent à une chimisorption.

II. METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

II. 1. INTRODUCTION

L'utilisation des plans d'expériences s'est considérablement développée. Pour cela des logiciels ont été développés pour simplifier la construction des plans d'expériences, qui permettent leurs réalisations rapides, en mettant en valeur les principaux résultats de l'expérimentation [86,87]. Dans cette étude on fait appel à l'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences, pour étudier la performance de l'extraction du mélange praséodyme et Cadmium par la bentonite magnétique. Un plan factoriel de huit expériences plus trois au centre, avec les paramètres: le pH initial, la concentration initiale et la masse des particules magnétiques. La réponse du plan factoriel est le rendement d'extraction $E(\%) = f(\text{pH}, [M], m)$. Pour que cette réponse soit adimensionnelle les facteurs pH, [M] et m sont remplacés par des variables codées, respectivement (X_1 , X_2 et X_3) tels que :

$$X_1 = \frac{\text{pH} - (\text{pH}_{\text{Max}} + \text{pH}_{\text{Min}})/2}{(\text{pH}_{\text{Max}} - \text{pH}_{\text{Min}})/2} , \quad X_2 = \frac{C - (C_{\text{Max}} + C_{\text{Min}})/2}{(C_{\text{Max}} - C_{\text{Min}})/2}$$

$$X_3 = \frac{m - (m_{\text{Max}} + m_{\text{Min}})/2}{(m_{\text{Max}} - m_{\text{Min}})/2} \quad (29)$$

Avec :

pH_{max} , pH_{min} sont les valeurs extrêmes du pH initial,

C_{max} , C_{min} sont les valeurs extrêmes de concentration initiale du métal,

m_{max} , m_{min} sont les valeurs extrêmes du temps de contact.

Tableau 16. Domaine expérimental pour chaque facteur.

Facteur	Niveau Bas	Niveau Haut
	-1	+1
pH	2,2	11
Concentration Initiale [mol.L ⁻¹]	2.10 ⁻⁴	10 ⁻³
Masse d'Adsorbant (g)	0,005	0,05

II. 2. MATRICE D'EXPERIENCES/ REPONSES EXPERIMENTALES

Dans cette étude on va suivre l'évolution des rendements d'extraction des ions Pr³⁺ et Cd²⁺ par la bentonite magnétique. On a réalisé huit expériences pour déterminer les efficacités d'extraction sur le mélange praséodyme et cadmium. Les résultats des essais expérimentaux sont rassemblés et présentés avec la matrice d'expériences données dans le tableau 17:

Tableau17: Rendements en fonction des variables X₁, X₂ et X₃ pour les 08 expériences

N°	Valeurs réels			Valeurs codées			Rendement (%)	
	pH	C	m	X ₁	X ₂	X ₃	R _{Pr(III)}	R _{Cd(II)}
01	2.2	2.10 ⁻⁴	0,005	-1	-1	-1	55,96	15,9
02	11,0	10 ⁻³	0,005	+1	-1	-1	90,06	27,78
03	2.2	2.10 ⁻⁴	0,005	-1	+1	-1	32,07	0,59
04	11,0	10 ⁻³	0,005	+1	+1	-1	94,62	65,17
05	2.2	2.10 ⁻⁴	0,05	-1	-1	+1	43,35	11,23
06	11,0	10 ⁻³	0,05	+1	-1	+1	81,36	22,83
07	2.2	2.10 ⁻⁴	0,05	-1	+1	+1	30,03	8,39
08	11,0	10 ⁻³	0,05	+1	+1	+1	97,34	59,73

II. 3. MODELISATION DES RESULTATS PAR UN PLAN FACTORIEL D'ORDRE 2³

Le modèle mathématique est de la forme:

$$R (\%) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (30)$$

Avec:

R: réponse mesurée,

X_i : niveau du facteur attribué au facteur i ,

X_{ij} : niveau de l'interaction entre les facteurs i et j ,

X_{ijk} : niveau de l'interaction entre les facteurs i , j et k ,

a_0 : moyenne des réponses mesurées,

a_i : effet principal du facteur i ,

a_{ij} : effet d'interaction entre les facteurs i et j ,

a_{ijk} : effet d'interaction entre les facteurs i , j et k .

II. 4. INTERPRETATION DES RESULTATS

La résolution du système est effectuée par le logiciel MATLAB 7.8.0.347 (R2009A). Les estimations des effets principaux et des interactions sont ainsi calculées. Les valeurs des coefficients représentées dans les Figures 41,42 et le tableau 18 montrent que tous les effets principaux sont significatifs. On constate que l'extraction du praséodyme (III) et le cadmium (II) par la bentonite magnétique augmente avec le pH (X_1) et diminue avec la quantité d'extractant (X_3). L'extraction du praséodyme diminue aussi avec la concentration initiale (X_2), par contre l'extraction du cadmium augmente d'une manière significative. Les interactions du premier ordre pH-concentration initiale (X_1X_2), pH –masse bentonite magnétique (X_1X_3), concentration initiale–bentonite magnétique (X_2X_3), et l'interaction du second ordre pH -concentration initiale –masse de la bentonite magnétique($X_1X_2X_3$), étaient également significatives.

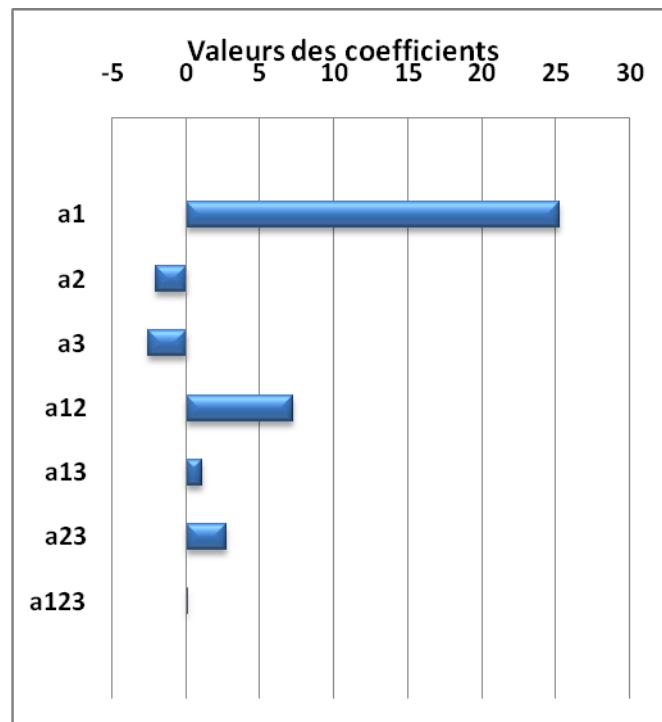


Figure 41. Présentation graphique des coefficients d'extraction de Pr³⁺ par la Bentonite magnétique.

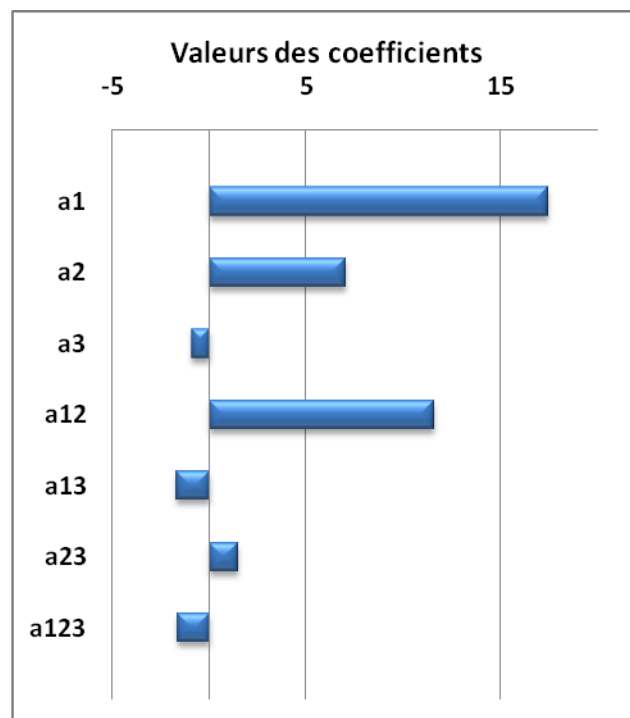


Figure 42. Présentation graphique des coefficients d'extraction de Cd²⁺ par la Bentonite magnétique.

La résolution du système matriciel nous a permis de déterminer les coefficients des facteurs influents et leurs interactions. En remplaçant X_1 , X_2 et X_3 dans l'équation précédente on obtient:

$$Y_{Pr} = 65,60 + 25,20X_1 - 2,08X_2 - 2,58X_3 + 7,22X_1X_2 + 1,08X_1X_3 + 2,74X_2 + 0,11X_1X_2X_3 \quad (31)$$

$$Y_{Cd} = 26,5 + 17,42X_1 + 7,02X_2 - 0,91X_3 + 11,60X_1X_2 - 1,69X_1X_3 + 1,49X_2X_3 - 1,62X_1X_2X_3 \quad (32)$$

Tableau 18. Valeurs des coefficients calculés (unités codées).

Variable	Coefficient	Valeur du coefficient	
		Cd ²⁺	Pr ³⁺
X ₁	a ₁	17,43	25,25
X ₂	a ₂	7,02	-2,08
X ₃	a ₃	-0,91	-2,58
X ₁₂	a ₁₂	11,56	7,22
X ₁₃	a ₁₃	-1,69	1,08
X ₂₃	a ₂₃	1,50	2,75
X ₁₂₃	a ₁₂₃	-1,62	0,11

II. 5. TEST DE STUDENT ET ANALYSE DE LA VARIANCE

Après avoir réalisé les expériences suivant la matrice de huit expériences, il convient d'analyser les résultats obtenus et de procéder à la validation du modèle. Afin d'estimer l'influence des facteurs sur les modèles mathématiques des rendements postulés précédemment, nous avons répété trois fois l'expérience au centre de cube (Tableau 19), en utilisant le test de Student au seuil $(1-\alpha)$ avec $\alpha = 0,05$ (Tableau 20).

Tableau 19. Rendement d'extraction dans les mêmes conditions opératoires de l'expérience du milieu.

N°	pH	[M]	m	X ₁	X ₂	X ₃	R _{Pr(III)} %	R _{Cd(II)} %
1	6,6	6.10 ⁻⁴	0,0275	0	0	0	78,59	19,01
2	6,6	6.10 ⁻⁴	0,0275	0	0	0	79,75	20,81
3	6,6	6.10 ⁻⁴	0,0275	0	0	0	79,92	20,93

Tableau 20. Analyse de la variance

Caractéristiques	Modèle adéquat pour Praseodymium		Modèle adéquat pour Cadmium
	Symbole	Valeur	Valeur
Modèle de variance	ν	2	2
Le rendement moyen à (0,0,0)	Y_0	79.42	20.25
Variance aléatoire	S^2	0.52	1.15
La racine carrée de la variance	S	0.72	1.07
Facteur de risque (choisi arbitrairement)	α	0.05 (95%)	0.05 (95%)
Facteur t-test de Student	$T_{\nu, 1-\alpha/2}$	4.3	4.3
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	Δ_{ai}	± 1.10 à 95%	± 1.63 à 95%
Nombre de coefficients restants	R	6	5
Réponse du modèle au (0,0,0)	$a_0 (Y_{000})$	65.59	26,5
Écart sur rendement moyen	d	13.89	6.25
Erreur sur écart de rendement moyen	Δd	2.10	± 3.13
Le rendement moyen pour les tentatives de seize	Y_m	65.59	26.45
variance résiduelle	Sr^2	2836.86	1319.84
Degré de liberté	ν_1	5	4
Degré de liberté résiduelle	ν_2	2	3
Test observé de Fisher	F	5414.90	1140.94
Loi de Fisher-Snedecor	F_{α, ν_1, ν_2}	$F_{0.95, 5, 2} = 9.33$	$F_{0.95, 5, 2} = 9.12$

a. $\alpha = 5\%$ a été arbitrairement choisi. Dans ce cas, une confiance de 95% peut être satisfaisante.

b. tables de Student avec deux degrés de liberté à une fiabilité de 95%, $t_{crit}(2; 0,05)$.

La variance σ pour les trois expériences répétées est égale à 0,52 pour le praséodyme et 1,15 pour le cadmium. Le test de Student évalué, Δ_{ai} étant égal à 1,10 et 1,63 pour le praséodyme et le cadmium respectivement; par conséquent on néglige tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à 1,10 et 1,63 ; les deux équations deviennent après l'élimination des coefficients comme suit:

$$Y_{Pr} = 65,60 + 25,20X_1 - 2,08X_2 - 2,58X_3 + 7,22X_1X_2 + 2,74X_2X_3 \quad (33)$$

$$Y_{Cd} = 26,50 + 17,42X_1 + 7,02X_2 + 11,60X_1X_2 - 1,69X_1X_3 \quad (34)$$

Avec les variables réels on a :

$$Y_{Pr} = 65,60 + 25,20pH - 2,08[M] - 2,58m + 7,22pH[M] + 2,74[M]m \quad (35)$$

$$Y_{Cd} = 26,50 + 17,42pH + 7,02[M] + 11,60pH[M] - 1,69pH.m \quad (36)$$

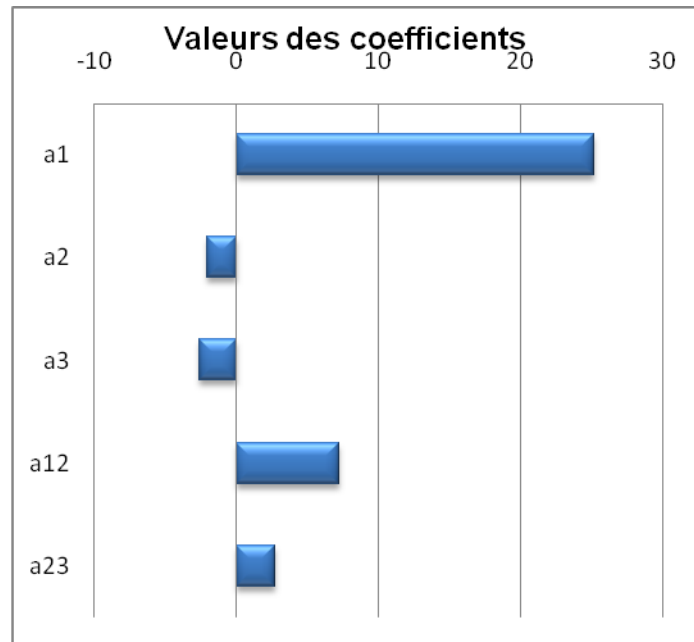


Figure43. Présentation graphique des coefficients d'extraction de Pr^{3+} par la bentonite magnétique après l'équation retenue.

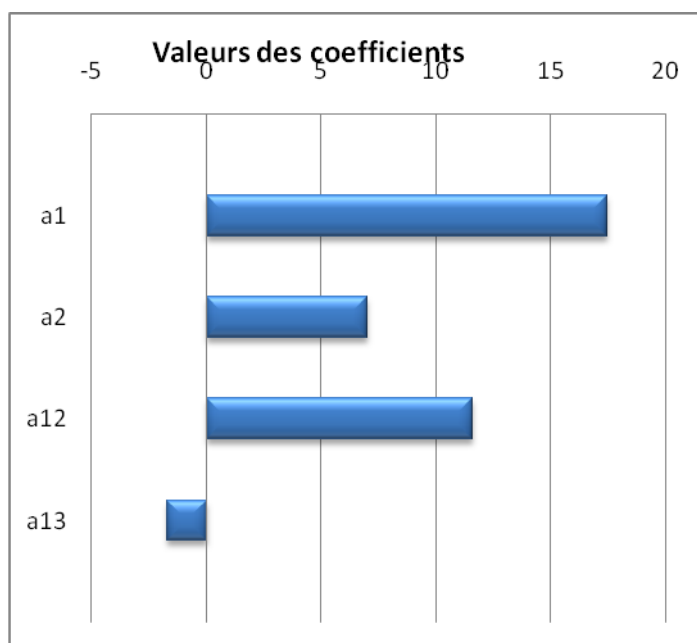


Figure 44. Présentation graphique des coefficients d'extraction de Cd^{2+} par la bentonite magnétique après l'équation retenue.

Après l'élimination des coefficients négligeables (Figures 43 & 44), on a obtenu les modèles pour le praséodyme et le cadmium. On peut voir que pour le praséodyme, seul l'effet individuel du pH et l'effet combiné (pH – Concentration initiale de Pr (III)) contrôlent l'évolution des rendements. Pour le cadmium il apparaît clairement que seul l'effet de pH, la concentration initial de Cd (II) et leurs effets combinés contrôlent l'évolution des rendements. En outre, le test de Fisher a été appliqué pour vérifier si le modèle calculé est valable dans la gamme de paramètres examinés. Le calcul a montré que le test du Fisher observé pour le praséodyme et le cadmium respectivement (5414,90) et (5414,90) est plus haut que le test du Fisher critique (9,33) et (9,12), cela indique que le modèle peut être appliqué dans la gamme entièrement examinée.

II. 6. INTERPRÉTATION DES INTERACTIONS

Afin de déterminer les conditions expérimentales maximisant la rétention du cadmium et praséodyme par la bentonite magnétique, on a étudié l'influence de chaque interaction, en fixant un facteur et en considérant les deux autres comme variables.

La figure 45 nous montre une grande extraction de praséodyme et cadmium, qui atteint un niveau haut des deux facteurs 95,97% et 62,41 pour Pr (III) et Cd (II) respectivement. L'effet combiné pH – concentration initiale est toujours significatif et au maximum au niveau haut du pH de milieu. La meilleure séparation entre Pr(III) et Cd(II) est obtenue au niveau bas en pH et niveau haut en concentration 31,04 et 4,48 respectivement.

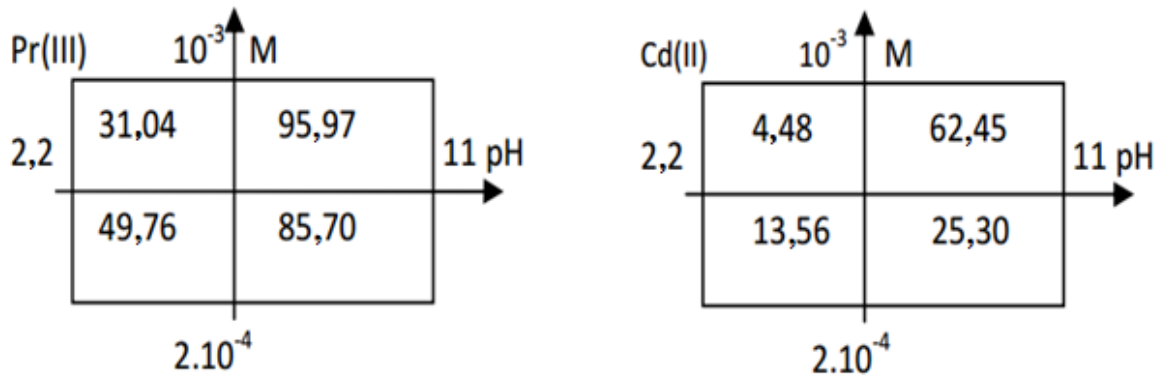


Figure 45. Interactions factorielles entre la concentration initiale et le pH.

Dans la figure 46 l'effet combiné pH- masse de la bentonite a un effet significatif. On atteint un rendement maximal au niveau haut du pH, en se déplaçant entre niveau bas et haut de la masse de la bentonite magnétique. Par contre la meilleure séparation est obtenue au pH faible et masse basse, 42,92 et 7,33 respectivement.

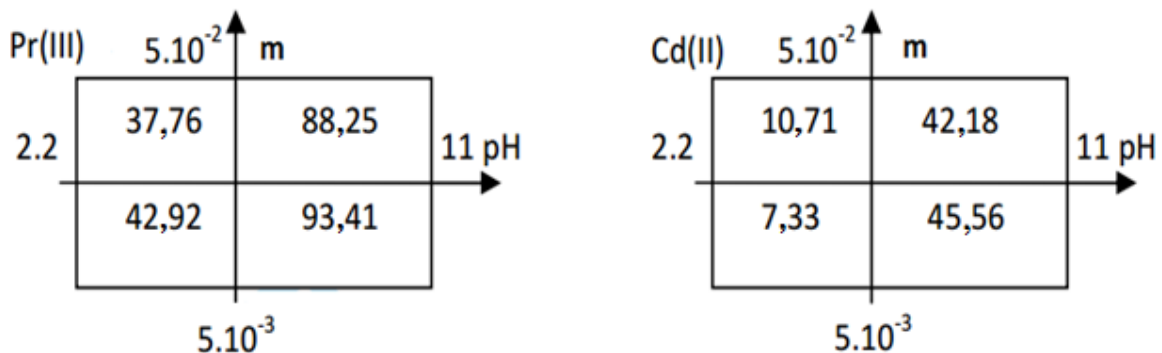


Figure 46. Interactions factorielles entre le pH et la masse de la bentonite magnétique.

La figure 47 montre l'interaction entre la concentration initiale et la masse d'adsorbant. Les rendements sont très inférieurs en comparant avec les autres interactions. Puis lorsqu'on change du niveau bas vers le haut de la masse, les rendements ont pratiquement une différence négligeable pour la séparation de praséodyme et pour l'extraction du cadmium, on observe aucun changement; ce qui vérifie la justesse du test de student en négligeant l'effet individuel et combiné de la masse d'extractant.

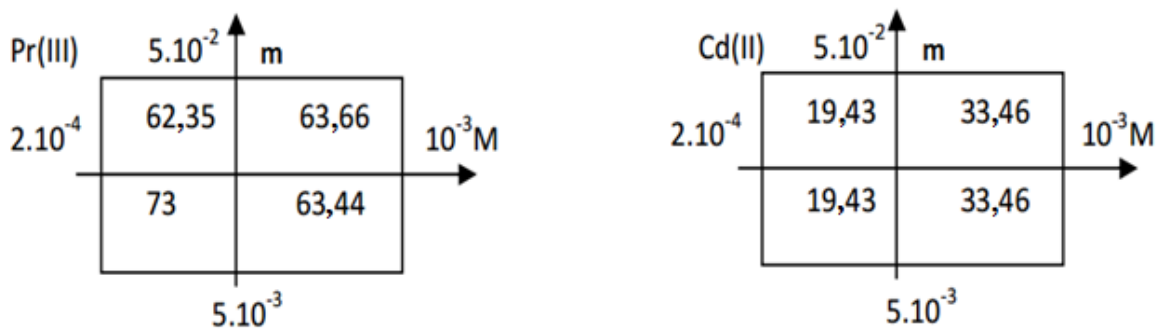


Figure 47. Interaction factorielle entre la concentration initiale et la masse de la bentonite magnétique

II. 7. REPONSES DE SURFACE

Afin de voir l'effet combiné des facteurs (pH, C, m) sur l'extraction, les graphes pour quelques systèmes comme exemples sont représentés ci-dessous:

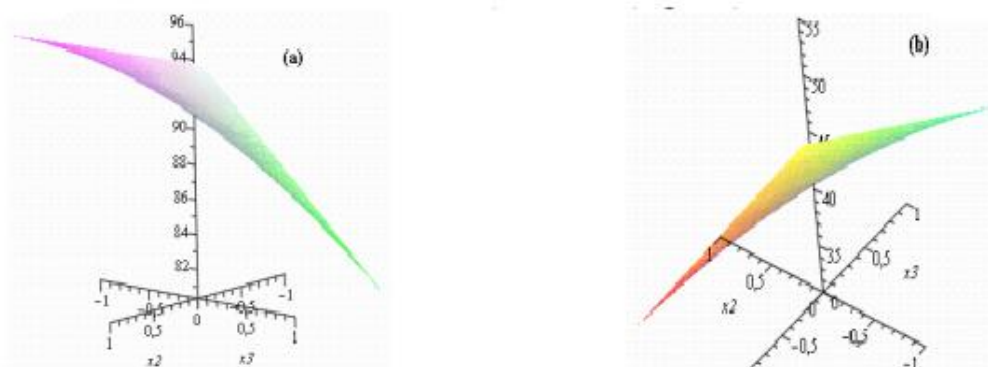


Figure 48. Présentation 3D de R_{Pr} à un pH fixe

(a) $X_1 = +1$, (b) $X_1 = -1$.

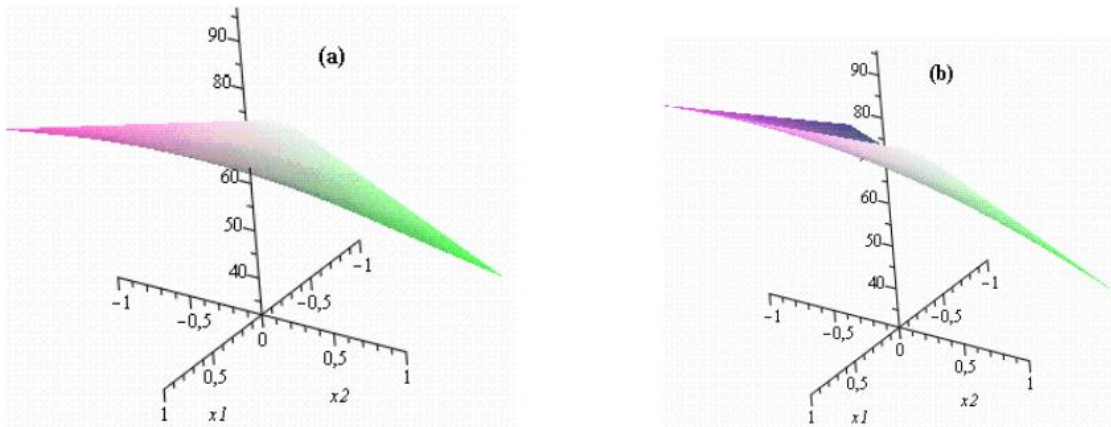


Figure 49. Présentation 3D de R_{Pr} pour une masse fixe
(a) $X_3=+1$, (b) $X_3=-1$.

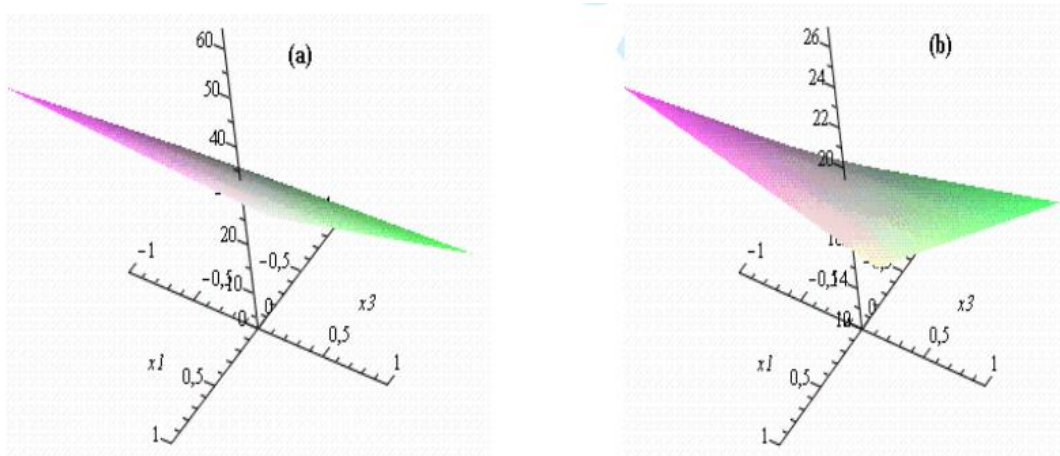


Figure 50. Présentation 3D de R_{cd} pour une masse fixe
(a) $X_2=+1$, (b) $X_2=-1$.

B. EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE PAR LE CHARBON ACTIF MAGNETIQUE

Dans cette partie, l'extractant charbon actif magnétique est utilisé dans une extraction en phase liquide-solide. Les cations Pr(III) et Cd(II) sont présents dans la même solution aqueuse. Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique est menée en faisant appel à la méthodologie des plans d'expériences qui est une collection de techniques statistique et mathématique utiles pour analyser l'effet de différentes variables indépendantes aussi que leurs effets combinés. Généralement cette méthode utilise l'équation polynomiale à petit ordre dans un intervalle prédéterminé, qui va être analysé par suite afin de trouver les valeurs optimales des variables indépendantes pour la réponse optimale.

I. EXTRACTION DU PRASEODYME ET DU CADMIUM

I. 1. EFFET DU TEMPS DE CONTACT

La détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption est primordiale pour la suite des études. C'est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant. Pour le charbon actif magnétique, il est de 30 minutes. La figure 51 montre que l'évolution du rendement d'extraction de Pr(III) et Cd(II) peut être séparée en trois étapes. La première étape ($0 < t < 10$ mn) présente une cinétique de sorption très rapide due au gradient de concentration important établi entre la solution et l'extractant, de la disponibilité des sites fonctionnels. Au cours de la deuxième étape ($10 < t < 30$ min) la cinétique de sorption devient lente ce qui est probablement dû à la présence des limitations diffusionnelles et l'apparition de plusieurs mécanismes de sorption [88]. Dans la troisième étape ($t > 30$ min), le processus de sorption atteint l'équilibre.

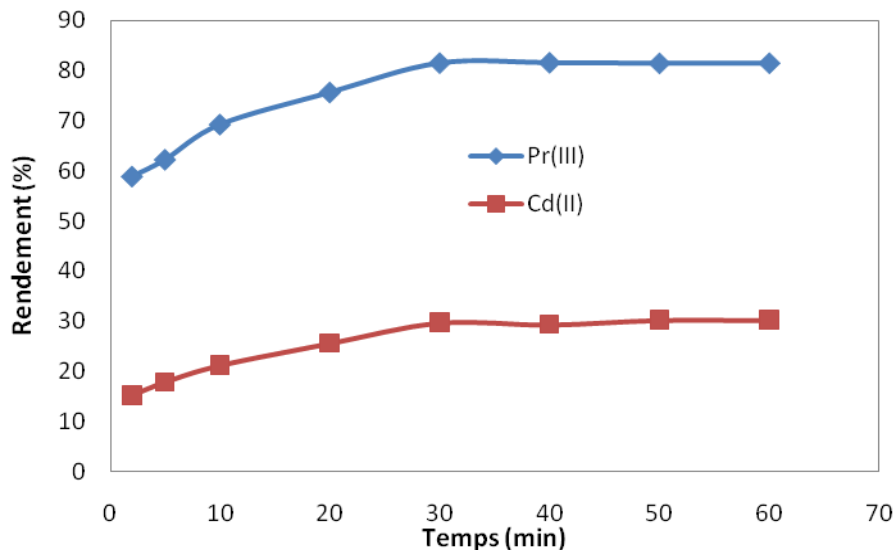


Figure 51. Extraction de Pr (III) et Cd (II) par le charbon actif magnétique en fonction du temps $[Pr(III)]_0=[Cd(II)]_0=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

I.2. Etude cinétique de sorption des ions Pr(III) et Cd(II)

Pour déterminer le mécanisme de sorption et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention, on applique les modèles cinétiques de sorption. Deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude: le modèle pseudo-premier ordre (éq.16), et le modèle pseudo-second ordre (éq. 17). Les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 13, sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des figures 52 et 53.

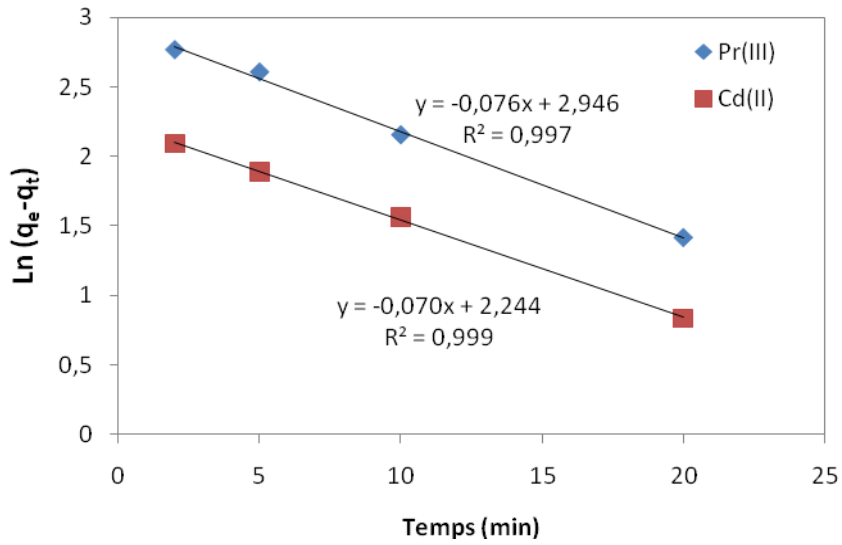


Figure 52. Modèle cinétique pseudo-premier ordre à la sorption des ions Pr(III) et Cd(II) par le charbon actif magnétique.

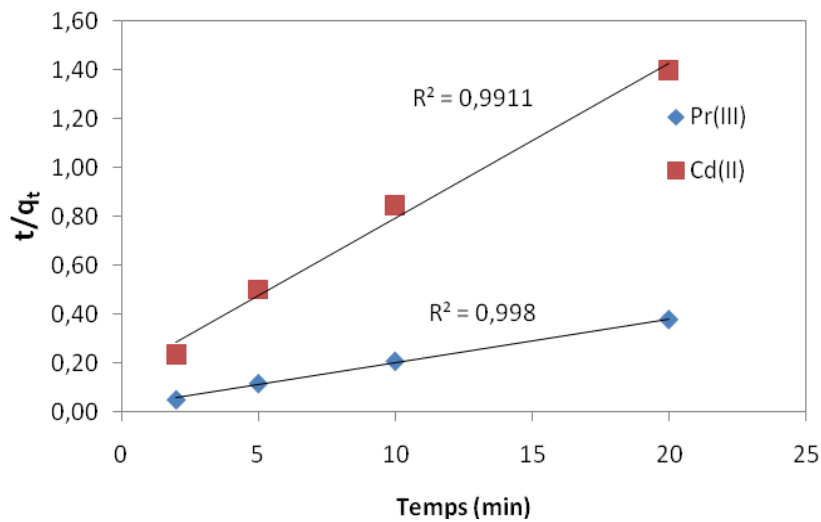


Figure 53. Modèle cinétique pseudo-seconde-ordre à la sorption des ions Pr(III) et Cd(II) par la bentonite magnétique.

Tableau 21. Paramètres cinétiques de sorption de Pr(III) et Cd(II) par le charbon actif magnétique.

Modèle	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second order		
	k_1 (mn^{-1})	R^2	q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{mn}^{-1}$)	R^2	q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
Pr(III)	0,076	0,997	19,03	0,010	0,998	59,17
Cd(II)	0,070	0,999	9,43	0,025	0,991	15,79

Des figures 52&53 et des résultats du tableau 21, d'après les coefficients de corrélations et des valeurs de q_e expérimentales comparées aux des modèles, l'extraction de praséodyme (III) et cadmium (II) par le charbon actif magnétique suit le modèle de pseudo-second ordre; cela est confirmé par les valeurs calculées de la capacité de rétention à l'équilibre, q_e égale à 59,17 mg.g^{-1} pour le praséodyme (III) et 15,79 mg.g^{-1} pour le cadmium (II) qui sont très proches de celles trouvées expérimentalement 57,08 mg.g^{-1} et 16,60 mg.g^{-1} pour le praséodyme et le cadmium respectivement.

I.3. Application du modèle de Boyd

La courbe obtenue à partir la relation de Boyd pour la sorption des ions Pr (III) et Cd (II) est présentée dans la figure 54. D'après cette figure, la courbe ne passe pas par l'origine, et on remarque qu'il en résulte que la diffusion intra-particulaire se produit en 2 étapes. Le premier palier (1^{ère} étape) est attribué à une diffusion des ions Pr(III) et Cd(II) au sein des macro-pores de charbon actif magnétique, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion des ions dans les micropores du charbon actif magnétique. On peut dire que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Pr(III) et Cd(II) par le charbon actif magnétique.

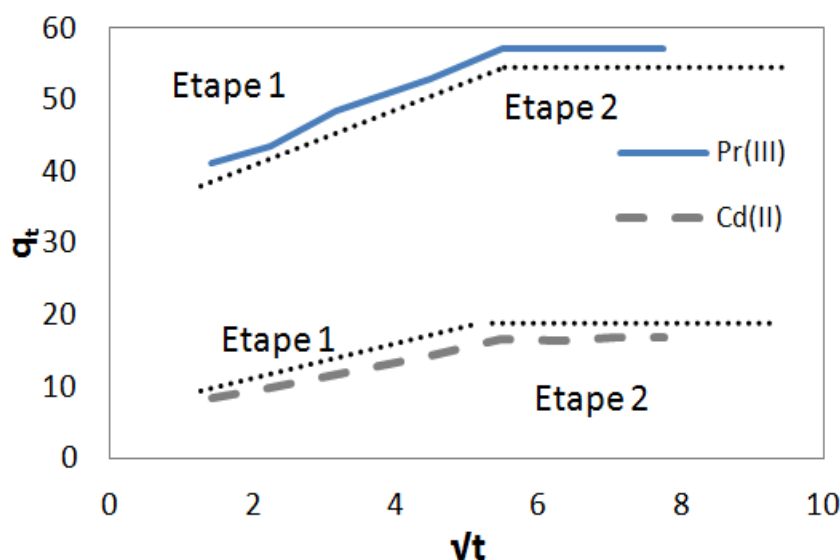


Figure 54. Application de modèle de Boyd à la sorption des ions Pr(III) et Cd(II) par le charbon actif magnétique.

I.4. Etude de la diffusion des ions Pr(III) et Cd(II)

Dans le but de déterminer l'étape déterminante dans le processus d'extraction de praséodyme (III) et cadmium (II) par le charbon actif magnétique, et en se basant sur les résultats obtenus dans l'étude cinétique, l'application des équations 9, 11 & 12, des trois modèles de diffusion (la diffusion à travers le film liquide, la diffusion intraparticulaire et la réaction chimique), sont représentées dans la figure 55.

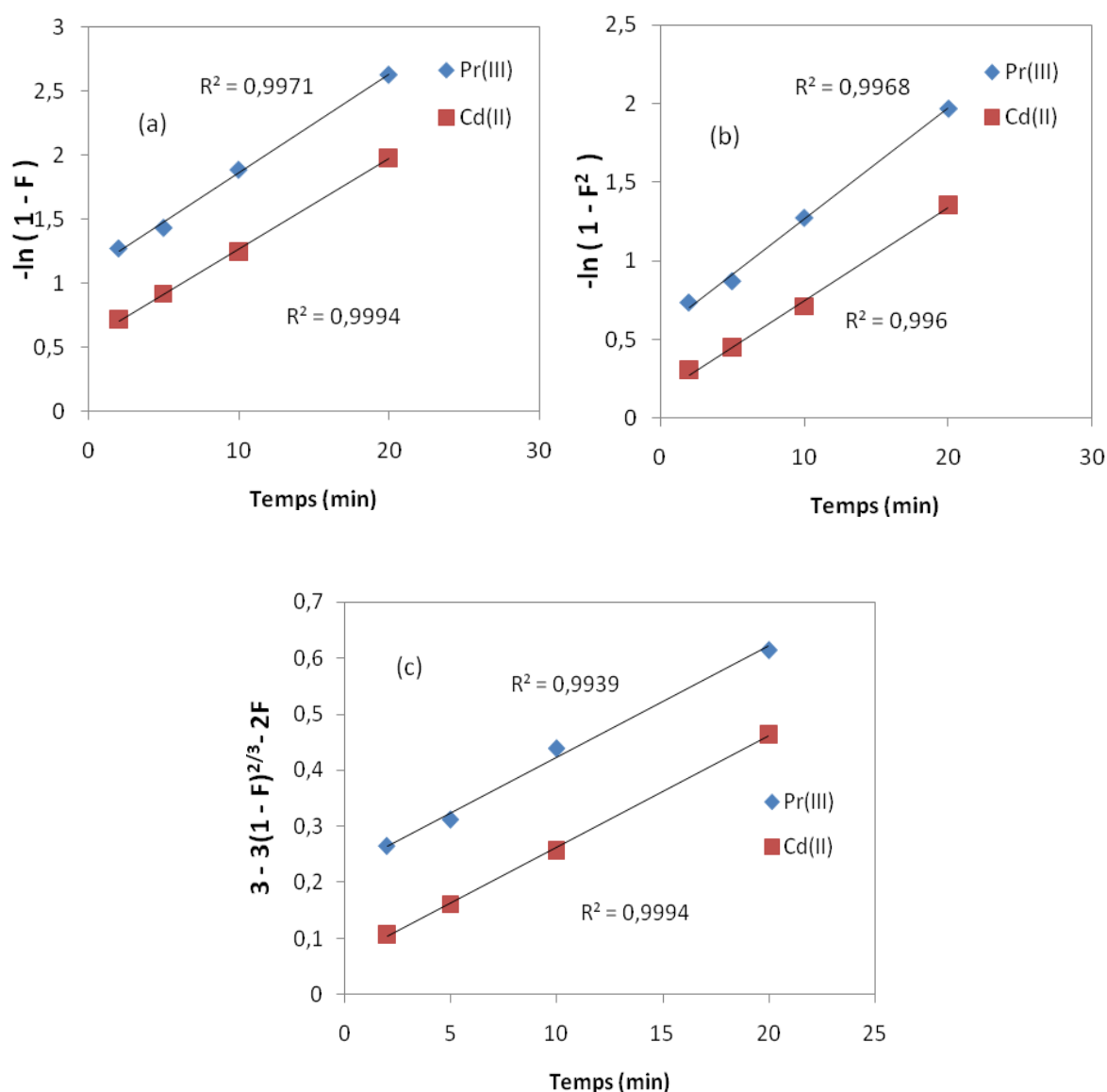


Figure 55. Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption de Pr(III) et Cd(II) par le charbon actif magnétique, $[\text{Pr(III)}]_0 = [\text{Cd(II)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$: (a) diffusion à travers le film liquide, (b) la diffusion intraparticulaire, (c) la réaction chimique.

Tableau 22: Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de Pr(III) et Cd(II).

Paramètres	$-\ln(1-F)=kt$		$-\ln(1-F^2)= kt$		$3-3(1-F)^{2/3}-2F= kt$	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
Pr(III)	0,076	0,997	0,070	0,996	0,019	0,993
Cd(II)	0,070	0,999	0,059	0,996	0,019	0,999

Après avoir testé ces trois modèles de diffusion et d'après les coefficients de corrélation (Tableau 22), on constate que les trois modèles de diffusion s'appliquent convenablement dans notre cas, donc la vitesse d'adsorption est contrôlée par les trois étapes de diffusion, ce qui implique qu'il n'y a pas d'étape limitante.

II. METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

II. 1. INTRODUCTION

Dans cette étude on a fait appel à l'utilisation d'un plan factoriel quadratique, pour étudier la performance de l'extraction du praséodyme Pr(III) et Cadmium Cd(II) par le charbon actif magnétique. Un plan factoriel quadratique peut nous permettre d'étudier les effets individuels, effets combinés et l'effet quadratique pour chaque variable. On a construit un plan factoriel à trois niveaux. Vingt sept expériences, plus trois répétitions au centre; et à trois variables dont la concentration initiale, le pH initial, et la masse du charbon actif magnétique. La réponse du plan factoriel est le rendement d'extraction du Pr(III) et Cd(II) $E(\%) = f([M], pH, m)$. Pour que cette réponse soit adimensionnelle, les facteurs [M], pH et m sont remplacés par des variables mathématiques, respectivement (X_1, X_2 et X_3) tels que :

$$X_1 = \frac{C - (C_{Max} + C_{Min})/2}{(C_{Max} - C_{Min})/2}, \quad X_2 = \frac{pH - (pH_{Max} + pH_{Min})/2}{(pH_{Max} - pH_{Min})/2}$$

$$X_3 = \frac{m - (m_{Max} + m_{Min})/2}{(m_{Max} - m_{Min})/2} \quad (37)$$

Avec :

pH_{max} , pH_{min} sont les valeurs extrêmes du pH initial,

C_{max} , C_{min} sont les valeurs extrêmes de la concentration initiale du métal,

m_{max} , m_{min} sont les valeurs extrêmes de la masse de charbon actif magnétique.

Tableau 23. Domaine expérimental de chaque facteur.

Facteur	Niveau Bas	Milieu	Niveau Haut
	-1	0	+1
pH	2,0	5,0	8,0
Concentration Initiale [mol.L ⁻¹]	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
Masse de charbon actif magnétique (g)	0,005	0,175	0,050

II. 2. MATRICE D'EXPERIENCES/ REPONSES EXPERIMENTALES

Dans cette étude, on a construit une matrice de vingt sept expériences qui permet de suivre l'évolution des rendements d'extraction des ions Pr^{3+} et Cd^{2+} par le charbon actif magnétique. Les résultats obtenus de chaque expérience permet de déterminer l'efficacité d'extraction et par suite définir les performances du système. Les résultats des essais expérimentaux sont rassemblés et présentés dans le tableau 24:

Tableau 24. Rendements en fonction des variables X_1 , X_2 et X_3 pour les 27 expériences.

N°	Valeurs réels			Valeurs codées			Rendement	
	C	pH	m	X ₁	X ₂	X ₃	R _{Pr(III)} %	R _{Cd(II)} %
01	2.10 ⁻⁴	2,0	0,0050	-1	-1	-1	3,45	2,05
02	2.10 ⁻⁴	2,0	0,0050	-1	-1	0	2,00	10,78
03	2.10 ⁻⁴	2,0	0,0050	-1	-1	1	14,29	11,29
04	2.10 ⁻⁴	5,0	0,0175	-1	0	-1	76,53	33,69
05	2.10 ⁻⁴	5,0	0,0175	-1	0	0	92,84	52,83
06	2.10 ⁻⁴	5,0	0,0175	-1	0	1	90,13	48,20
07	2.10 ⁻⁴	8,0	0,030	-1	1	-1	82,78	37,95
08	2.10 ⁻⁴	8,0	0,030	-1	1	0	86,65	47,57
09	2.10 ⁻⁴	8,0	0,030	-1	1	1	90,52	38,95
10	6.10 ⁻⁴	2,0	0,0050	0	-1	-1	1,01	8,57
11	6.10 ⁻⁴	2,0	0,0050	0	-1	0	1,79	11,71
12	6.10 ⁻⁴	2,0	0,0050	0	-1	1	3,72	9,66
13	6.10 ⁻⁴	5,0	0,0175	0	0	-1	19,98	14,41
14	6.10 ⁻⁴	5,0	0,0175	0	0	0	96,67	90,86
15	6.10 ⁻⁴	5,0	0,0175	0	0	1	96,59	100,00
16	6.10 ⁻⁴	8,0	0,030	0	1	-1	1,79	13,15
17	6.10 ⁻⁴	8,0	0,030	0	1	0	93,89	91,26
18	6.10 ⁻⁴	8,0	0,030	0	1	1	94,66	96,64
19	1.10 ⁻³	2,0	0,0050	1	-1	-1	38,06	12,31
20	1.10 ⁻³	2,0	0,0050	1	-1	0	38,51	11,36
21	1.10 ⁻³	2,0	0,0050	1	-1	1	37,93	10,45
22	1.10 ⁻³	5,0	0,0175	1	0	-1	41,10	14,42
23	1.10 ⁻³	5,0	0,0175	1	0	0	87,08	32,91
24	1.10 ⁻³	5,0	0,0175	1	0	1	91,53	70,94
25	1.10 ⁻³	8,0	0,030	1	1	-1	55,92	9,15
26	1.10 ⁻³	8,0	0,030	1	1	0	88,24	52,20
27	1.10 ⁻³	8,0	0,030	1	1	1	93,13	67,11

II. 3. MODELISATION DES RESULTATS PAR UN PLAN FACTORIEL QUADRATIQUE

Le modèle mathématique qui décrit le système quadratique, suit l'ordre de l'équation générale de la forme:

$$R(\%) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (38)$$

avec:

R: réponse mesurée,

X_i : niveau du facteur attribué au facteur i,

X_{ij} : niveau de l'interaction entre les facteurs i et j,

X_{ijk} : niveau de l'interaction entre les facteurs i, j et k,

a_0 : moyenne des réponses mesurées,

a_i : effet principal du facteur i,

a_{ij} : effet l'interaction entre les facteurs i et j,

a_{ijk} : effet l'interaction entre les facteurs i, j et k,

a_{ii} : effet quadratique du facteur i,

a_{jj} : effet quadratique du facteur j,

a_{kk} : effet quadratique du facteur k.

II. 4. INTERPRETATION DES RESULTATS

Après avoir résolu mathématiquement le système matriciel, les estimations des effets principaux et les interactions sont calculées. Les valeurs des coefficients représentées dans les figures 56&57 et le tableau 25, montrent que l'effet du pH et l'effet de la masse de charbon actif magnétique sont significatifs par rapport l'effet de la concentration initiale. On constate que l'extraction du praséodyme (III) et du cadmium (II) par le charbon actif magnétique augmente avec la concentration initiale (X_1) de Pr(III) et Cd(II), augmente d'une manière significative avec le pH (X_2), et avec la quantité d'extractant (X_3). Les interactions du premier ordre : concentration initiale- pH ($X_1 X_2$), pH – masse de charbon actif magnétique ($X_2 X_3$), concentration initiale – masse de charbon actif magnétique ($X_1 X_3$), et de l'interaction du second ordre concentration initiale – pH - masse de charbon actif magnétique ($X_1 X_2 X_3$), étaient également significatives. Les interactions quadratiques de la concentration initiale-

concentration initiale (X_1^2), pH- pH (X_2^2) et masse de charbon actif magnétique- masse de charbon actif magnétique (X_3^2) se sont révélées les plus significants.

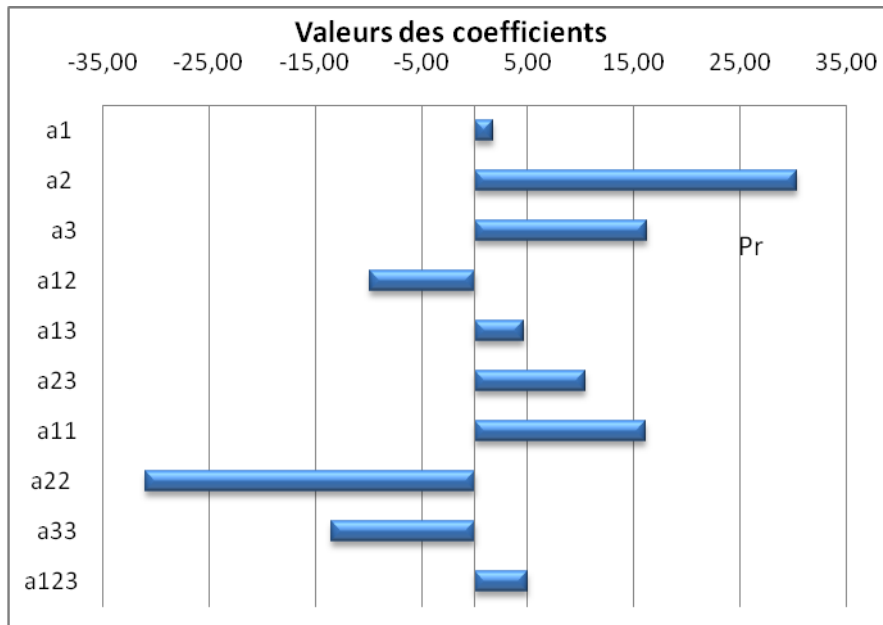


Figure 56. Présentation graphique des coefficients d'extraction de Pr³⁺ par le charbon actif magnétique.

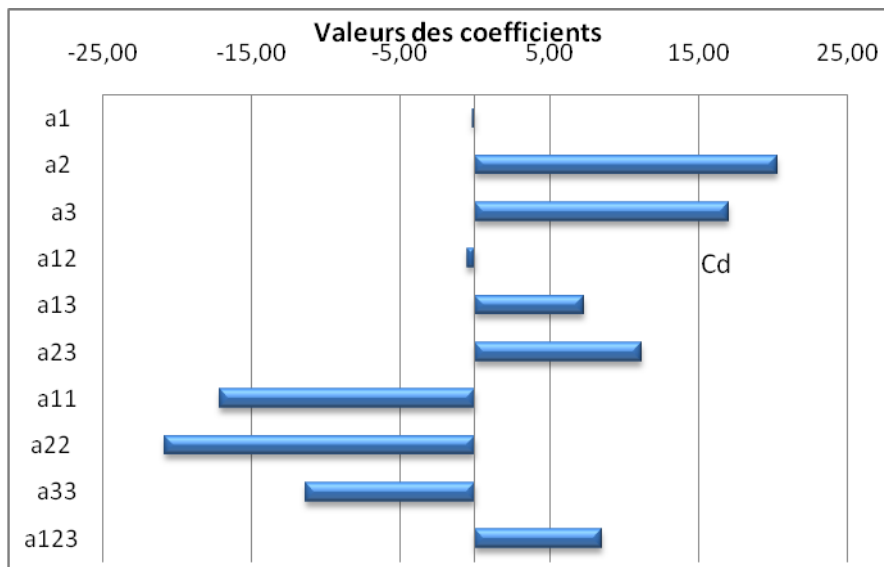


Figure 57. Présentation graphique des coefficients d'extraction de Cd²⁺ par le charbon actif magnétique.

La résolution du système matriciel nous a permis de déterminer les coefficients des facteurs influents et leurs interactions. En remplaçant X_1 , X_2 et X_3 dans l'équation précédente on obtient:

$$R_{Pr(\%)} = 75,15 + 1,79X_1 + 30,38X_2 + 16,22X_3 - 9,78X_1X_2 + 4,61X_1X_3 + 10,37X_2X_3 + 16,14X_1^2 - 30,92X_2^2 - 13,46X_3^2 + 5,05X_1X_2X_3 \quad (39)$$

$$R_{Cd(\%)} = 69,89 - 0,14X_1 + 20,32X_2 + 17,08X_3 - 0,5X_1X_2 + 7,32X_1X_3 + 11,16X_2X_3 - 17,13X_1^2 - 20,80X_2^2 - 11,33X_3^2 + 8,51X_1X_2X_3 \quad (40)$$

Tableau 25. Valeurs des coefficients calculés (unités codées)

Variable	Coefficient	Valeur du coefficient	
		Pr ³⁺	Cd ²⁺
X_1	a_1	1,79	-0,14
X_2	a_2	30,38	20,32
X_3	a_3	16,22	17,08
X_1X_2	a_{12}	-9,78	-0,50
X_1X_3	a_{13}	4,61	7,32
X_2X_3	a_{23}	10,37	11,16
X_1^2	a_{11}	16,14	-17,13
X_2^2	a_{22}	-30,92	-20,80
X_3^2	a_{33}	-13,46	-11,33
$X_1X_2X_3$	a_{123}	5,05	8,51

II. 5. TEST DE STUDENT ET ANALYSE DE LA VARIANCE

Dans cette étape, on utilise les résultats obtenus de la résolution du système matriciel. Le modèle est exprimé en fonction des facteurs. Afin de procéder à sa validation, on doit estimer l'erreur expérimentale sur nos résultats, alors nous avons répété trois fois l'expérience du milieu (Tableau 26) en utilisant le test de Student au seuil $(1-\alpha)$ avec $\alpha = 0,05$ (Tableau 27).

Tableau 26. Rendement d'extraction dans les mêmes conditions opératoires de l'expérience du milieu.

N°	[M]	pH	m	X ₁	X ₂	X ₃	R _{Pr(III)} %	R _{Cd(II)} %
1	6.10 ⁻⁴	5	0,0175	0	0	0	97,89	91,8
2	6.10 ⁻⁴	5	0,0175	0	0	0	93,08	90,12
3	6.10 ⁻⁴	5	0,0175	0	0	0	96,15	89,41

Tableau 27. Analyse de la variance.

Caractéristiques	Modèle adéquat pour Praseodymium		Modèle adéquat pour Cadmium
	Symbole	Valeur	Valeur
Modèle de variance	ν	2	2
Le rendement moyen à (0,0,0)	Y ₀	95,71	90,44
Variance aléatoire	S ²	5,93	1,50
La racine carrée de la variance	S	2,43	1,22
Facteur de risque (choisi arbitrairement)	α	0,05 (95%)	0,05 (95%)
Facteur t-test de Student	T _{v, 1-α/2}	4,3	4,3
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	Δa_i	±2,01 à 95%	±1,015 à 95%
Nombre de coefficients restants	R	9	8
Réponse du modèle au (0,0,0)	a ₀ (Y ₀₀₀)	75,15	69,89
Écart sur rendement moyen	d	20,55	20,55
Erreur sur écart de rendement moyen	Δd	6,37	±3,21
Le rendement moyen pour les tentatives de seize	Y _m	56,32	37,05
variance résiduelle	Sr ²	4286,1	5959,9
Degré de liberté	ν_1	5	4
Degré de liberté résiduelle	ν_2	2	3
Test observé de Fisher	F	722,61	3956,30
Loi de Fisher-Snedecor	F _{α, ν_1, ν_2}	F _{0,95,5,2} =9,33	F _{0,95,5,2} =9,12

a. $\alpha = 5\%$ a été arbitrairement choisi. Dans ce cas, une confiance de 95% peut être satisfaisante.

b. Tables de Student avec deux degrés de liberté, à une fiabilité de 95%, t_{crit}(2; 0,05).

La variance σ pour les trois expériences répétées est égale à 5,93 pour le praséodyme et 1,50 pour le cadmium. Le test de Student est évalué, étant égal à 2,01 et 1,015 pour le praséodyme et le cadmium respectivement; par conséquent on néglige tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à 2,01 et 1,015. Les deux équations deviennent après l'élimination des coefficients comme suit:

$$R_{Pr(\%)} = 75,15 + 30,38X_2 + 16,22X_3 - 9,78X_1X_2 + 4,61X_1X_3 + 10,37X_2X_3 + 16,14X_1^2 - 30,92X_2^2 - 13,46X_3^2 + 5,05X_1X_2X_3 \quad (41)$$

$$R_{Cd(\%)} = 69,89 + 20,32X_2 + 17,08X_3 + 7,32X_1X_3 + 11,16X_2X_3 - 17,13X_1^2 - 20,80X_2^2 - 11,33X_3^2 + 8,51X_1X_2X_3 \quad (42)$$

Avec les variables réels on obtient:

$$R_{Pr(\%)} = 75,15 + 30,38pH + 16,22m - 9,78MpH + 4,61Mm + 10,37pHm + 16,14MM - 30,92pHpH - 13,46mm + 5,05MpHm \quad (43)$$

$$R_{Cd(\%)} = 69,89 + 20,32pH + 17,08m + 7,32Mm + 11,16pHm - 17,13MM - 20,80pHpH - 11,33mm + 8,51MpHm \quad (44)$$

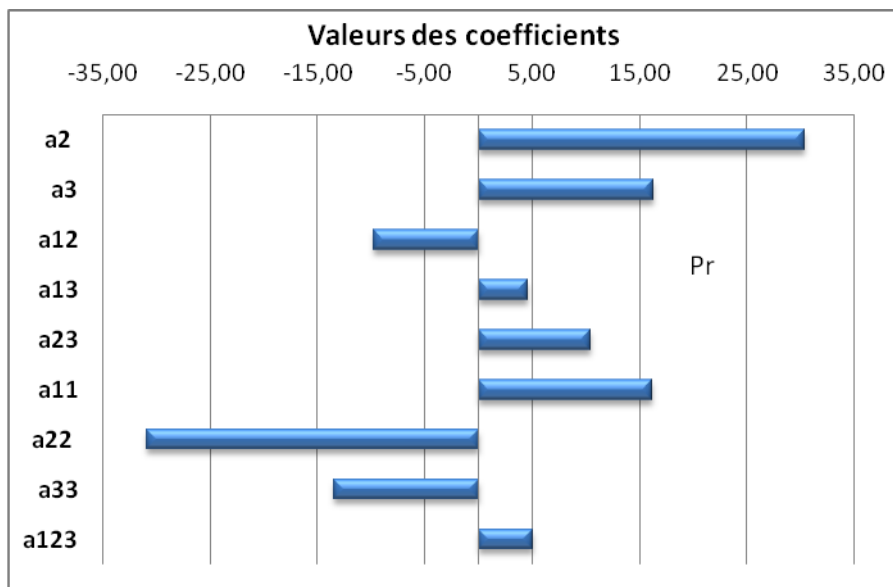


Figure 58. Présentation graphique des coefficients d'extraction de Pr^{3+} par le charbon actif magnétique après l'équation retenue.

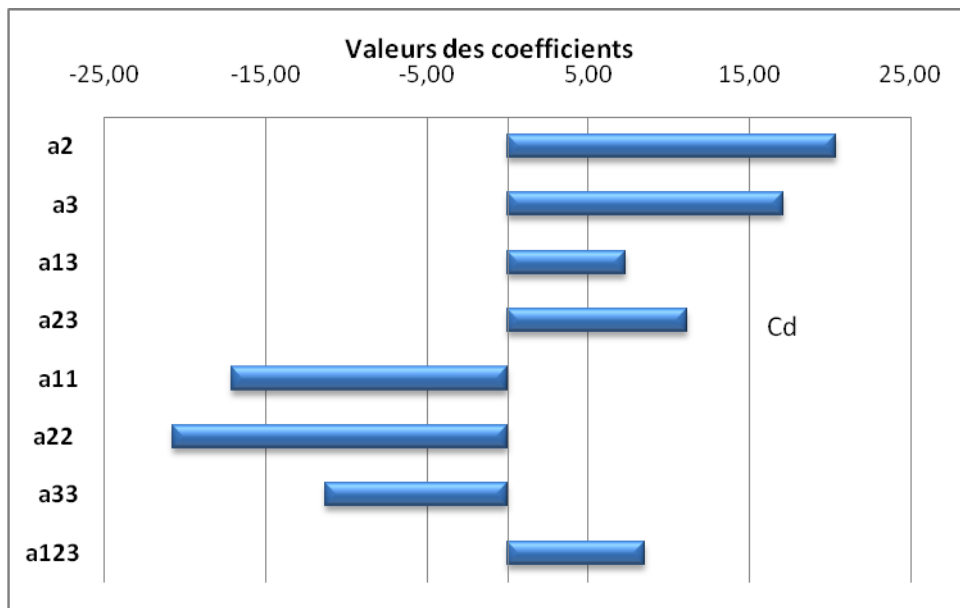


Figure 59. Présentation graphique des coefficients d'extraction de Cd^{2+} par le charbon actif magnétique après l'équation retenue.

On a éliminé les coefficients négligeables après le calcul des erreurs expérimentales selon le test de Student (Figures 58 & 59). Du nouveau modèle obtenu après élimination des coefficients pour le praséodyme et le cadmium ; on peut voir que pour le praséodyme, l'effet individuelle du pH et l'effet quadratique pH-pH contrôle l'évolution des rendements en premier lieux; pour le cadmium il apparaît que l'effet individuel du pH, effet individuel de la masse de charbon actif magnétique, les effets quadratique pH-pH, concentration initiale-concentration initiale, masse-masse et leurs effets combinés contrôlent l'évolution des rendements. En outre, le test de Fisher a été appliqué pour vérifier si le modèle calculé est valable dans la gamme de paramètres examinés. Le calcul a montré que le test du Fisher observé pour le praséodyme et le cadmium respectivement (722,61) et (3956,30) est plus haut que le test du Fisher critique (9,33) et (9,12); cela indique que le modèle peut être appliqué dans la gamme entièrement examinée.

II. 6. INTERPRÉTATION DES INTERACTIONS

L'étude des interactions entre les variables est faite comme suit ; pour les interactions du

premier ordre, on maintient une variable constante et on fait varier les deux autres; et pour l'interaction quadratique, on fixe les deux variables et on détermine l'interaction au niveau haut et bas de la variable.

La figure 60 montre une séparation maximale de praséodyme et cadmium au niveau haut de pH, pour le praséodyme la séparation atteint 98,74 au niveau bas de concentration initiale et 82,76 quand on est au niveau haut de la concentration initiale. Pour le cadmium, au niveau bas et haut de la concentration initiale les rendements sont approximativement égaux. L'effet combiné pH – concentration initiale est significatif pour l'extraction du praséodyme et négligeable pour l'extraction de cadmium, ce qui vérifie le coefficient négligé par le test de Student.

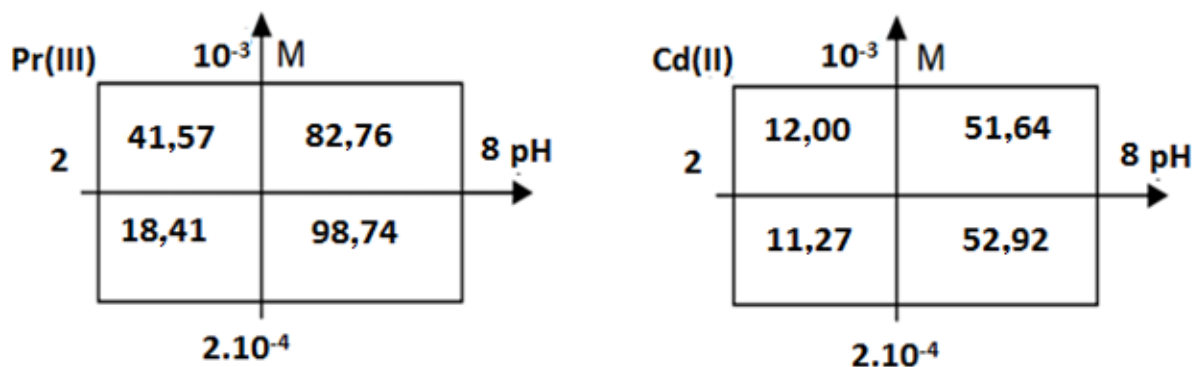


Figure 60. Interaction factorielle entre la concentration initiale et le pH.

Dans la figure 61 quand on est au niveau haut des deux variables pH et masse, l'effet combiné pH-masse du charbon actif magnétique devient plus significatif, on atteint un rendement maximal au niveau haut du pH et la masse, cela signifie une adsorption quantitative des cations Pr(III) et Cd(II). La faible adsorption au niveau bas du pH est expliquée par le fait que les particules magnétiques possèdent une charge positive à la surface en milieu acide, ce qui provoque une répulsion électrostatique entre charge positive Pr^{3+} et Cd^{2+} et la surface des particules magnétiques. Tandis qu'aux bas niveaux de pH et m, on extrait le cadmium (II) sans extraire le praséodyme (III).

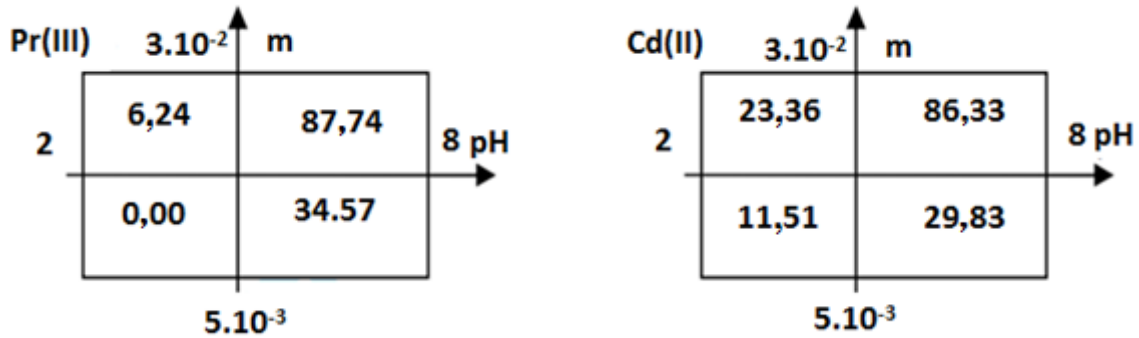


Figure 61. Interaction factorielle entre la masse du charbon actif magnétique et le pH.

La figure 62 montre l'effet combiné entre la concentration initiale et la masse du charbon actif magnétique. En se déplaçant du niveau bas vers le niveau haut de la concentration initiale pour le praséodyme, le rendement d'extraction atteint les 100%.

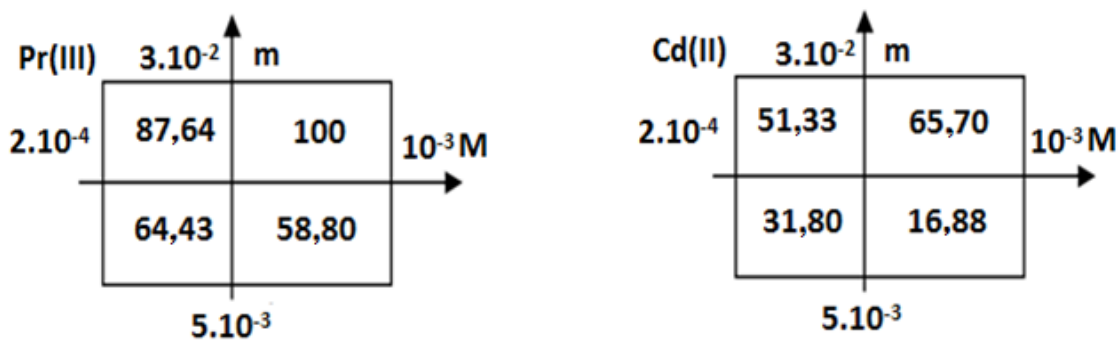


Figure 62. Interaction factorielle entre la concentration initiale et la masse du charbon actif magnétique.

Les figures 63.a & 63.b, montrent l'effet quadratique des variables, M-M est l'effet quadratique de concentration initiale; il s'est montré stable et significatif pendant tout le process; pH-pH est l'effet quadratique du pH et m-m effet quadratique de la masse de charbon actif sont significatifs au niveau haut des variables, mais au niveau bas ils sont négligeables.

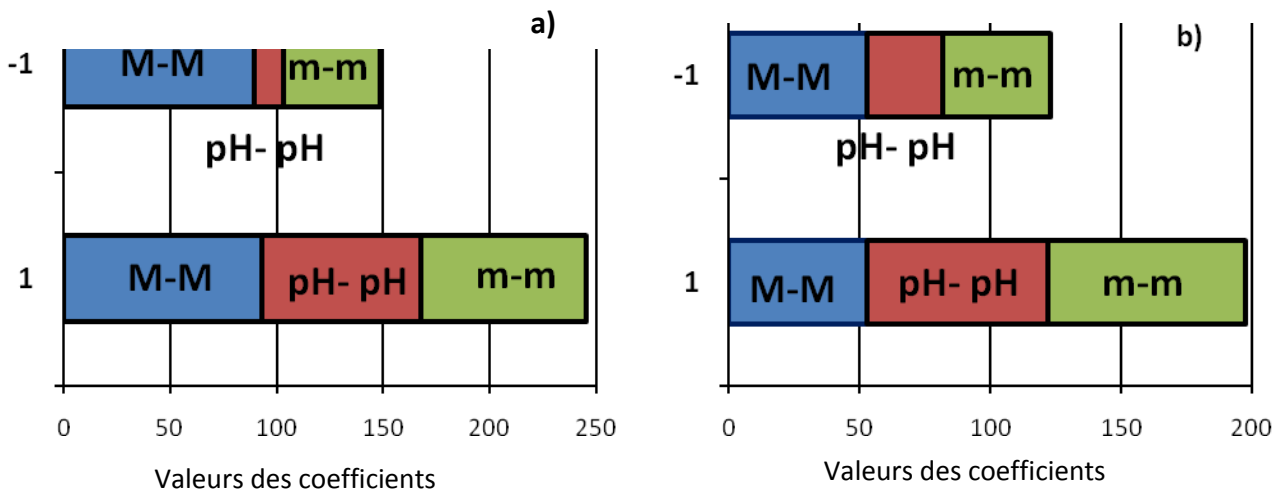


Figure 63. Interactions quadratiques de variables M-M, pH-pH et m-m.

II. 7. REPONSES DE SURFACE

Afin de voir l'effet combiné des facteurs (pH, C, m) sur l'extraction, les graphes pour quelques systèmes comme exemples sont représentés ci-dessous:

$$R_{Pr}(\%) = 75,15 + 30,38X_2 + 16,22X_3 - 9,78X_1X_2 + 4,61X_1X_3 + 10,37X_2X_3 + 16,14X_1^2 - 30,92X_2^2 - 13,46X_3^2 + 5,05X_1X_2X_3 \quad (41)$$

$$R_{Cd}(\%) = 69,89 + 20,32X_2 + 17,08X_3 + 7,32X_1X_3 + 11,16X_2X_3 - 17,13X_1^2 - 20,80X_2^2 - 11,33X_3^2 + 8,51X_1X_2X_3$$

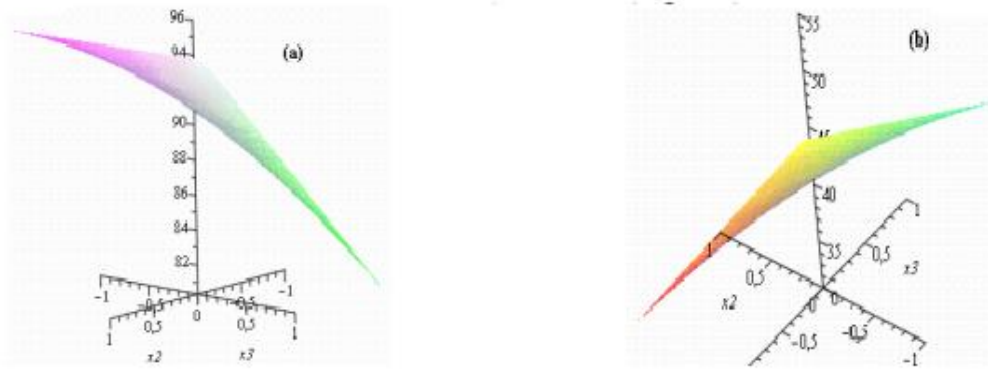


Figure 64. Présentation 3D de R_{Pr} à un pH fixe

(a) $X_1=+1$, (b) $X_1=-1$.

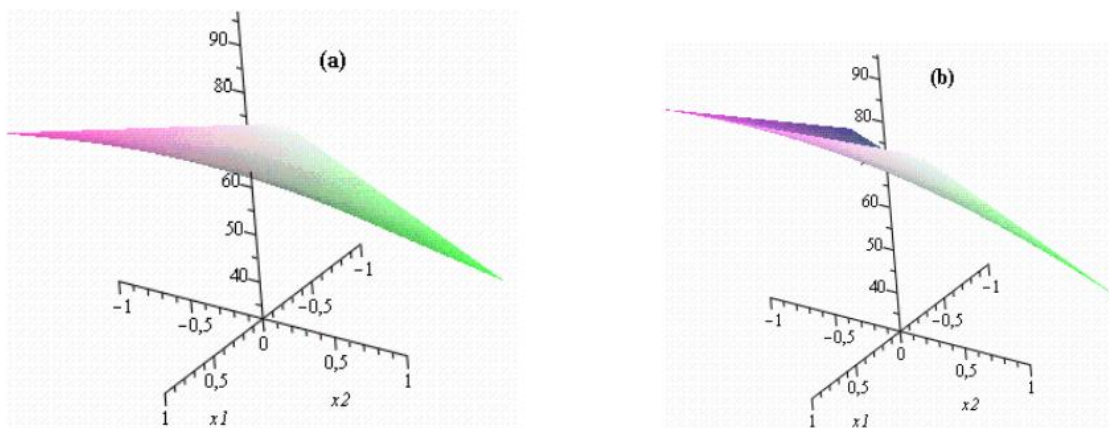


Figure 65. Présentation 3D de R_{Pr} pour une masse fixe

(a) $X_3=+1$, (b) $X_3=-1$.

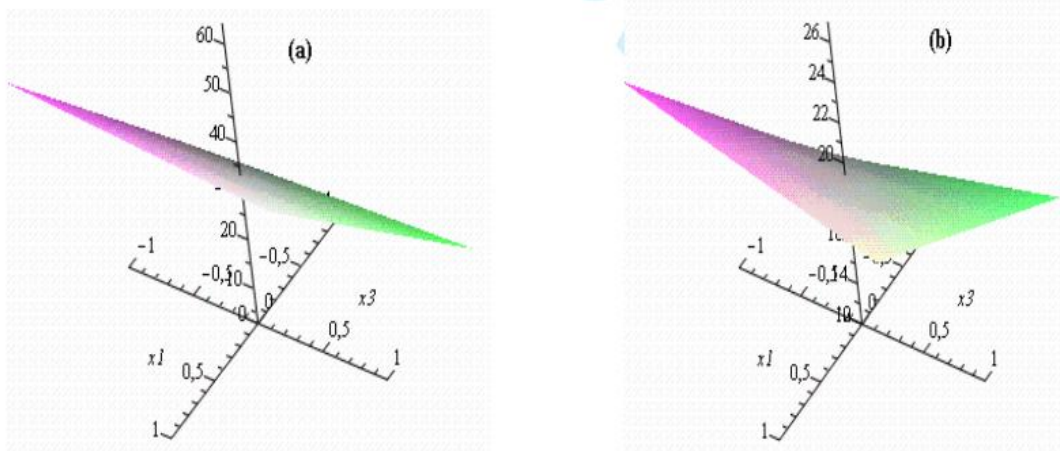


Figure 66. Présentation 3D de R_{Cd} pour une masse fixe
(a) $X_2=+1$, (b) $X_2=-1$.

CONCLUSION
GENERALE

Le travail effectué dans cette thèse concerne l'utilisation des extractants magnétiques synthétisés dans le laboratoire LTSP, dans le but de contribuer à l'étude de l'extraction des ions praséodyme et cadmium présents ensemble dans le même milieu. Un aperçu sur l'importance de l'extraction liquide-solide et l'importance à développer de nouveaux extractants à base de particules magnétiques, a été présenté.

Le présent travail a porté sur la préparation de deux matériaux magnétiques (le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique) utilisables pour réaliser des séparations chimiques magnétiquement assistées à des fins de dépollution. La bentonite et le charbon actif sont rendus magnétiques par incorporation de nanoparticules d'oxyde métalliques.

Notre étude expérimentale est basée sur la méthode d'extraction liquide- solide, en utilisant comme extractants magnétiques préparés. Des études paramétriques ont été menées, en étudiant l'influence de différents facteurs tels que le pH, la concentration initiale du métal et la quantité d'adsorbant magnétique. Après fixation des cations métalliques à éliminer, ces extractants peuvent être aisément séparés des phases aqueuses à traiter par application d'un champ magnétique.

La première partie a été consacrée à l'extraction par la bentonite magnétique des ions Pr(III) et Cd(II) mélangés et la deuxième partie a été consacrée à l'extraction par le charbon actif magnétique.

Les temps d'extraction à l'équilibre sont de 20 minutes par la bentonite magnétique puis 30 minutes par le charbon actif magnétique. Les rendements sont obtenus pour une concentration initiale de 10^{-3} M pour les deux métaux, un pH initial de la solution de 5,5 et une quantité de bentonite magnétique et de charbon actif magnétique de 0,01g.

L'étude cinétique d'extraction de Pr(III) et Cd(II) par le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique, montre que l'extraction suit le modèle de pseudo-second ordre.

Le modèle de Freundlich exprime mieux le phénomène d'adsorption pour la bentonite magnétique.

L'optimisation par le plan factoriel 2^3 de l'extraction du mélange des deux métaux par la bentonite magnétique, a permis de montrer que les paramètres significatifs sont le pH et la concentration initiale en ions métalliques. Les rendements maximaux de Pr(III) et Cd(II) sont

obtenus dans le cas de l'interaction binaire au niveau haut du pH initial - concentration initiale du métal : 95,97% pour Pr(III) et 62,45% pour Cd(II).

L'optimisation par le plan d'expérience quadratique 3^3 par le charbon actif magnétique nous a permis de montrer que les paramètres significatifs sont la masse de l'extractant et le pH du milieu. Les effets quadratiques sont aussi significatifs. Le rendement maximal est de 100% pour le Pr(III) dans le cas de l'interaction binaire au niveau haut de la concentration initiale de Pr(III) – masse d'extractant. Le rendement maximal en Cd(II) atteint 86,33% dans le cas de l'interaction au niveau haut du pH initial- masse d'extractant.

En perspective, nous envisageons de synthétiser de nouveaux extractants magnétiques et de les appliquer à des solutions réelles à partir de minerais.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- G.Mathieu; Thèse de doctorat : Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques ; étude de la bio distribution par imagerie de fluorescence in vivo ; Université de Paris centre, 2008.
- 2- F. Orlyé; Thèse de doctorat : Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques : distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif, Université de Paris centre, 2008.
- 3- D.Caroline; Thèse de doctorat : Spectroscopie Raman et Microfluidique: Application à la diffusion Raman exaltée de surface ; Université de Bordeaux I, 2009.
- 4- A.H. Lu, E.I. Salabas, F. Schuth; Reviews: Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application; *Angewandte Chemie International Edition*. 46, 1222 – 1244, 2007.
- 5- G.Cécile; Thèse de doctorat : Colloïdes magnétiques : auto-organisation et applications biologiques ; Université de Paris VI, 2004.
- 6- R. Massart, R. Perzynski; *Liquides magnétiques ou ferrofluide. Technique de l'ingénieur, traité génie chimique*, 1995.
- 7- B. Nicholas, Adelman, J.Katie, Beckman; Preparation and properties of an aqueous ferrofluid, *Journal of Chemical Education* 76 (7), 943-948, 1999.
- 8- R. E. Rosensweig; *Magnetic Fluids*, *Scientific American*. 247 (4), 136-45, 1982.
- 9- C.T.Laetitia; Thèse de doctorat : cinétique de réactions ligand-récepteur en surface - étude fondée sur l'utilisation de colloïdes magnétiques, Université Paris VI, 2006.
- 10- A. Ngomsik; Thèse de doctorat : Nouveau concept de séparation à base de nanoparticules magnétiques, Université Paris VI, 2006.
- 11- D. Rémi; Thèse de doctorat : Filaments magnétiques : application à la conception de capteurs de forces et de nageurs microscopiques artificiels; Université ParisVI, 2005.
- 12- Z.M. Saiyed, S.D. Telang , C.N. Ramchand; Review: Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine; *Bio Magnetic Research and Technology*, 1:2, 2003.
- 13- L.C. A. Oliveira, R.V.R.A Rios, J.D. Fabris, V. Garg, K. Sapag, R.M. Lago, Activated carbon / iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water; *Carbon* 40, 2177–2183, 2002.
- 14- C. Menager, O. Sandre, J. Mangili, V.Cabuil, Preparation and swelling of hydrophilic magnetic microgels ; *Polymer*, 45, 2475–2481, 2004.
- 15- J.D. Toufic; Thèse de doctorat: Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques ; université Strasbourg I, 2007.
- 16- A. Idris, N. Ismail, N. Hassan, E. Misran, A. Ngomsik; Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb (II) removal in aqueous solution, *Journal of*

- Industrial and Engineering Chemistry, 18,1582–1589, 2012.
- 17- A. Ngomsik, A. Bee, D. Talbot, G. Cote; Magnetic solid–liquid extraction of Eu(III), La(III), Ni(II) and Co(II) with maghemite nanoparticles, Separation and Purification Technology, 86, 1–8, 2012.
- 18- M.M. Can, S. Ozcan, C. Guizard, A. Ceylan, T. Firat; Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling; Materials Science and Engineering, 172, 72-75, 2010.
- 19- F. Gazeau, C. Wilhelm; Nanoparticules et stimuli magnétiques pour l'imagerie médicale et la thérapie, nanomagnetism for medical imaging and therapy, Université de Paris Diderot, 2012.
- 20- T. Shahwan, Ç. Üzümlü, A. E. Eroğlu, I. Lieberwirth; Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions, Applied Clay Science, 47, 257–262, 2010.
- 21- A.Miraoui, M.A. Didi, D. Villemin; Neodymium (III) removal by functionalized magnetic Nanoparticles, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 307, 963–971, 2016.
- 22- H.Kim, Tan; Principles of Soil Chemistry, chapitre 6, 4^{ème} Edition (2011).
- 23- B. Makhoukhi; Thèse de doctorat: Modification de la bentonite par divers sels organiques – Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, Université de Tlemcen, 2008.
- 24- G.Mckay; The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. III. Intraparticle diffusion processes, Journal of chemical Technology and Biotechnology, A33, 196-204, 1983.
- 25- G. Eddelmann, J.C Favejee; On the cristal structure of montmorillonite and hallosite, Ed. Kriste, 102, 417, 1940.
- 26- B. Ceyda; Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals; Journal of Colloid and Interface Science 281, 33–38, 2005.
- 27- M. Cox, J. R. Rus-Romero, T.S. Sheriff; The application of montmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution; Chemical Engineering Journal, 84(2), 107-113, 2001.
- 28- M. Deribere, A. Esme ; La bentonite/ Les argiles colloïdales et leurs emplois; Edition Dunod, 25, 175-198, 1941.
- 29- A. Reffas; Thèse de doctorat: Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge

- nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université de Constantine, 2010.
- 30- J.G.B. Muzattiz; Thèse de doctorat: Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés, Université de Toulouse, 2010.
- 31- M.L. Sekirifa; Thèse de doctorat : Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Université d'Annaba, 2013.
- 32- N.M. Osmond; Activated carbon fiber adsorbent materials, *Adsorption Science & Technology* 18(6), 529-539, 2000.
- 33- K. Willeke; S.A. Grinshpun; V. Ulevicius; S. Terzieva; J. Donnelly; S. Stewart, A. Juozaitis; Microbial stress, bounce and re-aerosolization in bioaerosol samplers; *Journal of Aerosol Sciences* 26(1), 883-884, 1995.
- 34- F. Rodriguez; The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36 (3), 159-175, 1998.
- 35- G.P. Atheba; Traitement des eaux par action combinée de la photo catalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé, Université de Metz, 2009.
- 36- N.J. Krou; Thèse de doctorat: Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Université de Toulouse, 2010.
- 37- J.L. Galand; Compte-rendu des applications du charbon activé en poudre pour le traitement des eaux potables au Québec, *Science et Technique de l'eau* 20 (1), 53-67, 1987.
- 38- K.S.W. Sing; Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity; *Pure & Applied Chemistry* 57(4), 603-619, 1985.
- 39- C. Ayrat; Thèse de doctorat: Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Université de Toulouse, 2009.
- 40- A. Deneuve; Thèse de doctorat: Synthèse et caractérisation de supports catalyseurs nano-macro à base de carbone et carbure de silicium. Application à l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire, Université de Strasbourg, 2010.

- 41- A. Aizpuru; Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon; *Biotechnology and Bioengineering*, 83(4), 479-488, 2003.
- 42- R.R. Bansode; Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 90(2), 175-184, 2003.
- 43- A. Bagreev, T.J. Bandosz; Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Absorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(3), 530-538, 2005.
- 44- H. Cui, S.Q. Turn, M.A. Reese; Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated activated carbons. *Catalysis Today*, 139(4), 274-279, 2009.
- 45- F.S. Zhang, J.O. Nriagu, H. Itoh; Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, 39,389-395, 2005.
- 46- M.F. Yardim; Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere*, 52(5), 1518-1521, 2003.
- 47- M. Imamoglu, O. Tekir; Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228(1-3) 108-113, 2008.
- 48- M. Sammut; Thèse de doctorat : Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique approche de l'impact toxicologique des poussières ; Université de Marseille III, 2007.
- 49- T. Lydie; Thèse de doctorat ; Réactivité de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates vis-à-vis de Co(II) et Ni(II) : vers une nouvelle méthode de diagnostic de l'exposition aux métaux lourds lors du recueil des urines ; Université de Nancy I, 2008.
- 50- B. Fouzia; Thèse de doctorat; Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels' ; Université de Constantine, 2006.
- 51- M. Louis Yoann ; Thèse de doctorat: Mise au point d'une systématique caractérisation des interactions Matière Organique Naturelle Dissoute (MOND) – Contaminants métalliques; Université Sud Toulon – Var, 2008.
- 52- R. Paul-Olivier; Thèse de doctorat: Rôle de champignons mycorrhiziens à arbuscules dans le transfert du cadmium (Cd) du sol à la luzerne (*Medicago truncatula*);

- Université de Nancy I, 2009.
- 53- D. Thomas, B. Mostafa, B. Bruno, B. Tikou, M. Mamert; Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels ; *Vertigo – La revue en sciences de l'environnement*, V2, 2006.
- 54- B. Hafida ; Mémoire de magister: Etude comparative de l'adsorption des ions de Plomb sur différents adsorbants ; Université de Skikda, 2008.
- 55- P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha; Intoxication aiguë et chronique au cadmium ; *La Revue de médecine interne* 3,1107–115, 2010.
- 56- M. Achard-Joris; Thèse de doctorat: Etudes biochimiques et génétiques de la réponse adaptative de mollusques face aux contaminations métalliques et au stress oxydant, Université de Bordeaux 1, 2005.
- 57- A. Sihem ; Thèse de doctorat ; Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales ; Université de Constantine, 2008.
- 58- P. Esperanza, Spéciation Des Particules Atmosphériques; Etude N°4 du rapport d'activités 2000; Département Chimie et Environnement. Ecole des Mines de Douai; 2000.
- 59- M. Bisson, R. Diderich, N. Houeix; Cadmium et ses dérivés: Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques; INERIS ; 2011.
- 60- J.M. Brignon, L. Malherbe ; Cadmium et ses dérivés: Données technico économiques sur les substances chimiques en France ; INERIS, 2005.
- 61- F.H. Spedding, Prologe, K.A. Gschneider, L. Eyring ; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam, p. XV, 1978.
- 62- F. An, B. Gao, X. Huang, Y. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Z. Chen, J. Gao, Removal of Fe(II) from Ce(III) and Pr(III) rare earth solution using surface imprinted polymer, *Desalination and Water Treatment*, 51, 5566–5573, 2013.
- 63- S.Z. Ajabshir, M.S. Niasari; Preparation and characterization of nanocrystalline praseodymium oxide via a simple precipitation approach. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 5812–582, 2015.
- 64- N. Panda, N. Devi, S. Mishra; Solvent extraction of neodymium(III) from acidic nitrate medium using Cyanex 921 in kerosene, *Journal of rare earths*, 30(8), 794, 2012.
- 65- M. H. Mallah, M. Ghannadi Maragheh A. Badiei, R. HabibzadehSbo; Novel functionalized mesopore of SBA-15 as prospective sorbent for praseodymium and

- lutetium, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283, 597–601, 2010.
- 66- M. Anitha, D. K. Singh, R. Ruhela, J. Sharma, H. Singh; Studies on the use of octyl (phenyl) phosphinic acid (OPPA) for extraction of yttrium (III) from chloride medium, *Desalination and Water treatment*, 38 , 65–72, 2012.
- 67- H. Zhang, J. wang, X. Lu, K. Yang, and C. Niu; Effect of Praseodymium(III) on Zinc(II) Species in Human Interstitial Fluid, *Biological Trace Element Research.*, 107 (2), 101-111, 2005.
- 68- G.D. Stanilas; Revue générale: Extraction liquide-liquide: théorie, applications, difficultés Liquid-liquid extraction: theory, applications and difficulties; *Annales de Toxicologie Analytique*, 22(2): 51-59, 2010.
- 69- L. H. Duan, J.K. Yang; S.Q. Ye; Study on the Effect of a Magnetic Field on Pb (II) Removal Using Modified Chitosan; *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2, 101-107, 2012.
- 70- Y. Pang, Y. Zeng; G. Tang, L. Zhang, Y. Liu; Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI); *Chemical Engineering Journal* 175, 222– 227, 2011.
- 71- N. Manoucherhi, A. Bermond, Study of trace metal partitioning between soil-EDTA extracts and Chelex-100 resin ; *Analytica Chimica Acta*, 557, 337–343, 2006.
- 72- L.M. Sun, Adsorption: Aspects théoriques; *Technique de l'Ingénieur*, J2730.
- 73- B. Nabil; Mémoire magister: Etude de l'adsorption de micropolluants Organiques sur la Bentonite ; Université de Skikda, 2007.
- 74- B. Nouzha; Mémoire de magister; Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique et par Adsorption sur la Bentonite et le Charbon Actif En Poudre ; Université de Constantine, 2007.
- 75- T. Smail; Mémoire de magister : Adsorption Du Bore En Solution Aqueuse Essais De Dépollution; Université de Constantine, 2009.
- 76- N. Bouanimba; Mémoire de magister ; Modélisation et Optimisation de la Cinétique de Dégradation Photo catalytique De Polluants Organiques en solution aqueuse; Université de Constantine, 2009.
- 77- M. Alka, M. Dogan, Y. Turhan; Surface properties of bovine serum albumin – adsorbed oxides: Adsorption, adsorption kinetics and electrokinetic properties; *Microporous and Mesoporous Materials* 96, 331–340, (2006).

- 78- G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthése, M. Krimissa; Sorption isotherms: A Review on physical bases, modeling and measurement; *Applied Geochemistry* 22, 249–275, 2007.
- 79- W. Jiang, M. Pelaez, D. Dionysiou, M.H. Entezari, D. Tsoutsou, K. O’Shea; Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 222, 527–533, 2013.
- 80- A. Kadous : Thèse de doctorat, Extraction de l’ion Uranyle par procédés d’extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, Université de Tlemcen, 2011.
- 81- A. Devez, Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques, à l’Engref, centre de Montpellier, 2004.
- 82- X. He, R. Che, Y. Wang, Y. Li, L. Wan, X. Xiang, Core–nanoshell magnetic composite material for adsorption of Pb(II) in wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1720–1724, 2015.
- 83- O. Bouras; Thèse de doctorat: Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Université de Limoges, 2003.
- 84- M.P. Gatabi, H.M. Moghaddam, M. Ghorbani, Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method, *Journal of Molecular liquids*, 216 117–125, 2016.
- 85- M. A. Didi, B. Makhoukhi, A. Azzouz, D. Villemin; Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, *Applied Clay Science*, 42, 336–344, 2009.
- 86 G. Sado, M. Christine Sado; Les plans d’expériences, de l’expérimentation à l’assurance qualité, Nouvelle édition, AFNOR 2000.
- 87 G.E. Box, W. G. Hunter, J. S; Hunter, “Statistics for experiments”, Deuxième Edition John Wiley and Sons. New –York .633 , 2005.
- 88 M.J. Kassim, A. Pizzi; Characterization and performance of Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper(II) and lead (II), *Industrial Crops and Products* 30, 152–161, 2009.

ملخص

في هذا البحث قمنا باستخلاص المعادن كالبريزيوم والكاديوم من أوساط سائلة باستعمال مستخلصات صلبة ذات طبيعة مغناطيسية: الكربون المنشط المغناطيسي والبانتونيت المغناطيسي. مجموعة من العوامل أخذت بعين الاعتبار خلال هذه الدراسة كزمن المزج، عامل الحموضة و التركيز الاولي من ايونات المعادن وكمية المستخلصات الصلبة. من اجل تفعيل جودة هذه المستخلصات قمنا بدراسة الجانب الحركي و الانتشاري لطريقة استخلاص هذه المعادن الصلبة من الأوساط السائلة. دراسة أداء فصل البريزيوم والكاديوم عن طريق الاستخلاص بالكربون المنشط المغناطيسي والبانتونيت المغناطيسي باستخدام منهجية تصميم التجارب 3^3 و 2^3 .

الكلمات الرئيسية: المستخلصات الصلبة المغناطيسية ، استخلاص، البريزيوم والكاديوم.

Résumé

Dans ce présent travail, on a étudié l'extraction liquide-solide du praséodyme et du cadmium, par des extractants magnétiques solides : le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique. Des paramètres ont été étudiés tels: le temps d'équilibre, effet de la concentration initial, effet de pH et effet de la masse initiale d'extractant. La performance des extractants magnétiques est recherchée en étudiant les aspects cinétiques et diffusionnels de sorption des ions métalliques dans les phases solides. La performance de l'extraction du praséodyme et du cadmium par le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique est étudiée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences 3^3 et 2^3 , respectivement.

Mots clés : Extraction liquide-solide, sorption, extractant magnétique, isotherme, praséodyme(III), cadmium(II).

Abstract:

In the present work, the liquid-solid extraction of praseodymium and cadmium was studied by magnetic solid sorbents: magnetic activated carbon and bentonite magnetic. Various parameters, such as: the equilibrium time, initial metal concentration, effect of initial pH and the dosage of adsorbent, have been studied to assess the efficiency of magnetic extractant for the removal of Pr(III) and Cd(II). In order to validate the performance of magnetic extractants, kinetics and diffusional studies were also developed throughout this work. The performance of praseodymium and cadmium separation by magnetic activated carbon and magnetic bentonite was studied according to the experimental design methodology, 3^3 and 2^3 , respectively.

Keywords: liquid-solid extraction, sorption, magnetic extractant, isotherm, praseodymium (III), cadmium (II).

Sorption and separation study of praseodymium and cadmium by magnetic bentonite. Factorial design optimization

Ousama Belyouci, Mohamed Amine Didi*

Laboratory of Separation and Purification Technologies, Department of Chemistry — Faculty of Sciences, Box 119, Tlemcen University — 13000, Algeria, Tel. +213 552383970, email: Belyouci@yahoo.com (O. Belyouci), Tel. +213 552639237, Fax: +213 43213198, email: madidi13@yahoo.fr (M.A. Didi)

Received 13 June 2016; Accepted 4 November 2016

ABSTRACT

Magnetic bentonite was successfully synthesized by incorporating ferrofluids based on maghemite nanoparticles ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and bentonite. The capacity of magnetic particles to remove praseodymium and cadmium ions from aqueous media was investigated. A magnetic adsorbent can be quickly separated from a medium by a simple magnetic process. Based on these properties, some parameters were studied to assess the performance of maghemite nanocomposite clay in removing and separating ions from a medium. Parameters such as the initial pH, dosage of adsorbent and contact time have been examined in order to find the optimum adsorption conditions. The results revealed that 74.32% and 15.06% of Pr (III) and Cd (II), respectively, were extracted within 20 min at pH 6.5. The separation was optimized according to a complete factorial design 2^3 . The individual effects, as well as the interactions between variables were studied. Student and Fisher's tests indicated that the pH and initial metal ion concentration are certainly the most influential parameters. The experimental adsorption isotherm data were analyzed using Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherm equations. Freundlich isotherm showed a better fit for praseodymium and cadmium adsorption. The optimal extraction by magnetic bentonite was obtained after six cycles with 0.01 g of adsorbent, and two cycles with 0.05 g of adsorbent.

Keywords: Praseodymium; Cadmium; Factorial design; Maghemite; Sorption; Selectivity

*Corresponding author.