

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BAKR BELKAÏD -TLEMCEEN-

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de

MASTER

Option: Sciences séparatives et environnement

Présenté par

M^{lle} KHIRI Khaira

*Extraction liquide-solide de Dysprosium(III)
par le charbon actif ferromagnétique*

Soutenu le 15/06/2012

Devant le jury composé de:

Président : Mr. ABDERRAHIM Omar

Maître de Conférences à l'Université A. B. de Tlemcen

Examineur: MAKHOUKHI Benamar

Maître de Conférences à l'Université A. B. de Tlemcen

Examineur: Mr. BELKHOUCHE Nasr Eddine

Maître de Conférences à l'Université A. B. de Tlemcen

Rapporteur : Mr. DIDI Mohamed. Amine

Professeur à l'Université A. B. de Tlemcen

Dédicaces

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi.

A mes chers frères Saïd et Kader

A ma chère amie Ouered Zohra

A mes chers amis

Merci

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. Il a été dirigé par **Mr DIDI Mohamed Amine**, Professeur à l'université de Tlemcen et directeur de mon mémoire accept l'expression de ma respectueuse reconnaissance d'avoir accepter de diriger ce travail. Qu'il soit assuré de mon entière gratitude pour son aide précieuse et sa disponibilité et qu'il trouve ici mon estime ainsi que mon profond respect.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à mon co-encadreur **Mr MIRAOUI Kader** pour le temps précieux qu'il ma consacré, pour son sérieux et pour son suivi et ses conseils judicieux.

Toute ma gratitude va au **Mr ABDERRAHIM Omar**, Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de présider le jury.

Mes vifs remerciements s'adressent à **Mr MAKHOUKHI Benamar**, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, et **Mr BELKHOUCHE Nasr Eddine**, Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen, pour d'avoir honorés d'examiner le jury de cette thèse.

Je tiens remercier également tous les enseignants de département de chimie, et en particulièrement **Mr F. SEBAA** pour leur bonne humeur, pour leur aide pendant les trois années de licence.

Mes remerciements les plus vifs vont à mes parents qui m'ont enseigné les valeurs et l'honnêteté avec lesquelles j'essayer d'aborder mon travail. J'exprime en fin toute mon affection à **Mr B. RASOUG** qui a su, pendant cette période d'études, me supporter avec tendresse et m'attendre.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I	
Revue sur l'extraction liquide - solide	
I.1 Séparation par extraction liquide – solide	3
I.2 Choix de la phase solide	3
I.3 Mise en œuvre	3
I.3.1 séparation par adsorption	3
I.3.2 Séparation par échangeurs d'ions	4
I.3.3 Séparation par complexation	4
I.3.4 Séparation par partage	4
I.4 Adsorption	5
I.4.1 Introduction	5
I.4.2 Description du phénomène d'adsorption	5
I.4.3 Lois de l'adsorption	6
I.4.4 Cinétique d'adsorption	7
I.4.5 Isothermes d'adsorption	8
I.4.6 Caractérisation des isothermes d'adsorption	9
I.4.7 Modélisation des isothermes d'adsorption	9
I.4.7.1 Le modèle de Langmuir	9
I.4.7.2 Le modèle de Freundlich	11
I.4.8 Paramètres influençant sur l'adsorption	12
Chapitre II	
Revue sur l'Arsenazo III	
II.1 Introduction	14
II.2 Propriétés de l'Arsenazo III	15
II.3 Réactions de l'Arsenazo III	15
Chapitre III	
Aperçu sur les Terres Rares et le Dysprosium	
III.1 Généralité sur les terres rares	17
III.2 Le Dysprosium	17
III.3 Propriétés et applications du Dysprosium	18
III.4 Situation et perspectives	18
III.5 Caractéristiques	19
III.6 Effet sur la santé	19
III.7 Impacte sur l'environnement	20

Chapitre IV

Les particules magnétiques – Charbon actif

IV.1 Introduction	21
IV.2 Préparation du charbon actif	21
IV.3 Structure chimique a la surface de charbon actif	22
IV.3.1 Microstructures du charbon actif	22
IV.3.2 Les fonctions de surfaces	23
IV.4 Propriétés	23
IV.5 Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption	24
IV.6 Applications	25
IV.7 Limites	25
IV.8 Le ferromagnétisme/ Les métaux ferromagnétiques	25
IV.8.1 Le magnétisme	25
IV.8.2 Le ferromagnétisme	26
IV.8.3 Les métaux ferromagnétiques	26
IV.9 Les charbons ferromagnétiques	26
IV.9.1 L'imprégnation des métaux dans la biomasse	26
IV.10 Techniques de séparation des ferromagnétiques en solution	27

Partie Expérimentale

I. Introduction	28
II. Réactifs chimiques	28
III. Appareils et instruments utilisés	28
IV. Méthode d'analyse	29
IV.1 Analyse de Dysprosium	29
V. Préparation des solutions	29
V.1 Préparation de la solution d'Arsenazo III de concentration 10^{-3} M	29
V.2 Préparation de la solution mère de Dy^{3+} à concentration 10^{-3} M	29
VI Imprégnation des particules magnétiques	30
VI.1 Etude de préparation du charbon ferromagnétique	30
VII. Extraction liquide – solide	30
VII.1 Procédés d'extraction	30
VII.2 Etalonnage	30
VIII. Etude paramétrique	31
VIII.1 Effet du temps d'agitation	31
VIII.2 Effet de la concentration initial de Dysprosium III	31
VIII.3 Effet de la masse de l'extractant	31
VIII.4 Effet de pH initial	31
VIII.5 Effet de la force ionique	32
VIII.6 Effet de la température	32
IX. Etude d'élution	32
IX.1 Effet de la nature de l'éluant	32

IX.2 Effet de la concentration de l'éluant	33
IX.3 Effet du temps d'élution	33

Résultats et discussion

Introduction	34
I. Courbe d'étalonnage	34
II. Etude de l'extraction de Dysprosium III	36
A	36
Etude cinétique	
A.1 Introduction	36
A.2 Détermination du temps d'équilibre	36
A.3 Ordre de la vitesse	37
A.3.1 Modèle de pseudo premier ordre	37
A.3.2 Modèle de pseudo second ordre	38
A.4 Modèle de diffusion	40
B	
Etude paramétrique	
B.I Effet de la concentration initial de Dysprosium III	43
B.I.2 Isotherme d'adsorption	44
B.I.2.1 Isotherme de Langmuir	44
B.I.2.2 Isotherme de Freundlich	45
B.II Effet de pH initial	46
B.III Effet de masse de charbon actif ferromagnétique	47
B.IV Effet de la force ionique	48
B.V Effet de la température	51
B.VI Etude thermodynamique	52
C	
Etude de l'élution	
C.1 Effet de la nature de l'éluant	54
C.2 Effet de la concentration de l'éluant	55
C.3 Effet du temps d'élution	56
Conclusion Générale	57
Références Bibliographiques	59

Symboles & Abréviations

A, 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 Dy(III) dans la phase aqueuse.

C_e : la concentration de Dy(III) dans la phase aqueuse à l'équilibre.

F : le nombre unidimensionnel (q_t/q_e).

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

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

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

K_d : le coefficient de distribution de Dy(III) entre la phase aqueuse et la phase solide.

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

K_L : la constante d'équilibre de Langmuir.

M : la masse molaire de Dy(III).

m : la masse de le charbon actif ferromagnétique.

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

q_{max} : 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 a l'instant t.

R : la constante des gaz parfaits.

t : le temps.

T : température en kelvin.

tpm : tour par minutes.

CAF : charbon actif ferromagnétique.

Az(III) : Aesenazo(III).

UV : l'ultraviolet.

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

ε : Le coefficient d'extinction molaire.

: la vitesse d'agitation.

PII : Particules de polymère imprimées par ion.

Liste des Tableaux

Tableau 1 Différence entre physisorption et chimisorption.....	06
Tableau 2 Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III.....	16
Tableau 3 Répartition des pores d'un adsorbant.....	24
Tableau 4 Paramètres de l'équation de pseudo premier ordre.....	38
Tableau 5 Paramètres de l'équation de pseudo second ordre.....	39
Tableau 6 Paramètres cinétiques, coefficients de régression de l'adsorption de Dy(III) sur le CAF.....	41
Tableau 7 Paramètres cinétique, coefficients de régression de l'adsorption de Dy(III) sur le CAF.....	41
Tableau 8 Paramètres cinétique, coefficients de régression de l'adsorption de Dy(III) sur le CAF.....	42
Tableau 9 Paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich.....	46
Tableau 10 Paramètres thermodynamiques de sorption de dysprosium par le CAF.....	53

Liste des figures

Figure 01 Le phénomène d'adsorption	05
Figure 02 Le mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	08
Figure 03 Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles et coll.....	09
Figure A.1 L'isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.....	11
Figure A.2 L'isotherme d'adsorption: modèle de Freundlich.....	12
Figure A.3 L'isotherme de type II.....	13
Figure A.4 L'isotherme de type III.....	13
Figure A.5 L'isotherme de type IV.....	13
Figure A.6 L'isotherme de type V.....	13
Figure 04 La Structure de l'Arsenazo(III).....	14
Figure 05 Echantillons de Dysprosium.....	18
Figure 06 Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	23
Figure 07 Représentation schématique de la surface interne et externe du charbon actif.....	24
Figure 08 Evolution de l'absorbance de solutions de Dysprosium à différentes concentrations...	34
Figure 09 Absorbance des solutions en fonction des concentrations de Dy^{+3}	35
Figure 10 Evolution de l'absorbance des solutions de dysprosium (a) et (b).....	36
Figure 11 Evolution du rendement d'extraction et la capacité d'adsorption de Dysprosium (a) et (b) par le CAF en fonction du temps.....	37
Figure 12 Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Dy(III) par le CAF.....	38
Figure 13 Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction de Dy(III) par le CAF.....	39
Figure 14 Evolution de $\{-\ln(1-F)\}$ en fonction du temps.....	40
Figure 15 Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps.....	41
Figure 16 Evolution de $\{3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps.....	42
Figure 17 Effet de la concentration initiale de Dy(III) sur le rendement d'extraction.....	43
Figure 18 Courbe de l'expression linéaire de Langmuir.....	44
Figure 19 Courbe de l'expression linéaire de Freundlich.....	45

Figure 20 Evolution de l'absorbance des solutions de dysprosium, avant (a) et après extraction (b), à différentes pH.....	46
Figure 21 Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'extraction et la capacité d'adsorption de dysprosium par le CAF.....	47
Figure 22 Evolution de l'absorbance des solutions de Dysprosium, en variant la masse de CAF.....	47
Figure 23 Effet de masse de CAF sur le rendement d'extraction et la capacité d'adsorption.....	48
Figure 24 Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en variant la masse de sel [CH ₃ COONa].....	49
Figure 25 Rendement d'extraction en fonction de la concentration [CH ₃ COONa].....	49
Figure 26 Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en variant la masse de sel [Na ₂ S ₂ O ₃].....	50
Figure 27 Rendement d'extraction en fonction de la concentration de Thiosulfate de Sodium.....	50
Figure 28 Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en fonction du température.....	51
Figure 29 Evolution du rendement d'extraction et la capacité d'adsorption de Dy(III) en fonction de la température.....	51
Figure 30 Evolution de Ln K _d en fonction de 1/T	53
Figure 31 Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, après élution en variant de CAF	54
Figure 32 Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution.....	54
Figure 33 Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en variant la concentration de l'éluant [CH ₃ COOH].....	55
Figure 34 Effet de la concentration de CH ₃ COOH sur le rendement de l'élution	55
Figure 35 Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en fonction du temps.....	56
Figure 36 Effet temps sur le rendement de l'élution.....	56

Introduction Générale

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les "terres rares" sont des minerais (oxydes) de métaux appartenant à deux familles :

- métaux de transitions: yttrium (n° atomique 39) et scandium (21),
- lanthanides: métaux du groupe du lanthane, au nombre de 15, allant du lanthane au lutécium, avec des numéros atomiques compris entre 57 et 71.

La dénomination des terres rares est mal adaptée car d'une part le mot " terres" est un ancien terme signifiant minerais, et d'autre part, bien que peu abondants, ces minerais ne sont pas aussi "rares" que leur nom le laisse penser, beaucoup moins que les métaux précieux (or, platine, iridium).

Depuis la seconde moitié du XXe siècle ils ont acquis une importance industrielle considérable, la presse leur accorde de nombreux articles depuis 2009, date à laquelle la Chine, premier producteur mondial (97%), pratique de plus en plus des restrictions à l'exportation.

Parmi les procédés utilisés, l'adsorption sur des matériaux poreux, comme les zéolites ou les charbons actifs, offre des avantages en termes d'efficacité, de facilité de mise en œuvre et de coût.

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers minerais de terres rares et apporter ainsi des réponses aux besoins mondiaux qui ne cessent de croître.

Pour cette étude, nous avons choisi le charbon actif fixé sur des particules magnétiques. C'est un matériau poreux et à surface très réactive, issu du traitement thermique de précurseurs organiques, sous atmosphère contrôlée. Son faible coût et les grandes quantités disponibles placent les charbons actifs au premier rang du marché mondial des adsorbants.

Une étude paramétrique sera menée afin de déterminer les meilleures conditions d'extraction quantitative du Dysprosium (III) par procédé hydro métallurgique.

L'étude est structurée en trois parties :

- La première partie concerne une synthèse bibliographique. Elle est subdivisée en quatre chapitres dont :
 - Le premier donne un aperçu sur la technique de séparation liquide-solide.
 - Le deuxième donne une vue sur l'Arsenazo(III).
 - Le troisième décrit une généralité sur les terres rares et en particulier un revu sur la chimie le Dysprosium(III).
 - Le quatrième porter sur une étude des particules magnétique fonctionnalisées par le charbon actif.
- La deuxième partie est consacrée à la description des procédures expérimentales et des moyens utilisés pour l'ensemble des expériences effectuées.
- La troisième partie est réservée à la présentation des résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

Partie Théorique

Partie Théorique

I.1 SEPARATION PAR EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

L'extraction liquide-solide est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide.

La technique d'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace en hydrométallurgie pour l'extraction et la séparation sélective d'ions métalliques [1,2].

Comme pour l'extraction liquide-liquide, le soluté se partage entre les deux phases et un équilibre s'établit :



$[A]_l$ et $[A]_s$, représentent la concentration du soluté A respectivement dans la phase liquide (phase mobile M) et dans la phase solide (phase stationnaire).

On définit alors le coefficient de distribution par :

$$K_D = [A]_s / [A]_l \quad (2)$$

I.2 CHOIX DE LA PHASE SOLIDE

Le choix de la phase stationnaire est fait selon les conditions suivantes [3]:

- La phase stationnaire doit être insoluble dans l'eau ou le solvant organique,
- la capacité d'adsorption, les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques de 600 à 1500 m²/g,
- la simplicité de la régénération chimique par l'élution,
- la friabilité, et
- pas chère.

I.3 MISE EN ŒUVRE

I.3.1 Séparation par adsorption

Elle résulte de la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide.

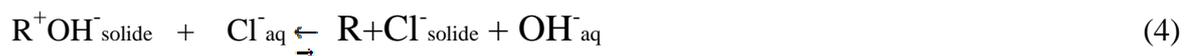
Les phases dites adsorbantes sont des supports dont la surface est active par nature (silice, alumine, charbon, polymères poreux) et les solutés y sont retenus essentiellement par adsorption [4].

I.3.2 Séparation par échangeurs d'ions

Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre un soluté chargé (ionique) et une phase solide portant des charges opposées à celle du soluté.

Deux cas d'échanges peuvent se présenter : cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives).

Ces interactions sont fortement dépendantes du pH. Ces interactions sont généralement sujettes à des cinétiques relativement longues [5].



I.3.3 Séparation par complexation

Les interactions complexantes ou métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer et un cation métallique fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et (ou) covalentes [6].

I.3.4 Séparation par partage

Elle est basée sur l'utilisation des phases greffées obtenues par synthèse comme par exemple :

- Silices greffées (silanisation de SiOH),
- Phases greffées peuvent être polaires ou apolaires,
- Mécanisme de partage réversible,
- Mécanisme principal de rétention des analytes organiques est dû à l'interaction de

Van der Waals [7].

I.4 ADSORPTION

I.4.1 Introduction

Une des techniques qui est très fréquemment adoptée pour le traitement des terres rares à l'échelle Industrielle 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.

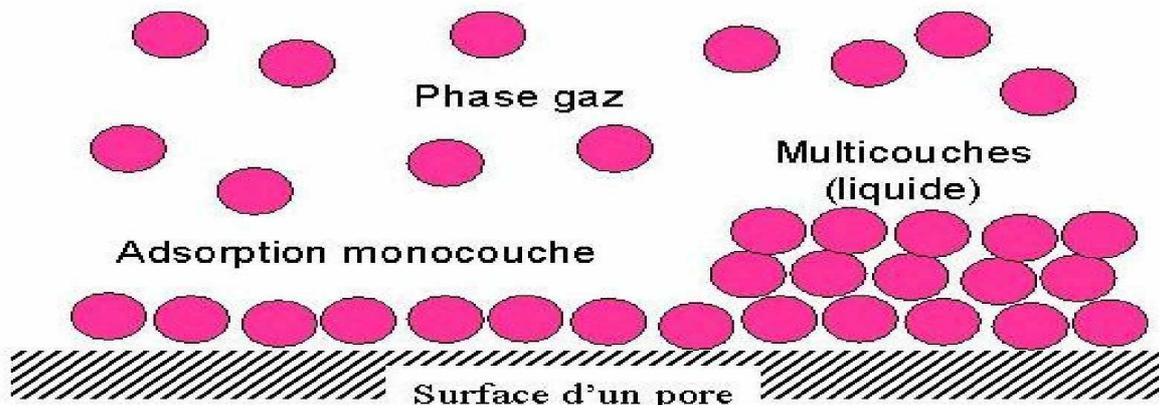
I.4.2 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses [8].

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle 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 (voir la figure 1).

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.



On distingue deux types d'adsorption qui sont le plus souvent mis en jeu simultanément :

➤ Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la

substance adsorbée.

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes), mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant [10].

➤ Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [11].

Le tableau 1 récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 1 : Différence entre physisorption et chimisorption [12].

	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waals (électrostatique)	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (kJ/mol)	≈50	100 à 500

I.4.3 Lois de l'adsorption

Les lois gouvernant l'adsorption des corps dissous dérivent de la relation de Gibbs [13] :

$$G = \frac{C}{RT} \frac{ds}{dC} \quad (5)$$

G : nombre de molécules fixées par unité de surface,

C : concentration du soluté,

dC: variation de la concentration du soluté,

ds: variation de la tension superficielle du solvant en fonction de C.

L'intégration à température constante de la relation différentielle de Gibbs conduit aux lois isothermiques de Langmuir et de Freundlich.

- Equation de Langmuir

$$\frac{X}{M} = \frac{ABC}{1 + BC} \quad (6)$$

- Equation de Freundlich

$$\frac{X}{M} = K C^{1/n} \quad (7)$$

X : quantité de corps absorbés par la masse M d'adsorbant

A, B, K : constantes pour un adsorbant et un soluté donnés

C : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption.

I.4.4 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide [14].

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [15].

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface pour certains adsorbants. Il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

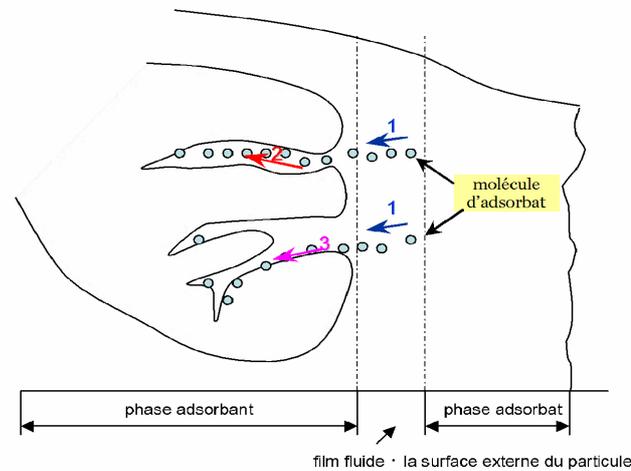


Figure 2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [16].

1- diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface.

I.4.5 Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de solutés adsorbés par unité de masse de l'adsorbant et la concentration de solutés en solution. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante [17].

Pour ce faire, on introduit des quantités connues de charbon activé fixé sur des particules magnétiques, dans les volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation (8) :

$$X = (C_0 - C) B \quad (8)$$

Où : C_0 est la concentration initiale d'impuretés (mg/L); C est la concentration finale d'impuretés (mg/L) ; B est le volume de solution (L), et X la masse d'impuretés adsorbées (mg).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de (X/m) en fonction de C , m étant la masse du matériau utilisé. Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

I.4.6 Caractérisation des isothermes d'adsorption

On peut classer les isothermes d'adsorption en quatre classes S L H C (voir figure 3).

- ✓ Type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- ✓ Type S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat,
- ✓ Type C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.
- ✓ Type H, indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

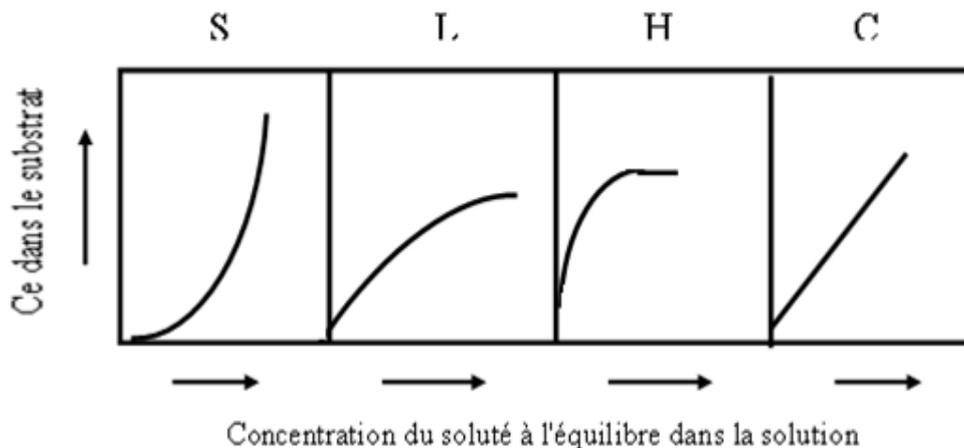


Figure 3 : Allures des isothermes d'adsorption selon [18] *Gilles et coll. 1960*

I.4.7 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existante à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [19].

Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

I.4.7.1 Le modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant [20].

C'est un modèle simple, utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- ♦ l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- ♦ chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;

♦ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = Q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \quad (9)$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme $K_L \cdot C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé ; dans ce cas la relation de Langmuir deviendra :

$$Q_e = Q_m \cdot K_L C_e \quad (10)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L \cdot C_e$ devient largement supérieur à 1 ce qui implique que Q tend vers Q_m .

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = [1 / Q_m] \cdot C_e + 1 / (K_L \cdot Q_m) \quad (11)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{(K_L \cdot Q_m)}$.

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (Figure A.1). Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculées par la méthode des moindres carrées ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure.

La valeur de "a" peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q_e = f(C_e)$, qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale.

Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

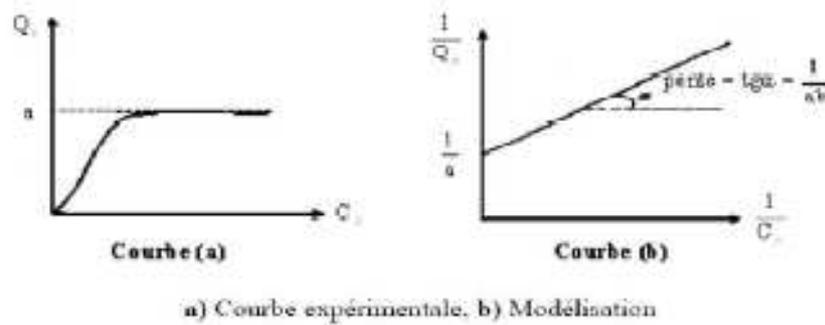


Figure A.1 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

I.4.7.2 Le modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (12)$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/L).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g).

K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéaire :

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{log } C_e \quad (13)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différentes allures des isothermes qui ont été définies auparavant peuvent être obtenues ; ainsi on distingue :

- ♦ $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C ;
- ♦ $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S ;
- ♦ $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L ;
- ♦ $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [19 ; 20].

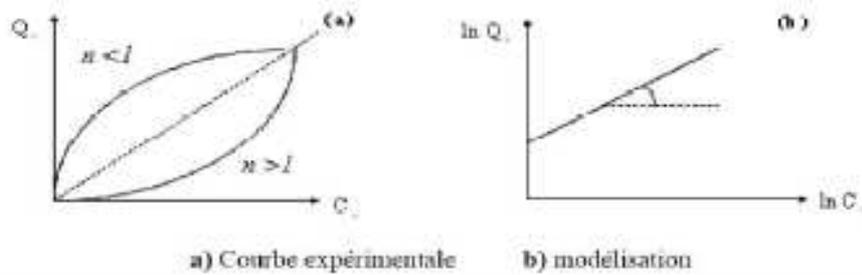
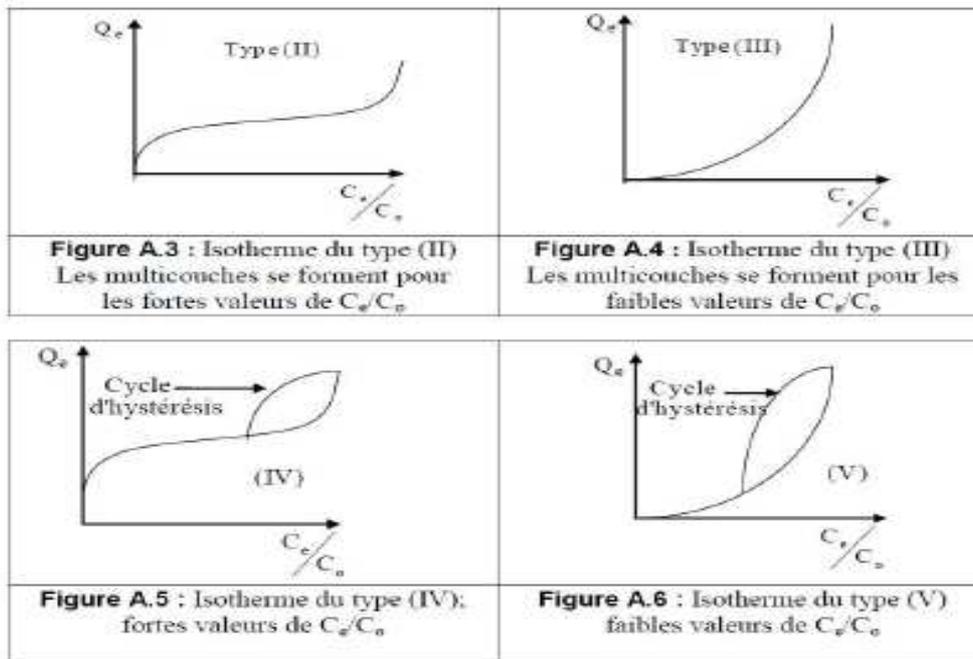


Figure A.2 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant [21].

- ✓ L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de (C_e/C_0) respectivement (Figures A.3 et A.4).
- ✓ Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport C_e/C_0 , mais en tenant compte de la porosité (Figures A.5 et A.6).



I.4.8 Paramètres influençant sur l'adsorption

➤ Effet de la température

L'adsorption est un phénomène exothermique. Il décroît donc quand la température augmente. Il faut faire attention aux résultats contradictoires avec cette loi.

➤ Effet de la solubilité

L'adsorption décroît quand la solubilité augmente. En effet, bien souvent quand la solubilité décroît, l'hydrophobicité croît.

➤ Effet de la taille de la molécule

Dans le cas de polymères, l'adsorption décroît quand la taille augmente. Cela est dû au fait que la taille des pores est trop faible.

➤ Effet de la stabilité de la molécule

La possibilité d'adsorber une molécule ionisable est la plus grande quand le pH est voisin du pKa...

II.1 INTRODUCTION

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments.

Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- AsO_3H_2 .

En 1941 pour la première fois, a été synthétisé l'arsenazo, qui est une molécule de complexe de bis-diazo formée de l'acide chromotrope et l'acide 3-o amino phenyle arsonique, de nom systématique: Acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6- disulphonique acide-2,7-bis [(azo-2)-phenylarsonique] [22].

Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective.

L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [23].

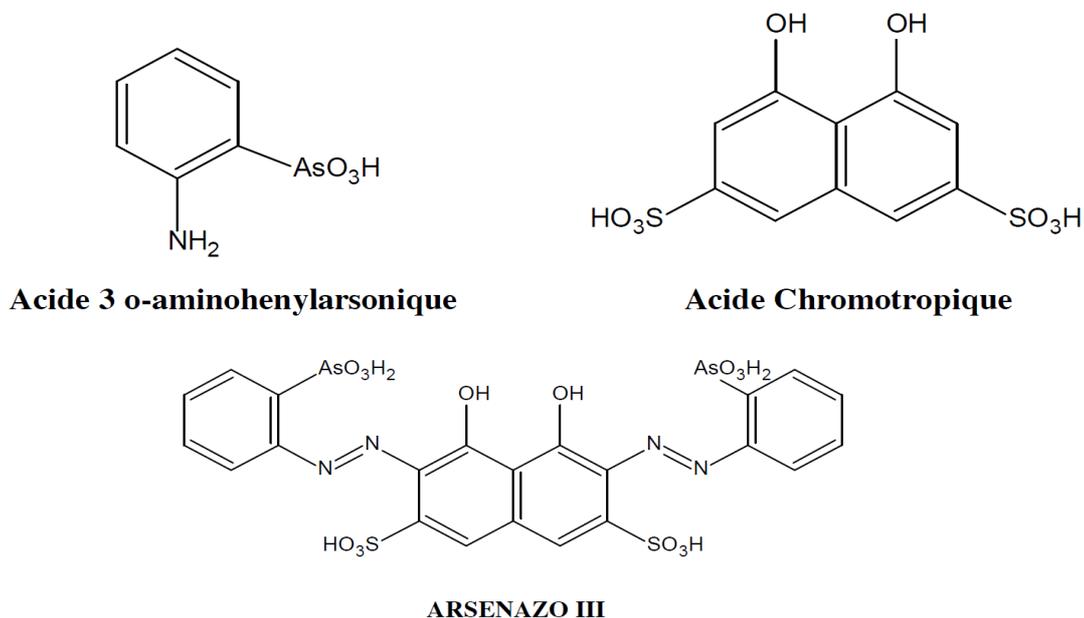


Figure 4 : Structure de l'Arsenazo(III)

II. 2 PROPRIETES DE L'ARSENAZO III

L'Arsenazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique.

Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute.

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 doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur d'une solution aqueuse d'Arsenazo III dépend du pH. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré [23].

II. 3 REACTIONS DE L'ARSENAZO III

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 5). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 $\mu\text{g/mL}$ de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 $\mu\text{g/mL}$ ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination des éléments de terres rares ; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum [23].

Tableau 2 : Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [24].

Élément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
<i>réactif a blanc</i>	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisie	
<i>Th</i>	HCl 0,01-10N	Vert	<i>Zr^I</i>
<i>U(IV)</i>	HCl 0,05-10N	Vert	<i>Th^I</i>
<i>Zr</i>	HCl 0.2-10N	Vert	<i>Th</i>
<i>UO₂²⁺</i>	pH= 1- 4	Vert	<i>Zr, terres rares, Ca²</i>
<i>Sc</i>	pH=1-4	Violet	<i>Th, Zr, U, Ca, Cu,</i>
<i>Y, La et lanthanides</i>	pH =3-4	Vert	<i>Th, Zr, U, Ca, Cu,</i>
<i>Bi</i>	pH =1,5-4,5	Violet-bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Pb</i>	pH 4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Fe(III)</i>	pH =1,5-3	Lilas -violet	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Cu</i>	pH =4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Ba</i>	pH =4,5-5	Violet-bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Ca</i>	pH =4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>

III.1 GENERALITE SUR LES TERRES RARES

L'intérêt pour les terres rares croît de manière importante au niveau mondial. Elles sont un élément essentiel pour un large éventail de produits et sont utilisées par un grand nombre d'industries, comme la haute technologie, l'énergie propre, ainsi que l'aérospatiale et la défense. 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.

Les lanthanides sont divisés selon leurs poids en lanthanides « légers » et « lourds ». Les terres rares lourdes ont des numéros atomiques plus élevés et sont donc légèrement plus denses que les terres rares légères. Elles se retrouvent dans une grande variété de minéraux, mais la bastnaésite et la monazite ont les concentrations les plus élevées.

La monazite tend à contenir des éléments de deux à trois fois plus lourds que la bastnaésite, mais elle a un contenu de thorium hautement radioactif. Les terres rares se retrouvent également dans d'autres types de dépôts comme les argiles alumineuses [25].

III. 2 LE DYSPROSIUM

Le Dysprosium est un métal des terres rares classé dans le groupe des terres rares lourdes (HREEs).

En 1886, celui qui découvrit le Gallium, Lecoq de Boisbaudran réussit un nouveau coup de génie, celui d'isoler l'oxyde de Dysprosium d'un échantillon d'oxyde d'Holmium, qu'on pensait jusqu'alors être une substance homogène.

Le nom provient du grec et signifie « difficilement accessible », ce qui le décrit parfaitement bien.

Ce métal lourd gris argenté est à la fois flexible et extensible. Il est très impur et de ce fait très réactif. En effet, il est oxydable à l'air libre ; au contact de l'eau, il se dissout dans une fine acidité. Sous sa forme oxyde, c'est une poudre beige-jaune. Il coûtait un peu plus de 10 Euros le kilogramme en 2003, contre plus de 320E en 2010 [26].



Figure 5 : Échantillons de Dysprosium

III. 3 PROPRIETES & APPLICATIONS DU DYSPROSIUM

Tout comme le Néodyme, le Dysprosium possède des propriétés fortement magnétiques.

Aussi le Dysprosium fait-il partie des composants d'aimants permanents, qui sont utilisés dans des générateurs pour la production d'électricité et dans les voitures électriques. Il sert d'agent de protection pour les réacteurs nucléaires et les lampes à économie d'énergie. En outre, il entre dans la production de matériels pour les lasers, le verre, les lampes halogènes et CD.

Dans l'Aéronautique, on ajoute du Dysprosium à des alliages de magnésium que l'on utilise dans l'aéronautique. Il augmente la dureté du matériau et facilite sa transformation [27].

III. 4 SITUATION & PERSPECTIVES

Le Dysprosium est une Terre rare lourde et la quantité actuelle exploitée du Dysprosium est de moins de 100 tonnes par an.

En raison de son rôle significatif, dû à sa résistance à la chaleur, pour les aimants permanents, le Dysprosium appartient aux terres rares les plus importantes.

En vertu de ces considérations, une forte augmentation de la demande en Dysprosium est à prévoir [27].

III. 5 CARACTERISTIQUES

Le Dysprosium est un bloc f, Groupe 3, Période 6. Le nombre d'électrons dans chacune des coquilles de Dysprosium est de 2, 8, 18, 28, 8 et 2, et sa configuration électronique est $[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$.

L'atome de dysprosium a un rayon atomique de 2,49Å. Dans sa forme élémentaire, 7429-91-6 CAS, le Dysprosium a un aspect blanc argenté.

Le Dysprosium se trouve dans divers minéraux, y compris bastnäsite, blomstrandine, euxénite, fergusonite, gadolinite, monazite, polycrase et xenotime. Il n'est pas trouvé dans la nature à l'état libre.

Le Dysprosium est disponible en métal et composés de pureté de 99% à 99,999% (ACS qualité à ultra haute pureté).

Le Dysprosium métal est utilisé dans des alliages magnétiques et avec le magnésium dans des alliages. En raison de la sensibilité élevée de magnétisation de Dysprosium, il est également utilisé dans une variété d'applications de stockage de données, tels que des disques compacts.

Le Dysprosium est modérément toxique, données de sécurité pour le dysprosium et de ses composés peuvent varier considérablement en fonction de la forme [27].

III. 6 EFFETS SUR LA SANTE

On trouve peu de Dysprosium dans la nature, car il est présent en petites quantités.

Le Dysprosium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. Le Dysprosium et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés [28].

III.7 IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

Le Dysprosium et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, et additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple). Le Dysprosium s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et, finalement, on va augmenter les concentrations en Dysprosium et en terre rare en général chez l'homme, les animaux et dans le sol.

Chez les animaux aquatiques, le dysprosium provoque des dommages au niveau des mémoires cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la production et sur le fonctionnement du système nerveux [28].

IV.1 INTRODUCTION

A l'état naturel, Le charbon est formé par fossilisation de végétaux, à l'abri de l'air, dans des bassins sédimentaires. Les charbons sont constitués de carbone, de matières volatiles (hydrogène, hydrocarbures) qui s'enflamment et d'impuretés minérales (schistes...) qui donnent, après combustion, les cendres. La teneur en carbone des charbons est d'autant plus grande qu'ils sont plus anciens. On distingue les charbons par leur teneur en carbone.

Classification d'après la teneur en carbone :

- ♦ La tourbe : de formation récente (quaternaire) : 50 à 68 % de C, 30 % de O₂, 6% de H₂, extraite des marais.
- ♦ Le lignite : formé au tertiaire : 55 à 75 % de C, 25 % d'O₂, 5 % de H₂.
- ♦ La houille : formée à l'ère primaire (carbonifère, 250 à 300 millions d'années) : 74 à 96 % C.

IV.2 PREPARATION DU CHARBON ACTIF

Le charbon actif peut être produit à partir de tout matériau, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe... La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important [29].

Le principe est de créer une structure rigide et poreuse : on calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une "activation" pour dégager un réseau de pores.

Deux étapes sont nécessaires lors de sa fabrication :

A/ La pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 600°C. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro éléments (oxygène, hydrogène et azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse (surface spécifique d'environ 10 m² /g). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation [30].

B/ L'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores.

L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique.

L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique [31].

➤ L'activation physique permet, grâce à l'action d'un oxydant (eau, oxygène, le dioxyde de carbone ...) à haute température (850-1100°C) de développer la structure microporeuse en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores.

➤ L'activation chimique est un procédé d'obtention du charbon actif. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou hydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores.

Le matériau subi une pyrolyse entre 400°C et 800°C puis, lavé et séché.

IV.3 STRUCTURE CHIMIQUE A LA SURFACE DU CHARBON ACTIF**IV.3.1 Microstructures du charbon actif**

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène.

L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure I-4).

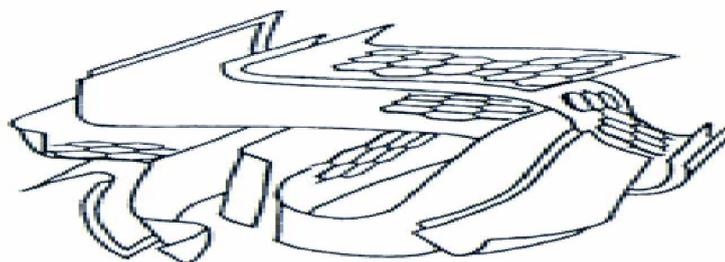


Figure 6 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [32]

IV.3.2 Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surfaces générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant.

Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution.

IV.4 PROPRIETES

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif :

A/ Le volume poreux et la taille des pores

La classification d'IUPAC définit trois types de porosité [34] :

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption, les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif: ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (tableau IV.1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau 3 : Répartition des pores d'un adsorbant [35]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume des pores (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropore	< 2	0.2 - 0.6	400 - 900
Mésopore	2-50	0.02 – 0.1	20 - 70
Macropore	>50	0.2 – 0.8	0.5 - 2

B/ La surface spécifique

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe [36].

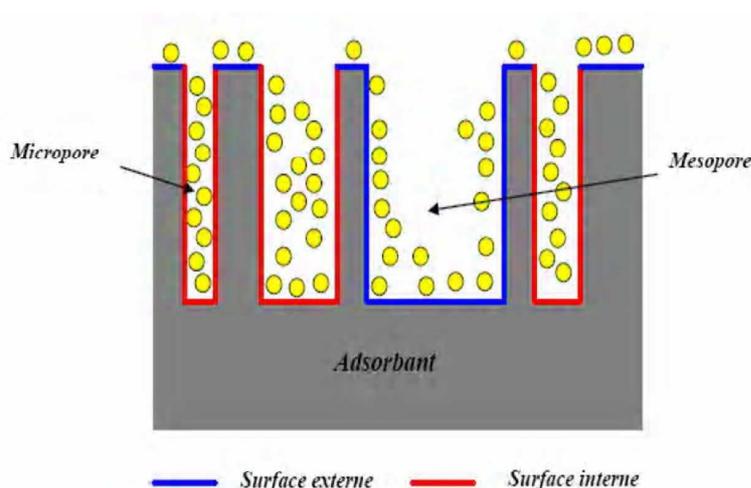


Figure 7 : Représentation schématique des surfaces interne et externe du charbon actif [37]

IV.5 INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU CHARBON ACTIF SUR L'ADSORPTION

Dans le cas des charbons actifs, l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface).

Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées.

Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses [38].

Caractéristiques

Le charbon actif possède deux caractères donnant lieu à deux types d'interactions :

1- Un caractère hydrophobe permettant la rétention des analytes par adsorption physique (forces de Van der Waals).

2- Un caractère ionique en raison des hétérogénéités de surface (groupements carbonyles, hydroxydes).

Cependant, la régénération reste leur inconvénient principal, l'élution des analytes retenus étant lente et incomplète.

IV.6 APPLICATIONS

Le charbon actif était fabriqué et utilisé dans des domaines variés. Nous pouvons citer la purification de l'air, la purification de l'eau, la séparation des gaz industriels, la décoloration et la catalyse [39]. De même, il est utilisé dans le traitement des gaz, des odeurs, des huiles alimentaires et dans la thérapeutique [40,41].

IV.7 LIMITES

Le charbon actif a une durée de vie limitée. Il perd rapidement son efficacité, et il ne sert plus à rien lorsqu'il est saturé. Son recyclage ou son processus de régénération coûte cher car il faut y apporter à nouveau de l'énergie. Le nouveau produit obtenu même s'il est encore actif a perdu une partie plus ou moins importante de son adsorption [49].

IV.8 LE FERROMAGNETISME/ LES METAUX FERROMAGNETIQUES

IV.8.1 Le magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un objet sur un autre, ou avec les charges électriques en mouvement. Un champ magnétique est produit chaque fois qu'une charge

électrique est en mouvement comme dans le cas d'un conducteur parcouru par un courant. Le champ magnétique est aussi créé par un aimant permanent. Dans ce cas, il n'existe pas de courant électrique, mais c'est plutôt le mouvement orbital et les spins des électrons qui en sont responsables. Le magnétisme possède quelques propriétés à savoir le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferrimagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme. Nous allons nous attarder sur le ferromagnétisme [50,51].

IV.8.2 Le ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est la propriété que possède certaines substances à s'aimanter et même très fortement lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique extérieur et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Certains corps solides présentent en absence de champ magnétique appliqué une aimantation spontanée : c'est le ferromagnétisme [52,53].

On distingue des matériaux ferromagnétiques doux. Dans ce cas, une forte aimantation est produite facilement avec un faible champ magnétique extérieur. Après cessation du champ extérieur, règne dans le matériau une aimantation rémanente forte. Mais l'application d'un faible champ externe contraire à l'aimantation ou une faible élévation de la température entraîne une perte facile de l'aimantation [54].

De même que pour des matériaux ferromagnétiques durs, il faut un fort champ extérieur pour produire une aimantation à la saturation, donnant ainsi une aimantation rémanente et permanente. Il faut pour désaimanter le matériau, appliquer un champ opposé fort ou une température très élevée [51].

IV.8.3 Les métaux ferromagnétiques

Le fer, le nickel, le cobalt sont les métaux ferromagnétiques existants dans la nature à température ambiante et voisins dans la table de classification périodique de Mendeleïev. Ces métaux perdent leurs propriétés ferromagnétiques aux températures de Curie suivantes entre 767 et 771°C pour le fer, entre 352 et 360°C pour le nickel [16] et 1115°C pour le cobalt [55,56].

IV.9 LES CHARBONS FERROMAGNETIQUES

IV.9.1 L'imprégnation des métaux dans la biomasse

L'imprégnation dans la biomasse a permis une bonne incrustation des cristaux de métaux dans le squelette de la biomasse. Ainsi, pour avoir les charbons

ferromagnétiques, l'on doit faire la pyrolyse du filtrat séché avec une montée progressive de la température de vitesse comprise entre 1°C/mn et 3°C/mn jusqu'à une température de consigne entre 600°C et 700°C. Cette température de consigne est maintenue pendant un temps entre 2,5 heures et 5 heures. Cependant, il est à noter que pendant cette pyrolyse, le phénomène d'activation commence et pour l'arrêter, il faudra faire un trempage à froid de la matière carbonée dans de l'eau, ceci permet aussi une bonne cristallisation, ensuite la laver, la filtrer et la sécher dans une étuve à une température de l'ordre 100°C [49].

Il est à noter que les paramètres thermiques peuvent changés selon le cas de pyrolyse utilisé. Ainsi, si la pyrolyse se déroulait en lit fixe, il serait avantageux de partir d'une température de 100°C, ensuite prévoir une remontée avec une vitesse entre 1°C/mn et 3°C/mn jusqu'à atteindre la température de consigne de 700°C avec le maintien au moins pendant 2 heures [49].

IV.10 TECHNIQUES DE SEPARATION DES FERROMAGNETIQUES EN SOLUTION

La séparation magnétique est le procédé de séparation des particules de propriétés magnétiques différentes due à des forces magnétiques et mécaniques engendrées par un séparateur. Son principe se base dans l'application d'une suffisante force magnétique pouvant dévier et retenir des particules dotées d'une grande aptitude à l'aimantation. Plusieurs types de séparateurs magnétiques existent et sont classés selon les paramètres suivants :

- ◆ Le générateur de champ magnétique, organe essentiel pour la création de la force utilisée pour la séparation peut être des aimants permanents, des électro aimants, des bobines en cuivre ou supraconductrices ;
- ◆ Le milieu de séparation pouvant être de l'air ou de l'eau ;
- ◆ Le mode de fonctionnement pouvant être l'extraction ou la déviation ;
- ◆ L'intensité du champ et du gradient d'énergie magnétique à appliquer ;
- ◆ La granulométrie et la susceptibilité des matériaux à traiter [50].

Protocole Expérimental

Protocole Expérimental

I. INTRODUCTION

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées. On s'est intéressé à l'extraction du dysprosium à partir d'une solution aqueuse de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par le CAF. La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide-solide. Le dysprosium(III), en phase aqueuse est analysé par UV/visible.

Ce travail étudie différents paramètres susceptibles d'influer sur l'extraction, qui sont :

- Effet du temps d'agitation,
- Effet de la concentration initiale du Dysprosium,
- Effet de la masse de l'extractant,
- Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- Effet d'un ajout de sel en phase aqueuse,
- Effet de la température,
- Elution.

II. REACTIFS CHIMIQUES UTILISES

Les réactifs utilisés durant ce travail sont le Nitrate de Dysprosium $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 456,5 \text{ g. mol}^{-1}$), Arsenazo (III), Tampon pH = 4, thiosulfate de sodium, nitrate de sodium, l'éthanol, l'acide nitrique, l'Hydroxyde de sodium et le charbon actif. Le tout fourni par Sigma Aldrich.

III. APPAREILS ET INSTRUMENTS UTILISÉS

Ce sont :

- Micropipettes de volumes variables 5 - 50, 20 - 200 et 100 - 1000 μl (Accumax),
- Balance analytique électronique (KERN),
- pH-mètre avec une électrode en verre combinée de type (Adwa),
- Spectrophotomètre UV-Visible de marque (SPECORD 210 PLUS),
- Agitateur vortex, (IKA),
- Banc vibrant multiposte (Haier),
- Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température,

IV. MÉTHODE D'ANALYSE

La quantification de Dysprosium (III) présent dans les échantillons à analyser a été faite par spectrophotométrie UV- Visible en utilisant l'ArsenazoIII comme agent complexant.

IV.1 Analyse de Dysprosium

Le suivi de la concentration de Dy (III) avant et après extraction a été réalisée par la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arzenazo III comme agent complexant et une solution tampon (pH = 4) suivant la méthode de dosage suivante :

Dans un tube à essai, on introduit,

- à l'aide d'une pipette, 2 mL de Tampon (pH = 4),
- à l'aide d'une micropipette (20 – 200) μL , 100 μL de la solution d'ArzenazoIII,
- à l'aide d'une micropipette (20–200) μL , on ajoute 100 μL de solution de Dy³⁺ à analyser, et on mesure l'absorbance de la solution obtenue à $\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ nm}$,

Comme solution de référence, on a utilisé une solution contenant 2 mL de tampon, 100 μL de la solution d'Arzenazo III et 100 μL d'eau distillée.

V. PRÉPARATION DES SOLUTIONS

V.1 Préparation de la solution d'ArzenazoIII ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Pour préparer 100 mL d'Arzenazo III ($M = 776,36 \text{ g. mol}^{-1}$) à 10^{-3} M , une masse de 0,08 g est introduite dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète avec de l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

V.2. Préparation de la solution mère de Dy³⁺ ($2,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)

Dans une fiole jaugée de 1000 mL, on ajoute une masse de 12,782 g de Dy(NO₃)₃.6H₂O ($M = 456,5 \text{ g.mol}^{-1}$), puis on complète jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée.

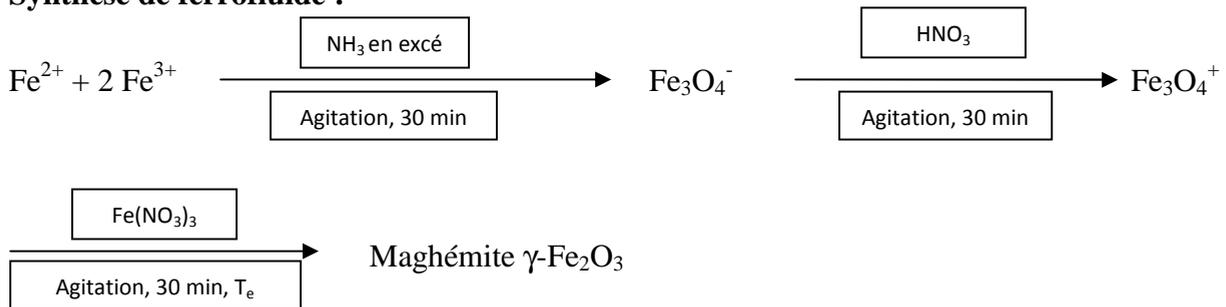
Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

VI. IMPRÉGNATION DES PARTICULES MAGNÉTIQUES

L'imprégnation est une technique qui consiste à faire pénétrer les particules d'une substance dans un autre corps, se fait soit sous pression atmosphérique, soit sous vide.

VI.1 Etude de préparation du charbon actif ferromagnétique

Synthèse de ferrofluide :



Le Ferrofluide, nous sert de précurseur pour la préparation de nanoparticules fonctionnalisées.

Le protocole consiste à ajouter la quantité adéquate de charbon actif au ferrofluide. Après lavage, les nanoparticules sont dispersées dans l'eau et on obtient un ferrofluide stable appelé ferrofluide carboné.

VII. EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

VII.1 Procédé d'extraction

L'extraction de Dysprosium est réalisée dans des Erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire est mis en contact avec une masse de l'extractant (charbon actif ferromagnétique), pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, sous des conditions fixées de pH initial et concentration initiale en métal. A la fin de l'extraction, les deux phases liquide et solide sont séparées par un aimant permanent, et la teneur en métal est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

VII.2 Etalonnage

Le dosage de Dysprosium, avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-Arsénazo(III), qui est de 655 nm. Pour cela, on met dans des tubes à essais 2 mL de la solution tampon à pH=4, 100 µL de la solution de d'Arsénazo(III), et 100µL de la solution Dysprosium à différentes concentrations. Pour la référence, on introduit dans un tube à essais 2 mL de tampon (pH= 4),

100 μ L de la solution d'Arsénazo(III) et on met en remplaçant la solution de dysprosium par de l'eau distillée.

VIII. ETUDE PARAMETRIQUE

VIII.1 Effet du temps d'agitation

L'étude cinétique permet la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre. L'étude est faite sur le charbon actif ferromagnétique. Pour cela, on prend des Erlenmeyers de 10mL dans lesquels on introduit une masse de 0,006 g de l'extractant, puis on ajoute 4 mL d'une solution de dysprosium. On met les Erlenmeyers sous agitation sur un banc vibrant multipostes pendant une durée de temps déterminée, allant de 5 à 180 minutes. A la fin du temps fixé on sépare les deux phases par l'aimant et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

VIII.2 Effet de la concentration initiale de Dysprosium

Diverses concentrations des solutions de Dy (III) ont été préparées dans des Erlenmeyers et mélangées chacune avec le charbon actif de même masse et mises sous agitation pendant le temps d'équilibre obtenu de 60 mn. Après le temps écoulé, on sépare les deux phases. Des prélèvements de 100 μ L de la phase aqueuse sont effectués pour analyse sur UV-Visible.

VIII.3 Effet de la masse de l'extractant

A des masses de charbon actif ferromagnétique (0,0008 ; 0,0021 ; 0,0046 ; 0,0062 ; 0,0084 ; 0,0104 et 0,02 g) introduites dans des Erlenmeyers de 10 mL, on ajoute un volume de la solution aqueuse de dysprosium 10^{-3} M ; le tout est mis sous agitation sur un banc vibrant multipostes durant 60 minutes. Après que le temps soit écoulé, on sépare les deux phases par aimantation puis on analyse la phase aqueuse par l'UV/Visible.

VIII.4 Effet du pH initial

L'extraction est réalisée à partir de plusieurs solutions de métal de même concentration, 10^{-3} mol.L⁻¹, mais à des pH initiaux différents. L'ajustement du pH est effectué par ajout d'une solution d'acide nitrique. On prend des Erlenmeyers dans lesquels on introduit une masse de 0,006 g de charbon actif magnétique et on y ajoute 4 mL de solutions de dysprosium dont le pH initial a été ajusté. Les deux phases sont mises sous agitation sur un

banc vibrant multipostes durant 60 minutes. Les deux phases sont séparées par aimantation et des prélèvements de 100 µL ont été faits pour l'analyse avec UV-Visible.

VIII.5 Effet de la force ionique

Pour chaque Erlenmeyer contenant une masse de 0,006 g de charbon actif magnétique, on ajoute des quantités différentes de sel (acétate de sodium ou thiosulfate de sodium) et de même volume de la solution de Dysprosium de concentration 10^{-3} M. Chaque mélange est soumis à une agitation sur un banc vibrant multipostes pendant 60 minutes. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées et un prélèvement de 100 µL de la phase aqueuse est effectué pour l'analyse.

VIII. 6 Effet de la température

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire précédant est suivi. On met une masse de charbon actif magnétique de 0,006g et 4 mL de la solution de Dysprosium de concentration 10^{-3} mol.L⁻¹, dans les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures, en utilisant une plaque agitatrice chauffante multiposte avec régulateur de température. Les températures prises sont de 23, 30, 40 et 50°C. Le mélange est mis sous agitation pendant 60 minutes. Après la séparation des deux phases, une analyse de la phase aqueuse est effectuée sur UV-Visible.

IX. ETUDE D'ELUTION

IX.1 Saturation de CAF

Dans un Erlenmeyer, on introduit une masse de 2,985 g de CAF et on ajoute un volume de 50 mL de la solution de dysprosium de concentration 10^{-3} M. On met sous agitation pendant 80 mn, ensuite on sépare les deux phases. La phase solide (CAF) est séchée par un papier absorbant.

IX.2 Effet de la nature de l'éluant

Dans des Erlenmeyers de 10 mL on introduit 0,01 g de CAF saturé et séché et on ajoute 4mL de différents éluants: HCl, HNO₃, CH₃COOH et H₂SO₄, à une concentration de 0,5M. Les mélanges sont mis sous agitation (250 tpm) durant 3h. Après, les deux phases sont séparées et des prélèvements ont été faits pour l'analyse par UV-Visible.

IX.3 Effet de la concentration de l'éluant

L'étude sur le CAF saturé est effectuée en prenant des Erlenmeyers (10mL) dans lesquels on introduit une masse de 0,01 g de CAF saturé. On ajoute 4 mL de CH_3COOH à différents concentrations : de 0,1M à 1M. On met les Erlenmeyers sous agitation sur un banc vibrant pendant 3h, on sépare les deux phases par un aimant permanent et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

IX.4 Effet de temps d'éluion

L'étude cinétique permet la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre. L'étude est faite sur le charbon actif ferromagnétique saturé. Pour cela, on prend des Erlenmeyers de 10mL dans lesquels on introduit une masse de 0,01 g de CAF saturé, puis on ajoute 4 mL de l'éluant CH_3COOH de concentration 0,5 M. On met les Erlenmeyers sous agitation sur un banc vibrant multipostes pendant une durée de temps déterminée, allant de 5 à 180 minutes. A la fin du temps fixé on sépare les deux phases par l'aimant et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

Résultats & Discussion

Résultats & Discussion

INTRODUCTION

Notre travail porte sur l'extraction de Dy(III) à partir de solution diluée, la concentration de la solution à traiter est de 10^{-3} M. L'extraction est réalisée par la mise en contact de 0,01g de charbon actif ferromagnétique et de 4 mL de solution $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pour doser le Dy(III) on a choisi la technique spectrophotométrique UV/visible.

I. COURBE D'ETALONNAGE

La réaction de l'Arzénazo (III) avec Dy(III) est très rapide pour former un complexe de couleur violette, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ nm}$). Quatre concentrations de Dy(III), variantes de $100 \cdot 10^{-5}$ M à $5 \cdot 10^{-5}$ M, ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ 2 mL de solution tampon à pH=4.0
- ✓ 100 μL d'Az(III) 10^{-3} M.
- ✓ 100 μL de Dy(III) à différentes concentrations.
- ✓ Référence : 2 mL de solution tampon à pH=4.0, 100 μL d'Az(III) 10^{-3} M et 100 μL d' H_2O
- ✓ $\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ nm}$.

Les résultats sont donnés dans la **Figure 8**

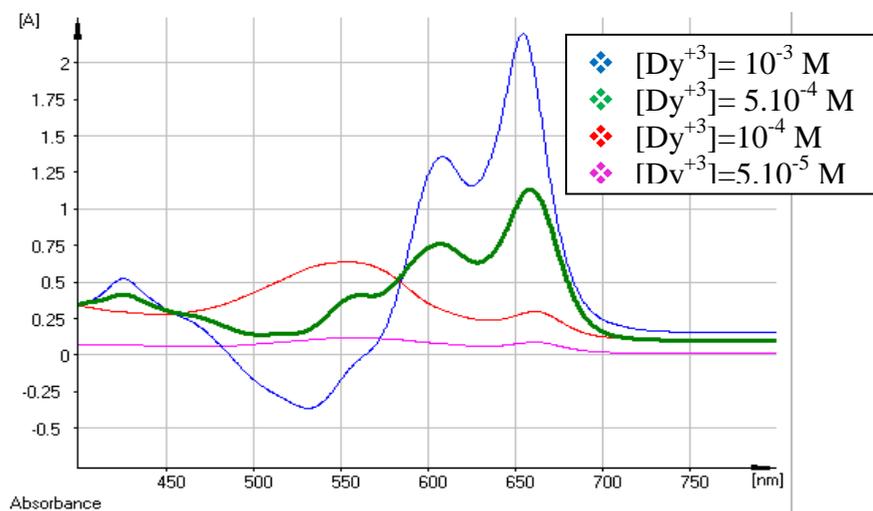


Figure 8 : Evolution de l'absorbance de solutions de Dysprosium à différentes concentrations.

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 9**, représentant l'absorbance d'une solution de dysprosium en fonction de sa concentration.

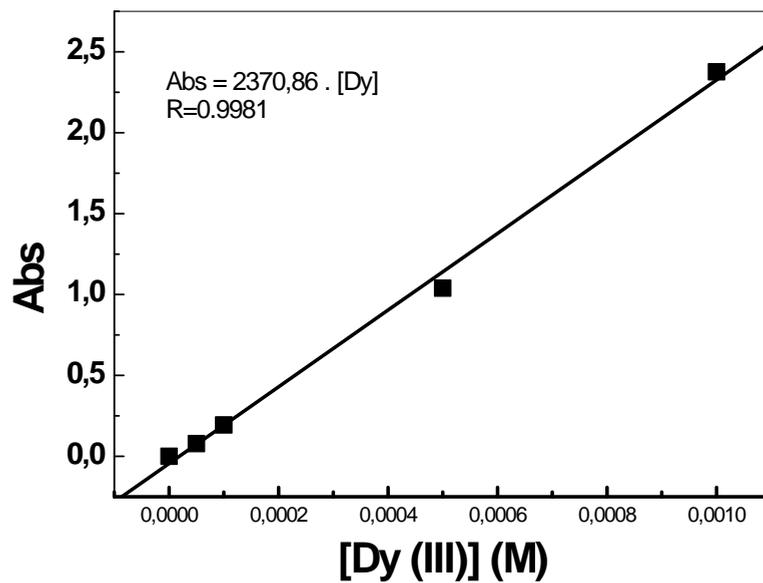


Figure 9 : Absorbance des solutions en fonction des concentrations de Dy⁺³

Dans cet intervalle de concentration, la droite qui donne l'absorbance en fonction de la concentration permet d'appliquer la loi de Beer Lambert « $A = \epsilon \cdot L \cdot C$ ».

L'équation de la courbe est de la forme :

$$\text{Absorbance (\%)} = 2370,86 [\text{Dy}^{+3}] \quad \text{avec } R = 0,9981 \quad (14)$$

La loi de Beer – Lambert est donc vérifiée.

L'expression qui donne la concentration en Dy(III) pour n'importe laquelle des concentrations situées dans l'intervalle [0 M - 10⁻³ M] est :

$$[\text{Dy}^{3+}] = \text{Abs} / 2370,86 \text{ en mol/L} \quad (15)$$

II. ETUDE DE L'EXTRACTION DE DYSPROSIUM(III)

A. ETUDE CINETIQUE

A.1 Introduction

L'extraction du Dy(III), à partir d'une solution $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est réalisée sous une agitation de 250 tpm, de 0,006 g de CAF et de 4 mL de solution de dysprosium à une concentration déterminée dans des Erlenmeyers de 10 mL.

A.2 Détermination du temps d'équilibre

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. C'est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Dy(III) en phase aqueuse et l'extractant en phase solide. Plusieurs mélanges CAF – solution de Dy(III) sont soumis à une agitation de 250 tpm pendant des temps allant de 5 jusqu'à 120 (mn) et pour une concentration de 10^{-3} M et de $5 \cdot 10^{-4}$ M de dysprosium. Après la séparation des deux phases par aimantation, la quantité de Dy(III) restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrique UV-Visible. Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est tracée (Figure 7).

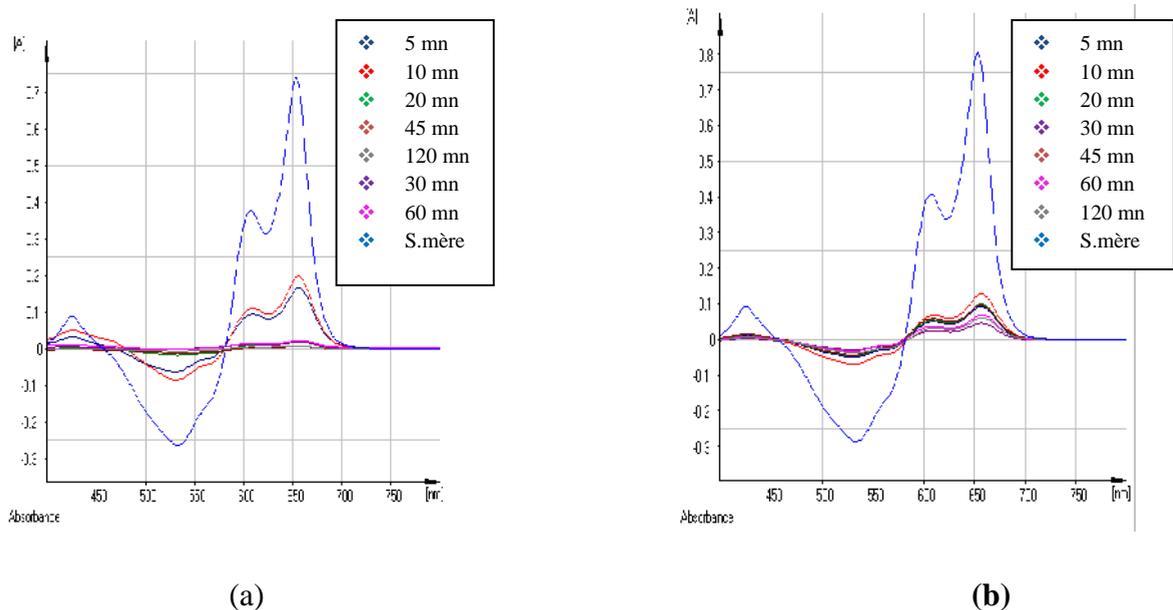


Figure 10 : Evolution de l'absorbance des solutions de dysprosium à $5 \cdot 10^{-4}$ M (a) et à 10^{-3} M (b), à différents temps d'agitation.

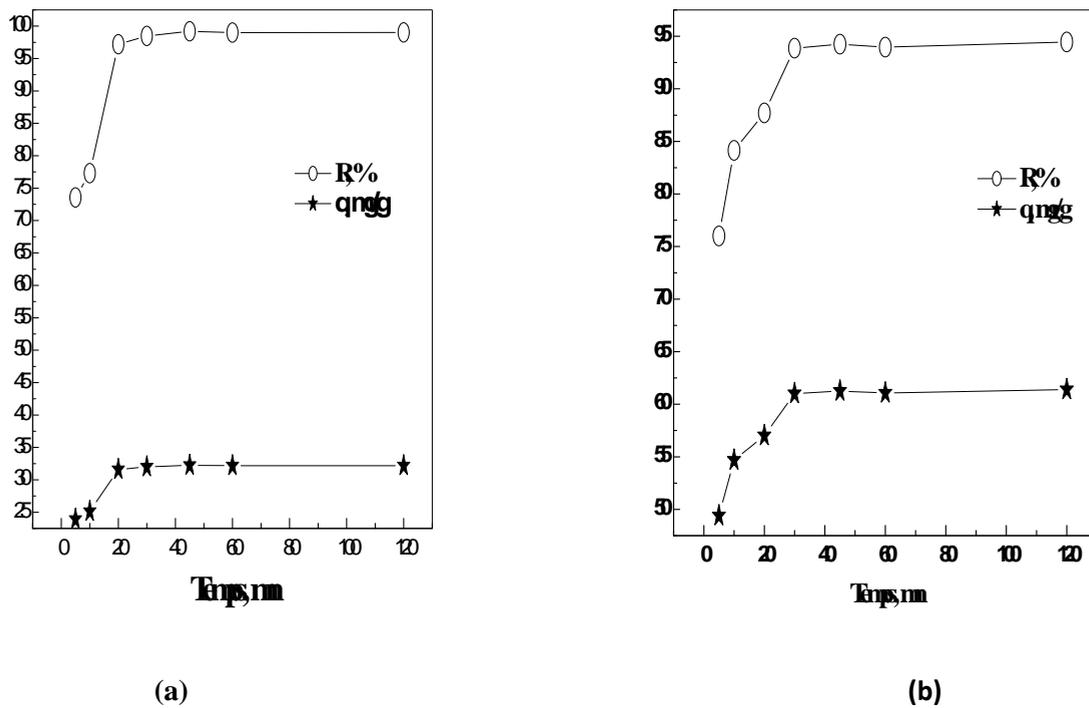


Figure 11 : Evolution du rendement d'extraction et la capacité d'adsorption de Dysprosium à $5 \cdot 10^{-4}$ M (a) et à 10^{-3} M (b) par le CAF en fonction du temps.
 $V = 4\text{mL}$; $m = 0,01$ g; $\omega = 250$ tpm; $\text{pH initial} = 7,0$; $T = 21 \pm 1$ °C.

Au vu des deux graphes obtenus, le temps d'équilibre est de 30 minutes. Pour la suite de notre étude, ce temps sera le temps retenu. Pour les deux concentrations utilisées, on ne remarque pas d'influence sur le temps d'équilibre.

A.3 ORDRE DE LA VITESSE

A.3.1 Modèle du pseudo premier ordre

Ce modèle est défini par l'équation mathématique linéaire suivante :

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

Où,

q_e : la quantité de Dy(III) adsorbée sur le CAF à l'équilibre.

q_t : la quantité de Dy(III) adsorbée sur le CAF à l'instant t.

K : la constante de vitesse de sorption.

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 11** ci-dessous :

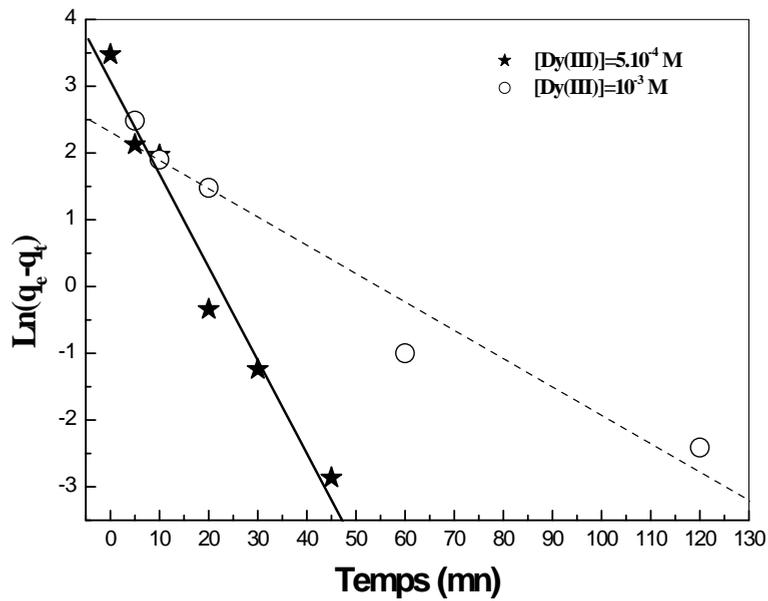


Figure 12: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Dy(III) par le CAF
 $V = 4 \text{ mL}$; $\text{pH} = 7.0$; $m = 0.01 \text{ g}$; $\omega = 250 \text{ rpm}$; $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

D'après la figure obtenue on peut tirer les résultats donnés dans le tableau 4.

Tableau 4: Paramètres de l'équation de pseudo premier ordre

$[\text{Dy}^{3+}]$	10^{-3} M	5.10^{-4} M
K (min^{-1})	0,043	0,139
q_e, (mg/g)	10,13	21,71
Coefficients de régressions (R)	0,974	0,985

Pour deux concentrations différentes, les constantes de vitesse sont dans un rapport de trois.
 Les coefficients de régressions sont proches à $\pm 0,011$.

A.3.2 Modèle du pseudo seconde ordre

Ce modèle est défini par la relation mathématique suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 k} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (16)$$

Où q_e et q_t sont les quantités de Dy(III) adsorbées sur le CAF à l'instant t et à l'équilibre, k est la constante de vitesse, t est le temps.

Les résultats sont résumés dans la figure ci-dessous :

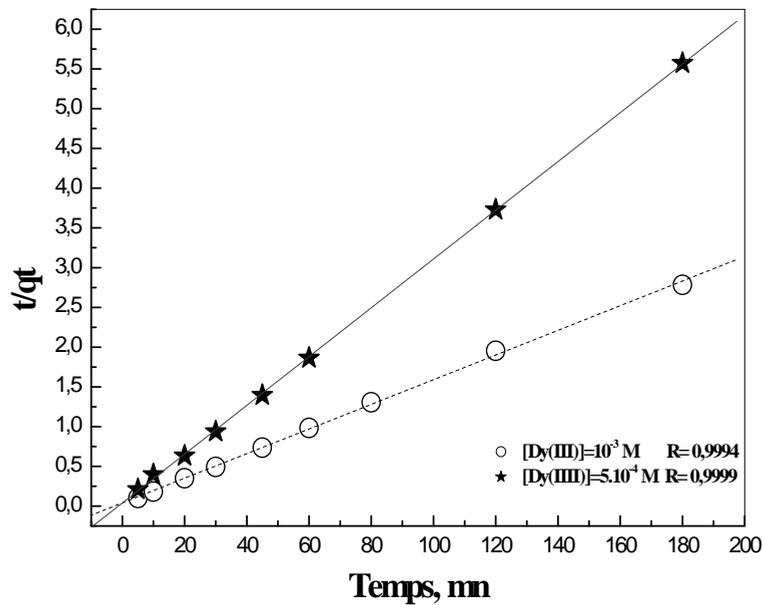


Figure 13: Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction de Dy(III) par le CAF

$V = 4 \text{ mL}$; $\text{pH} = 7.0$; $m = 0.01 \text{ g}$; $\omega = 250 \text{ tpm}$; $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

D'après la figure obtenue, on peut tirer les résultats donnés dans le tableau 5.

Tableau 5: Paramètres de l'équation de pseudo second ordre

[Dy ³⁺]	10 ⁻³ M	5.10 ⁻⁴ M
K (min⁻¹)	0,0057	0,023
q_e (mg/g)	66,66	33,33
Coefficients de régressions (R)	0,9994	0,9999

Au vu de la **Figure 13** , on remarque que pour les deux concentrations de dysprosium, le modèle du pseudo second ordre est plus adéquat pour décrire le mécanisme de l'extraction de Dy³⁺ par le CAF. Une augmentation de la concentration par un facteur de deux, permet de doubler la capacité d'adsorption.

A.4. MODELE DE DIFFUSION

Le charbon actif ferromagnétique est un sorbant poreux et la sorption dépend de la vitesse de diffusion du soluté sur l'adsorbant. La vitesse du processus de diffusion de l'adsorbat se fait suivant trois étapes distinctes:

- 1) Transfert de soluté 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 par l'intermédiaire d'une diffusion à travers les particules,
 - 3) Interaction de l'adsorbat avec les sites actifs de l'intérieur de l'adsorbant (réaction chimique).
- Si la diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation suivante est vérifiée:

$$-\ln(1-F) = k.t \quad (17)$$

k est la constant de vitesse, t est le temps et F unidimensionnel, calculé par la relation suivante :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (18)$$

L'application de cette relation, pour les deux concentrations de Dy(III), donne les résultats qui sont résumés dans la **Figure 13**:

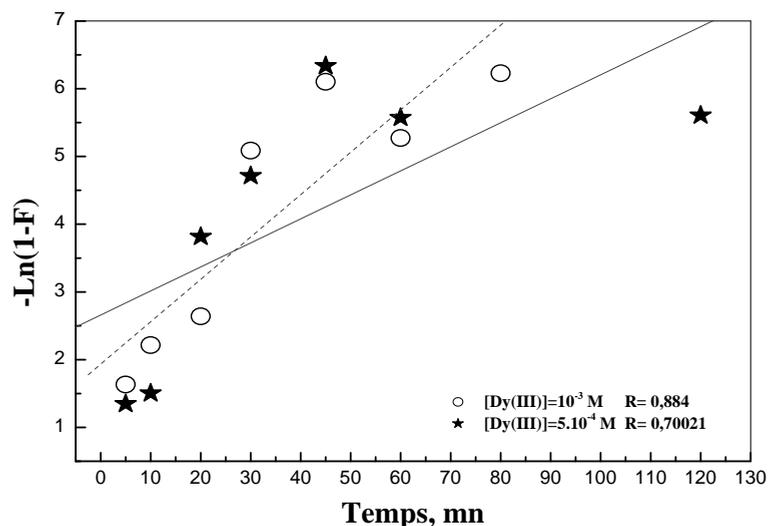


Figure14 : $\{-\ln(1-F)\}$ en fonction du temps.
 $V= 4 \text{ mL}$; $\text{pH}= 7,0$; $m=0,01 \text{ g}$; $\omega = 250 \text{ tpm}$; $T=21\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau 6: Paramètres cinétiques, coefficients de régression de l'adsorption de Dy(III) sur le CAF.

Paramètres	Dy(III)	
	10^{-3} M	5.10^{-4} M
k (min ⁻¹)	0,062	0,035
Coefficients de régressions	0,884	0,700

- Si la diffusion à travers les pores de CAF contrôle la vitesse d'adsorption, la relation suivante est utilisée:

$$-\ln(1-F^2) = kt \quad (19)$$

t c'est le temps et k est la constant de vitesse.

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure ci-dessous :

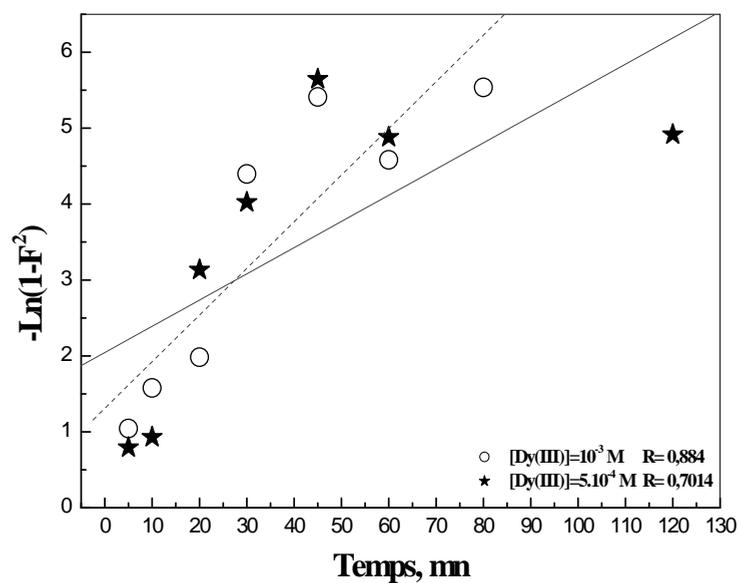


Figure 15: $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps.
 $V = 4$ mL ; $pH = 7,0$; $m = 0,01$ g ; $\omega = 250$ tpm ; $T = 21 \pm 1$ °C.

Tableau 7 : Paramètres cinétique, coefficients de régression de l'adsorption de Dy(III) sur le CAF.

Paramètres	Dy(III)	
	10^{-3} M	5.10^{-4} M
k (min ⁻¹)	0,061	0,034
Coefficients de régressions	0,884	0,7014

- Si la réaction chimique entre l'adsorbat et les groupements fonctionnels de CAF contrôle le processus, la relation suivante est utilisée :

$$3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F = k \cdot t \quad (20)$$

L'application de la relation précédente, pour deux concentrations différentes de Dy(III) donne les résultats qui sont résumés dans la Figure 14 :

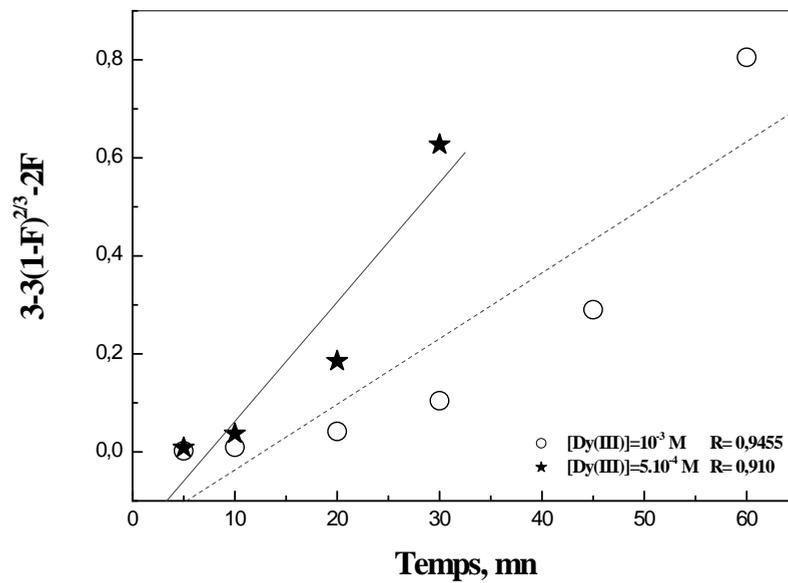


Figure 16: Evolution de $\{3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps.
 $V=4 \text{ mL}$; $\text{pH}=7,0$; $m=0,01 \text{ g}$; $\omega = 250 \text{ tpm}$; $T=21^\circ\text{C}$.

Tableau 8 : Paramètres cinétiques, coefficients de régression de l'adsorption de Dy(III) sur le CAF.

Paramètres	Dy(III)	
	10^{-3} M	5.10^{-4} M
$k(\text{ min}^{-1})$	0,013	0,024
Coefficients de régressions	0,9455	0,910

D'après les résultats obtenus, sur les coefficients de régressions on remarque que la vitesse d'adsorption est contrôlée essentiellement par la réaction chimique.

B. ETUDE PARAMETRIQUE

B. I. Effet de la concentration initiale en Dy(III)

L'effet de la concentration initiale en Dy(III) a été étudié en variant les concentrations initiales de Dy(III) entre 10^{-5} et 10^{-3} mol/L et en utilisant une masse de 0,006g de charbon ferromagnétique. La vitesse d'agitation est gardée constante à 250 tpm, ainsi que le temps d'agitation de 30 min. Le volume de la solution de Dy(III) est pris égal à 4mL. Les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure 17**.

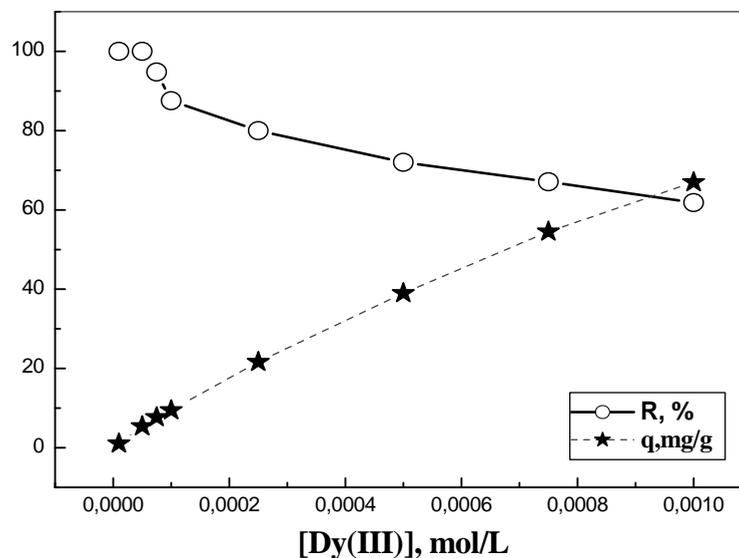


Figure 17 : Effet de la concentration initiale de Dy(III) sur le rendement d'extraction.
 $M_{CAF} = 0,006$ g ; $V = 4$ mL ; $t = 30$ min ; $\omega = 250$ tpm ; $T = 21 \pm 1$ °C

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'extraction atteint son maximum à des concentrations très faibles en Dy(III), mais lorsque la concentration augmente le rendement diminue. Cette chute est due à la saturation du CAF ; toutefois on remarque que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Dy(III), où elle atteint sa valeur de 67 mg/g pour une concentration initiale en dysprosium égale à 10^{-3} mol/L.

V.M. Biju et Col. Ont trouvé que l'enrichissement sélectif de dysprosium (III) après 10 min d'agitation donne une capacité de rétention égale à 40,15 mg / g de Polymère Imprégné par le complexe dysprosium(III) -5,7-dichloroquinoline-8-ol-4-vinyl pyridine ternary [51].

B.I.2 Isothermes d'adsorption

B.I.2.1 Isotherme de Langmuir

L'équation de l'isotherme de langmuir est donnée par la relation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \tag{20}$$

La capacité d'adsorption maximale q_m de Dy(III) et la constante de Langmuir K_L sont déterminées graphiquement à l'aide de la Figure 18.

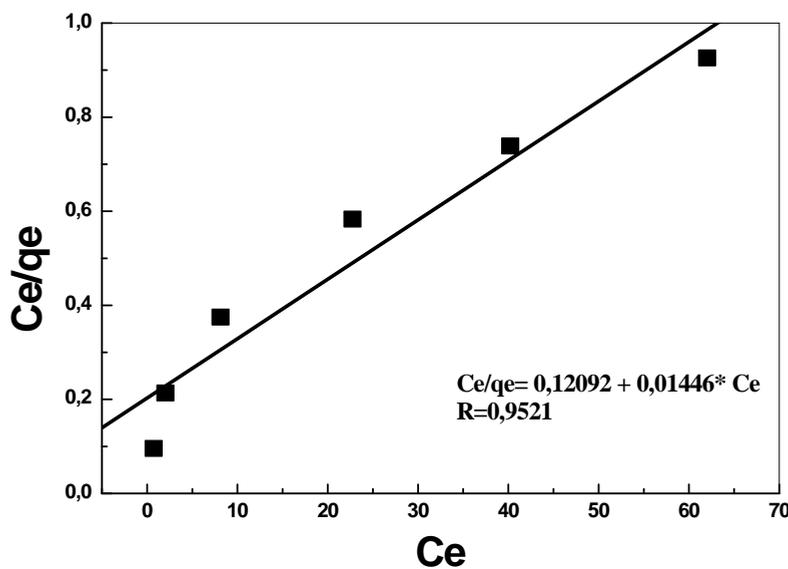


Figure 18 : Courbe de l'expression linéaire de Langmuir
 $M_{CAF} = 0,006$ g ; $V = 4$ mL ; $t = 30$ min ; $\omega = 250$ tpm ; $T = 21 \pm 1$ °C

Le coefficient de régression pour la droite de l'expression linéaire de l'équation de Langmuir est de 0,9521. La valeur de q_m et K_L sont respectivement 69,15 mg/g et 0,12 L/mol. On remarque que la quantité maximale adsorbée trouvée avec le modèle de Langmuir est presque égale à celle trouvée expérimentalement (66,7 mg/g).

B.I.2.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante:

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + n \text{Ln}C_e \quad (21)$$

On va appliquer cette équation aux résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de concentration sur la quantité de Dy(III) adsorbée par gramme de CAF. Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure suivante :

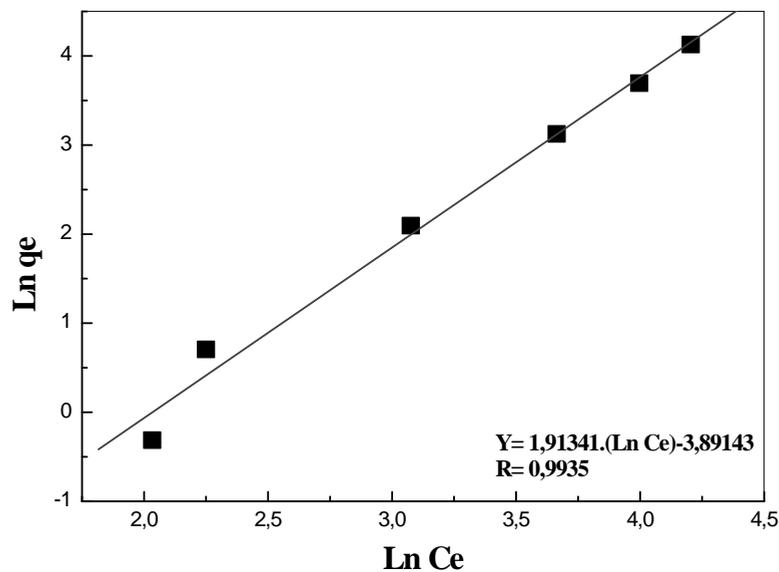


Figure 19 : Courbe de l'expression linéaire de Freundlich
 $M_{CAF} = 0,006 \text{ g}$; $V = 4 \text{ mL}$; $t = 30 \text{ min}$; $\omega = 250 \text{ tpm}$; $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Les constantes K_F et n sont déterminés graphiquement à partir de la courbe de l'expression linéaire de Freundlich, et sont respectivement 49 mg/g et $1,91$.

Le coefficient de régression pour la droite de l'expression linéaire de l'équation de Freundlich R est de $0,9935$. Les différents paramètres des deux isothermes sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich.

	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$K_L (\text{L/mol})$	$K_F (\text{mg/g})$	N	R
Isotherme de Langmuir	69,15	0,12	-	-	0,9521
Isotherme de Freundlich	-	-	49	1,91~2	0,9935

La comparaison entre les deux coefficients de régression, montre que l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption de Dy(III) sur le CAF. Donc on peut conclure qu'on a une adsorption multicouche sur la surface de CAF et qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées et les valeurs de K_f et n confirment cette conclusion.

B.II. Effet du pH

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Dy(III) a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 1,55 et 9,44 et en gardant tous les autres paramètres constants.

Les résultats obtenus sont résumés dans **la Figure 19**.

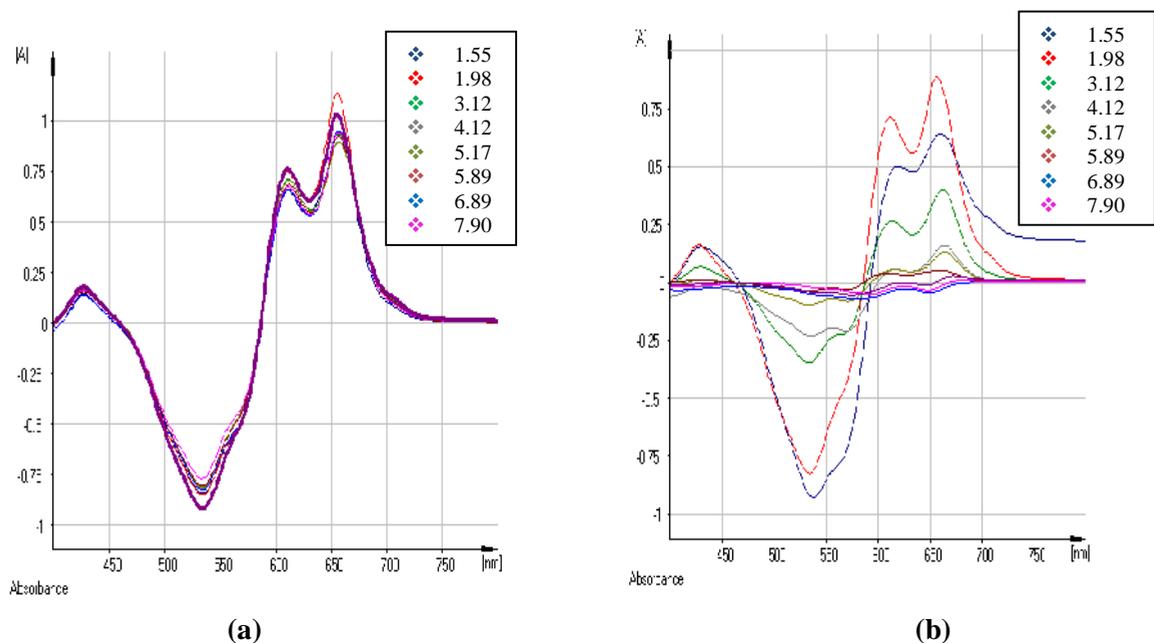


Figure 20 : Evolution de l'absorbance des solutions de dysprosium, avant (a) et après extraction (b), à différents pH.

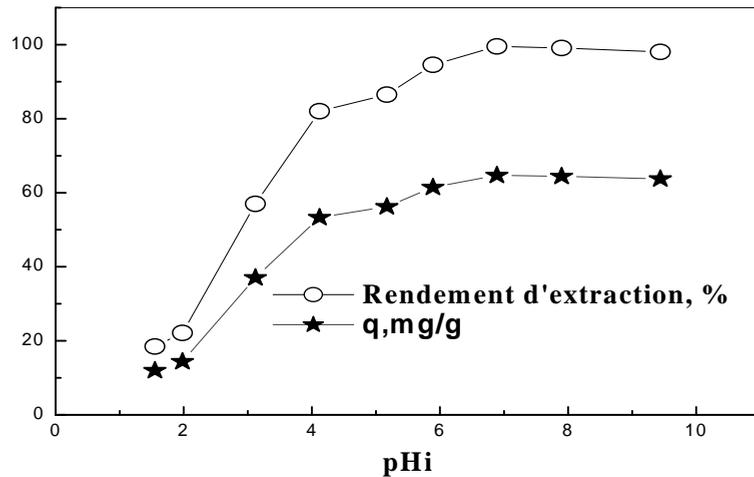


Figure 21 : Effet du pH initial sur le rendement d'extraction et sur la capacité d'adsorption de dysprosium par le CAF

$M_{CAF}=0,01$ g ; $V=4$ mL ; $[Dy^{3+}]=10^{-3}$ M ; $\omega = 250$ tpm; $t=30$ mn; $T=21\pm 1$ °C

L'adsorption atteint un maximum à $pHi= 6,89$; puis elle diminue à $pHi= 7,9$. Cela est dû à la coexistence de deux phénomènes : la précipitation et l'adsorption.

Des études préliminaires, Ching Woo et col. ont montré que l'extraction de dysprosium par Thenoyltrifluoroacétone et l'acétylacétone a été améliorée à $pHi= 2,97$ et $pHi= 2,73$ respectivement [52].

L'extraction de Dy(III) par le PAN est limitée dans l'intervalle de pHi (6 - 6,8) [53, 54].

B.III. Effet de masse de CAF

L'effet de la masse de l'extractant a été étudié en variant la masse de CAF et en gardant les autres paramètres constants.

Les résultats de rendement sont présentés dans la figure 21.

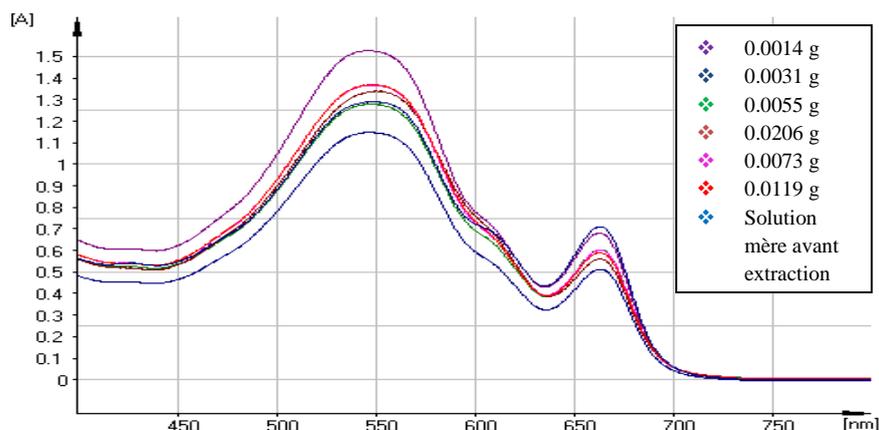


Figure 22: Evolution de l'absorbance des solutions de Dysprosium, en variant la masse de CAF

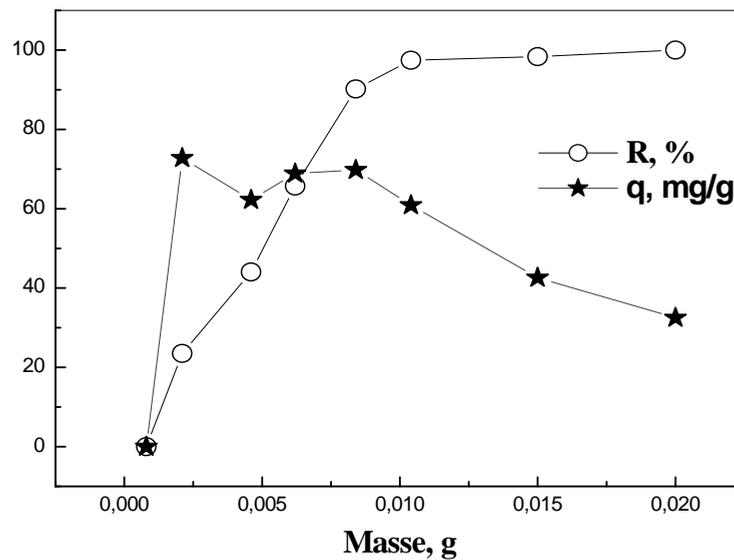


Figure 23 : Effet de masse de CAF sur le rendement d'extraction et la capacité d'adsorption, $[Dy^{3+}] = 10^{-3} M$; $pH_i = 7,0$; $t = 30 \text{ min}$; $\omega = 250 \text{ rpm}$; $T = 21 \pm 1 \text{ } ^\circ C$

Le rendement d'extraction de Dy(III) augmente avec l'accroissement de la masse, cela est dû à l'augmentation des sites actifs d'adsorption pour complexer l'ion de Dy^{3+} .

Mais pour la capacité d'adsorption, on remarque une augmentation qui atteint un maximum de 72,78 mg/g pour $m = 0,0021 \text{ g}$ de CAF ; puis elle diminue à $m = 0,0046 \text{ g}$. Ceci explique que la capacité d'adsorption dépend de la masse de l'adsorbant.

B.IV. Effet de la force ionique de la phase aqueuse

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de Dysprosium a été réalisée en variant la concentration de sel ajouté.

- **Avec l'Acétate de sodium**

Les résultats obtenus sont représentés dans la **figure 24**

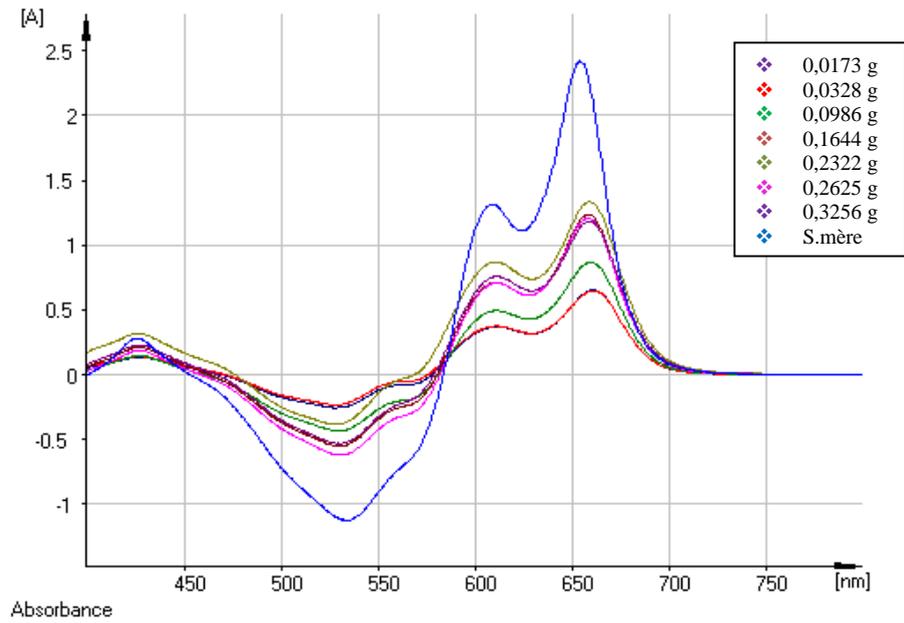


Figure 24 : Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en variant la masse de sel $[\text{CH}_3\text{COONa}]$

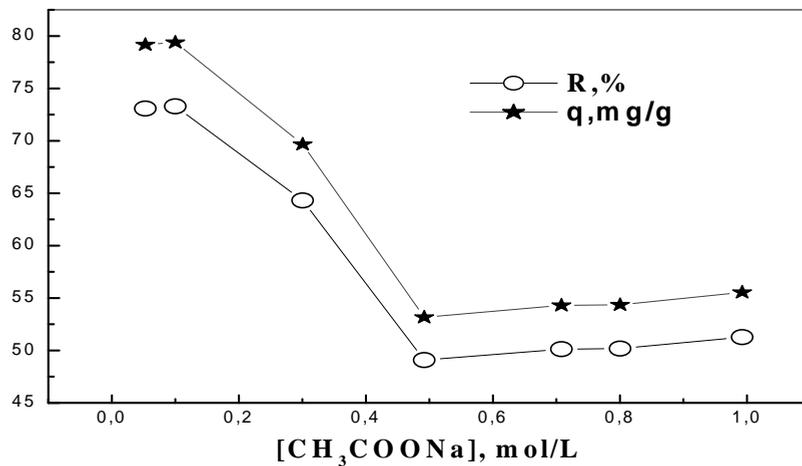


Figure 25 : Rendement d'extraction et la capacité d'adsorption en fonction de la concentration $[\text{CH}_3\text{COONa}]$;
 $m_{\text{CAF}} = 0,006$ g; $V = 4$ mL; $\text{pHi} = 7,0$; $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-3}$ M; $T = 21 \pm 1$ °C

- Avec le Thiosulfate de sodium

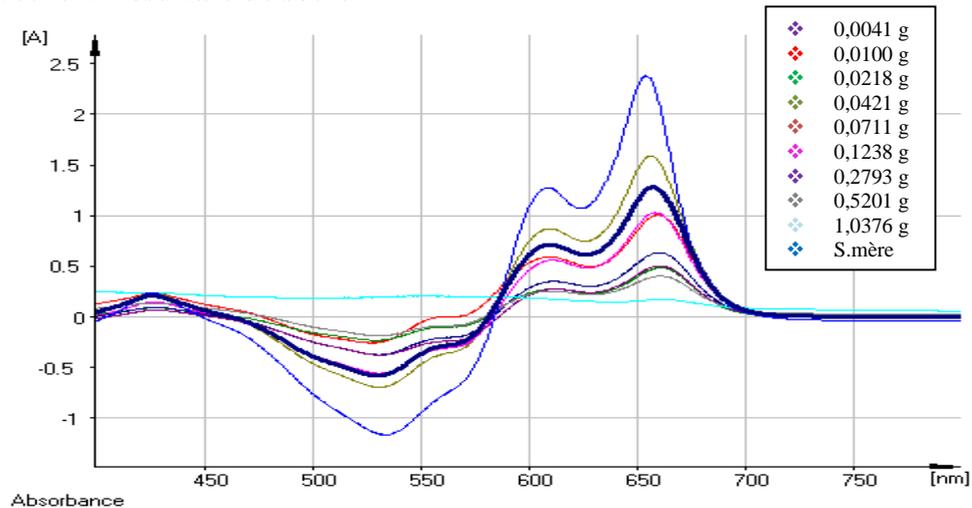


Figure 26 : Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en variant la masse de sel $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$

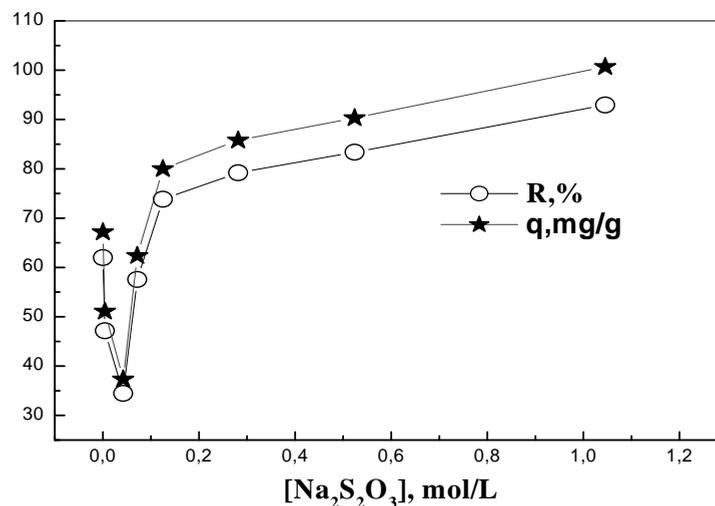


Figure 27 : Rendement d'extraction et la capacité d'adsorption en fonction de $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$.
 $m=0,006\text{g}$; $V=4\text{ml}$; $\text{pHi}= 7,0$; $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-3}\text{ M}$; $\text{ } = 250\text{ tpm}$; $T= 21\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$

Au vue de ces résultats, on remarque dans un premier temps une diminution de rendement d'extraction et la capacité d'adsorption après l'ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. A partir d'une concentration de 0,1 M, le rendement d'extraction et la capacité d'adsorption augmentent à nouveau et cela peut être expliqué par l'effet de la force ionique qui est important à partir de cette concentration. Cependant on remarque une valeur maximale de rendement d'extraction et de capacité d'adsorption en présence de CH_3COONa pour une concentration de 0,1 M, cela est dû à l'effet efficace de la force ionique de concentration $[0,05 - 0,1\text{ M}]$. A partir d'une

concentration de 0,3 M, on remarque une diminution de rendement d'extraction et de capacité d'adsorption, qui est due à l'effet de l'ion Na^+ ce qui affecte la diffusion interne qui devient plus lente.

B.V. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de Dysprosium a été étudié aux températures 23 ; 30 ; 40 et 50 C°. Les résultats obtenus sont donnés dans la **Figure 29**.

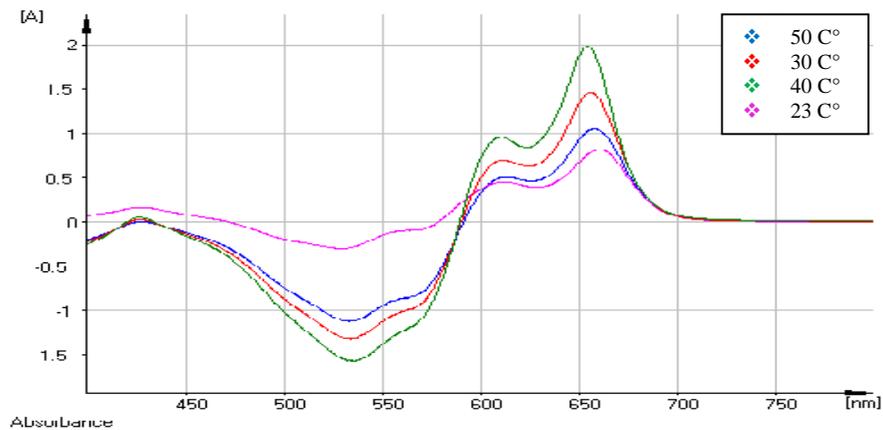


Figure 28 : Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en fonction du température

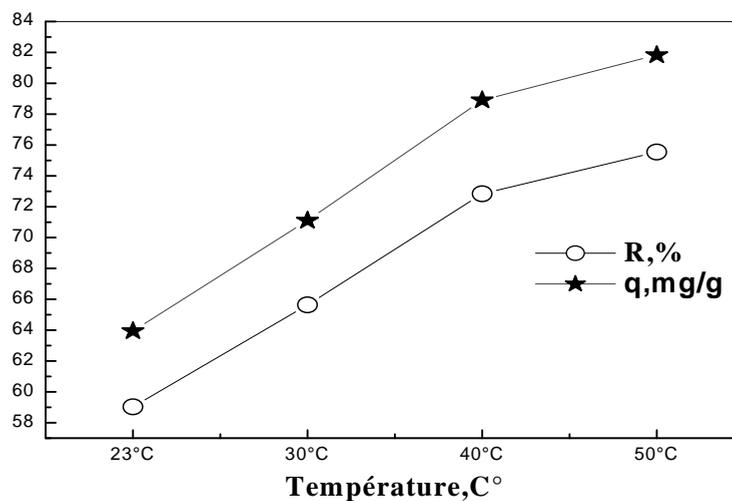


Figure 29 : Evolution du rendement d'extraction et la capacité d'adsorption de Dy(III) en fonction de la température.

$V = 4 \text{ mL}$; $m = 0.006 \text{ g}$; $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$; $t = 30 \text{ min}$; $\omega = 250 \text{ rpm}$

La Figure 29 montre que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de température ou il passe de 59% à 75,54 %, de même pour la quantité de Dy(III) adsorbée, elle passe de 64 mg/g à 82 mg/g lorsque la température augmente de 23 C° à 50 C°.

La température de consigne a une influence sur la structure finale de la matière carbonée du CAF suivant la matière première utilisée. Plus la température de consigne est élevée, plus il y a risque de formation de cendre à la surface des charbons actifs. Les cendres auraient un effet réducteur de la microporosité des CAF.

B.VI Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de Dysprosium, sont déterminés par les relations thermodynamiques suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (22)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (23)$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (24)$$

Où R: constante des gaz parfaits ($R= 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ; K_d est le coefficient de distribution de Dy^{3+} entre les deux phases, aqueuse et solide.

Les valeurs de K_d ont été calculées par la relation :

$$K_d = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{(m_{\text{CAF}} \cdot C_e)} \quad (25)$$

C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre de Dy^{3+} dans la phase aqueuse en mol/L.

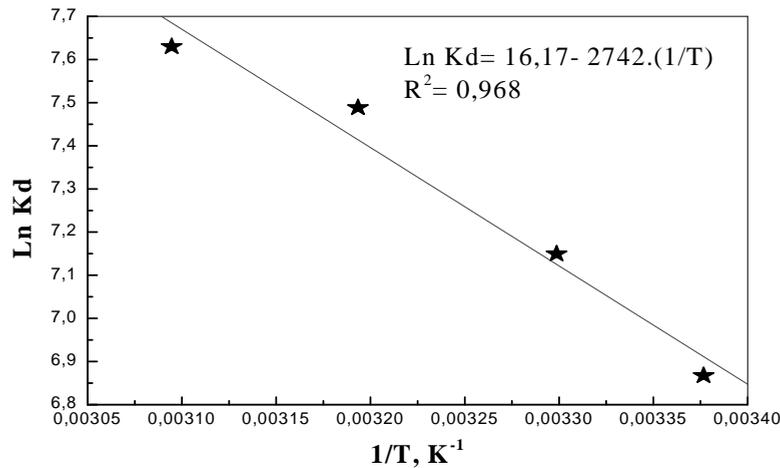


Figure 30 : Ln K_d en fonction de 1/T ;
 c_{CAF} = 0,006g ; [Dy³⁺] = 10⁻³M ; V = 4mL ; pHi = 7,0

La courbe de la figure est une droite d'équation :

$$\text{Ln K}_d = 16,1728 - 2742,8 \cdot (1/T) \quad (26)$$

La comparaison entre l'équation (24) et la relation donnant la droite de la Figure 30 (éq 26), donne :

$$16,1728 = \frac{\Delta S}{R} \implies \Delta S = +134,46 \text{ J.K}^{-1}$$

$$-2742,8 = \frac{-\Delta H}{R} \implies \Delta H = +22,803 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques de sorption de dysprosium par le CAF

Paramètres	H (kJ.mol ⁻¹)	S (J.K ⁻¹)	G (kJ/ mole)			
			296,19	303,15	313,15	323,15
Température (K)	/	/	296,19	303,15	313,15	323,15
Valeurs	+22,803	+134,46	-17,0222	-17,958	-19,303	-20,647

D'après les résultats obtenus, $G < 0$ signifie que le phénomène d'extraction est spontané, d'où la grande affinité du complexe adsorbé à pénétrer les pores de CAF.

L'augmentation de l'entropie favorise la stabilité du complexe Dy (III)-résine par des interactions covalentes type chimisorption. La principale source de ce gain d'entropie peut être due à la rupture de la zone hydratée formée autour de l'atome de dysprosium, ce qui permet une interaction directe entre Dy (III) et la CAF, ce qui induit un effet positif de l'entropie [55].

C. ETUDE D'ELUTION

C.1 Effet de la nature d'éluant

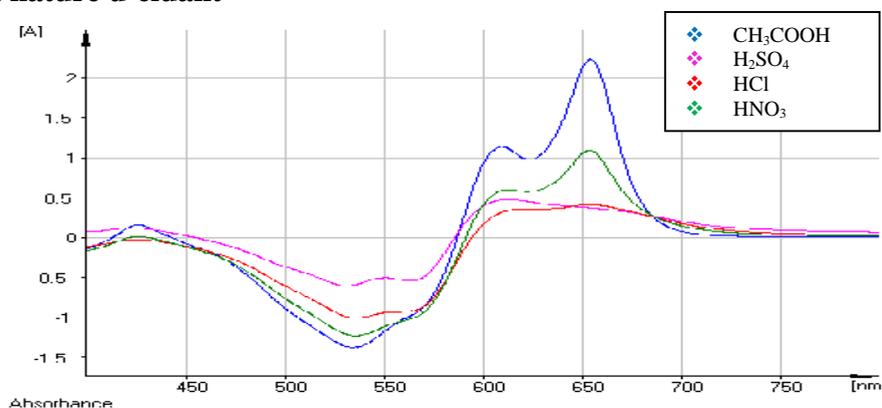


Figure 31 : Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, après élution en variant l'acide

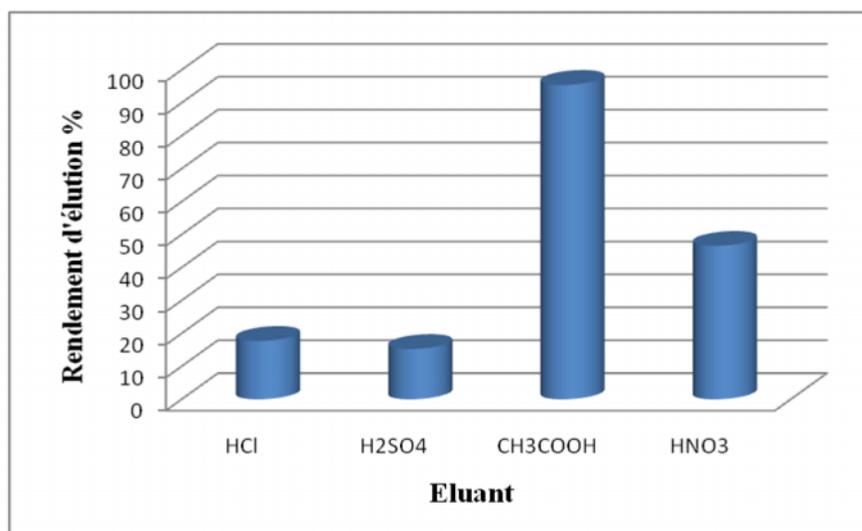


Figure 32 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution
 $m_{\text{CAFS}} = 0,01 \text{ g}$; $T = 3 \text{ h}$; $[\text{HCl}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ M}$;
 $= 250 \text{ ppm}$

Cette figure montre que l'acide acétique donne une élution quantitative (100 %).

C.2 Effet de la concentration d'éluant

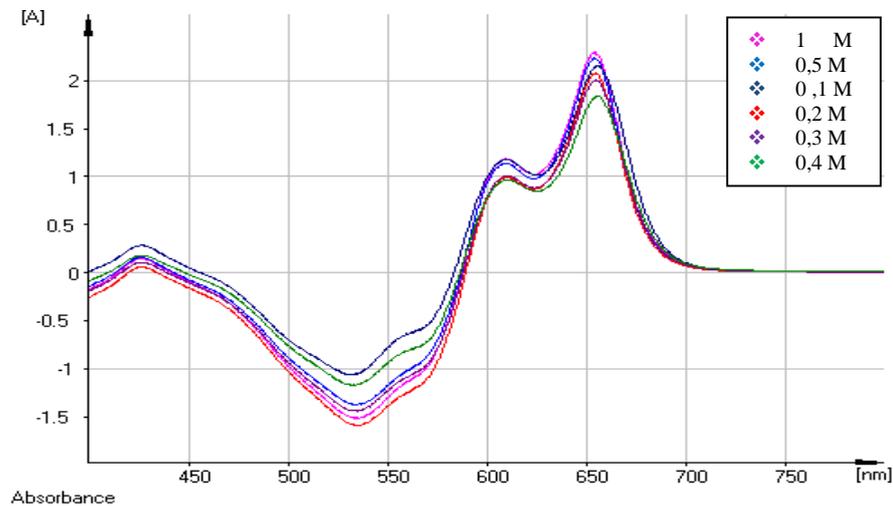


Figure 33 : Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en variant la concentration de l'éluant [CH₃COOH]

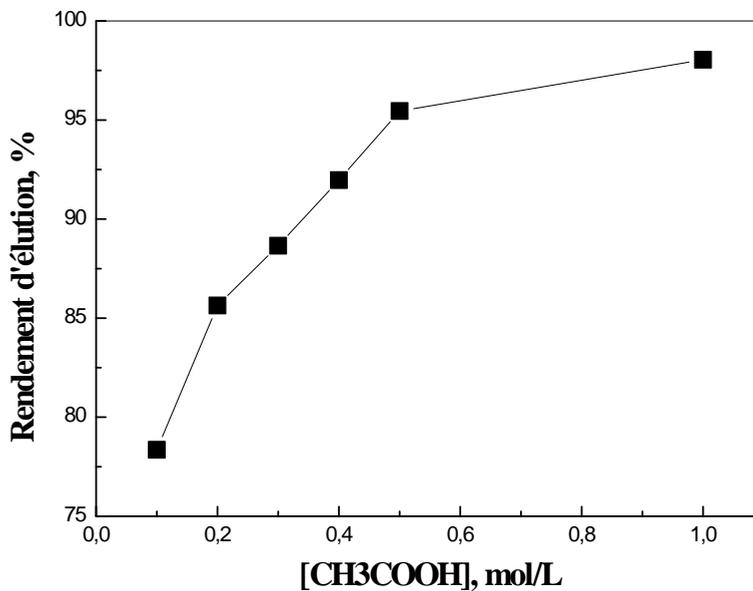


Figure 34 : Effet de la concentration de CH₃COOH sur le rendement de l'élution
 $m_{\text{CAFS}} = 0,01\text{g}$; $t = 3\text{ h}$; [CH₃COOH] = (0,1M ; 0,2 M ; 0,3 M ; 0,4 M ; 0,5 M ; 1 M) ;
 $V = 4\text{ mL}$; $\omega = 250\text{ rpm}$; $T = 21 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$

La figure 34 indique que l'élution de Dy(III) pour une concentration de CH₃COOH (0,5 M) sert à éliminer plus de 95% de Dy(III) sorbé par le CAF, et pour atteindre une élution plus élevée il faut augmenter la concentration de CH₃COOH légèrement supérieure à 1M.

C.3 Effet de temps d'élution

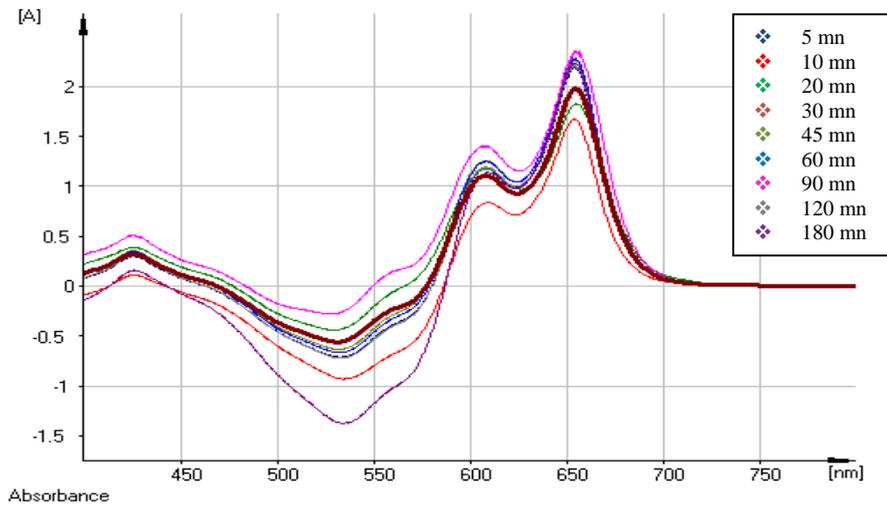


Figure 35 : Evolution de l'absorbance de solution de dysprosium, en fonction du temps.

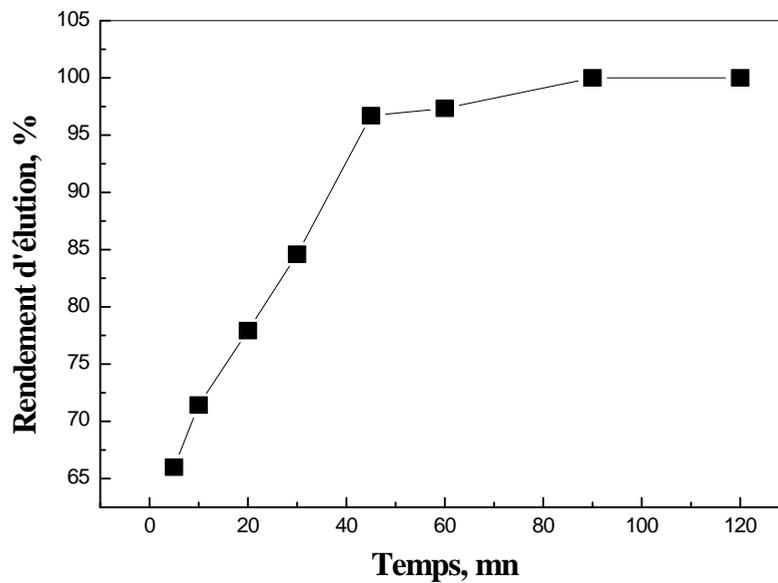


Figure 36 : Effet temps sur le rendement de l'élution

$m_{\text{CAFS}} = 0,01\text{g}$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,5\text{ M}$; $V = 4\text{ mL}$; $\omega = 250\text{ tpm}$; $T = 21 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$

Cette figure montre que l'acide acétique donne une élution quantitative (100 %), après 90 minutes d'élution.

L'acide acétique forme avec le Dy^{3+} un complexe $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ lui permettant d'être relâché plus facilement que s'il était dans sa forme libre lié à l'extractant.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'extraction, par adsorption sur le charbon actif ferromagnétique, de nitrate de Dysprosium hexa-hydraté et la détermination de l'effet des paramètres réactionnels sur la rétention de ce polluant.

De l'ensemble des résultats obtenus, il est évident que :

- L'équilibre de la cinétique d'adsorption de nitrate de dysprosium sur le CAF a été atteint après 30 minutes de temps de contact.
- L'adsorption de nitrate de dysprosium sur CAF est influencée par la variation du pH, et les meilleurs rendements sont obtenus à $pH_i = 7$.
- La rétention de nitrate de dysprosium augmente avec l'augmentation de la masse du charbon actif ferromagnétique introduite.
- Le rendement d'extraction atteint son maximum à des concentrations très faibles, mais la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Dy(III), où elle atteint sa valeur maximale de 66,7 mg/g pour une concentration initiale en dysprosium égale à 10^{-3} mol/L.
- L'adsorption de dysprosium sur le charbon actif ferromagnétique est décrite par le modèle de Freundlich d'une façon satisfaisante.
- L'addition du thiosulfate de sodium aux faibles concentrations favorise le rendement d'extraction du dysprosium (III). Aussi, l'addition de sel favorise l'amélioration de la capacité d'adsorption.
- Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de température ou il passe de 59% à 75,54 %, de même pour la quantité de Dy(III) adsorbée, elle passe de 64 mg/g à 82 mg/g lorsque la température augmente de 23 C° à 50 C°.
- Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs indiquent la nature spontanée de l'extraction du dysprosium(III), cependant les valeurs positives de ΔH reflètent la nature endothermique de l'extraction.
- L'accroissement de l'entropie favorise la stabilité du complexe via une interaction covalente type chimisorption.
- L'extraction de dysprosium (III) par le charbon actif ferromagnétique est contrôlée par la réaction chimique.

- L'acide acétique donne une élution quantitative à une concentration de 0,5 M, et pour un temps de 90 min.

Les résultats obtenus dans ce travail, ont montré que le charbon actif ferromagnétique présente un pouvoir adsorbant important pour l'extraction du dysprosium par procédé hydrométallurgique.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Bibliographie

- [1] M. Cox, 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, Bucharest – Romania. September 2001.
- [2] M. N. Gandhi, S. M. Khopkar, Solvent Extraction in the Process Industries, Proc. ISEC 93 edited D. H. Logsdail, M. J. Slater, Elsevier Appl. Sci. 3, p. 1671, 1993.
- [3] R. S. Juang, Proc. Natl. Sci. Counc. R.O.C.(A), 23(3) 353, 1999
- [4] O. Abderrahim, thèse de doctorat, Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de d2EHPA/TOPO et par l'acide polyethyleniminemethylene phosphonique, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 2006.
- [5] K. Belbachir, thèse de magister, Extraction du Bi(II) et du Cu(II) par la résine XAD 1180 imprégnée par le D2EHPA. Optimisation du procédé, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 2011.
- [6] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique 3^{ème} édition, Dunod, Paris (France), 2009.
- [7] F. Zaoui, mémoire de magister: Extraction liquide-solide de Zn(II) en milieu acétate par des résines Amberlite type XAD imprégnée d'extractant organophosphoré. Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 2002.
- [8] R. Desjardins, le traitement des eaux 2^{ème} édition, Montréal, 1990.
- [9] F. Stoeckli A. Lavanchy, D. Hugi-Cleary; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris: Elsevier, 75-80, 1998.
- [10] S. Laurette. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat; université de Limoge, 2004.
- [11] M. Suzuki. Adsorption engineering. Elsevier.1990.
- [12] C. N. Statterfield. Heterogenous catalysis in practice; cours dispensé au Massassuchet institut of technology, 1978.
- [13] M. Greanga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable. 2004.
- [14] S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc.; Vol. 62, 1723.
- [15] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem., 57, 4, 603-619, 1985.
- [16] N. Zabat, Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturels traités. Thèse de Magister. Université de Annaba, 1998.
- [17] F. Stoeckli, A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary; Microporous and Mesoporous Materials 51, 197, 2002.
- [18] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2eme Edition Revue améliorée. Ing/professeur à l'école polytechnique de Montréal, 1997.
- [19] M. Bouvet. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005.
- [20] V. Lenoble. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de

Références bibliographiques

Limoge, 2003.

[21] W. J. Weber; Mc R. M. Ginley and L. E. Katz, J. Water. Research. 1991.

[22] G. Dipa, G. B. Krishna, J. Applied Clay Science, 2002.

[23] A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak, hazardous.J Materials B 2006.

[24] C.H. Giles, MC Evant M., S.W. Nakhawas, D. J. Smith, 1960.

[25] M. Destriau, G. Dorthe, R. Ben-Aim Cinétique et dynamique chimique 1981.

[26] A. Kadous, thèse de doctorat, Extraction de l'ion Uranylé par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 2011.

[27] R. Perrier, Terres rares et Lanthanides. janvier 2011.

[28-31] <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/dy.htm#ixzz2xwn0sLPE>

[32] C. Manole Greanca AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalitique), Thèse de doctorat de INP Toulouse, 2007.

[33] T. Wigmans; Carbon, 27, 13, 1989.

[34] R.C. Bansal, J.B. Donnet., F. Stoeckli, 1988. Active Carbon, New York.

[35] R.C. Wang., C.C Kuo., C.C. Shyu. Adsorption of phenols onto granular active carbon in liquid-solid fluidized bed, J. Chem. Tech. Biotech., 68, 187-194, 1997.

[35] M.M. Dubinin, 1979. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim, 1961.

[36] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, 1969.

[37] S.J. Gregg, K.S. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London, 1982

[38] M. Suzuki, Adsorption engineering. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company, 1991.

[39] J-F. Marec. Fabrication et caractérisation d'un charbon actif rutisque issu de la biomasse. Master. Compiègne : Université de Technologie de Compiègne, 1995-1996

[40] J. Givron. Utilisation du charbon actif dans la problématique environnementale, Marseilles: CPL carbon link, 2007.

[41] G. Antonini, P. Girard, C.Porquet. Procédé de fabrication d'un charbon actif à propriétés ferromagnétiques, et charbon actif obtenu à partir dudit procédé. Organisation mondiale de la propriété intellectuelle, 1999

[42] D. Jiles. Introduction to Magnetism and magnetic materials. Edition:2, illustred, 1998.

[45] J-P. Perez, R. Carles, R. Fleckinger. Electromagnétisme fondements et applications. Dunod, 2001.

[47] P. Brissonneau. Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'électrotechnique. Hermès. P.243-250, 1997.

[48] K. Bru, J. Blin, G. Volle. pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. J. Anal.Appl Pyrolysis, 2006.

[49] G. Antonini, P. Girard, C.Porquet. Procédé de fabrication d'un charbon actif à propriétés ferromagnétiques, et charbon actif obtenu à partir dudit procédé. Organisation mondiale de la propriété intellectuelle, 1999.

[50] N.M. Sido 'Conception d'un modèle de séparateur magnétique, analyse des mécanismes de séparation, 2002.

[51] T.B. Pierce, P.F. Peck, Analyst 88.217, 1963.

Références bibliographiques

[52] Department of Chemistry, University of Kentucky, Lexington, Kentucky 40506.

[53] A. Glosel, Prog. Inorg. Chem. 18, 383, 1973.

[54] A. Glosel, Prog. Inorg. Chem. 18, 383, 1973. Izd. Nauka. Moskwa, 1968.

[55] M.M. Saeed, Separation Science & Technology. 43,923, 2008.

Les sites Internet

[43] "magnétisme (physique)" Encyclopédie Microsoft® Encarta® en ligne 2009.

<http://fr.encarta.msn.com> © 1997-2009 Microsoft Corporation. (Consulté en Mars 2009).

[44] "ferromagnétisme" Encyclopédie Microsoft® Encarta® en ligne 2008.

<http://fr.encarta.msn.com> © 1997-2008 Microsoft Corporation (consulté en Mars 2009).

[46] Matériaux magnétiques, [en ligne]. (Consulté en Mars 2009).

http://www.educnet.education.fr/rnchimie/phys/magnet/mat_magnet/mat_magnet.htm.

Résumé

L'extraction liquide-solide de Dy(III) a été faite par le charbon actif ferromagnétique, dans un milieu nitré. L'effet de pH initial, concentration initial en ion Dy(III), le temps de contact, la force ionique, la température, la masse et l'élution ont été étudiés. La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Dy(III), le pH et la température. L'isotherme de Freundlich décrit mieux le processus d'extraction, ainsi que le modèle cinétique de pseudo second ordre. La diffusion de Dy(III) se fait par réaction chimique. Les paramètres thermodynamiques (H , S , G) calculés indiquent que le processus d'extraction est spontané et endothermique. La désorption de Dy(III) retenu par le CAF est presque totale à une concentration de CH_3COOH égale à 0,5 mol/L.

Mots clés : Ferromagnétisme; séparation magnétique; extraction en phase solide; Dy(III).

Abstract

The liquid-solid extraction of Dy (III) was realized by the ferromagnetic activated carbon, in nitrate medium. The effect of initial pH, initial concentration of Dy (III), the contact time, the ionic force, the temperature, the mass of extractant and elution were studied. The capacity of adsorption increase with the increasing of the initial concentration Dy (III), the pH and the temperature. The Freundlich isotherm describes the process of extraction, also the kinetic model of pseudo second order was adequate. The Dy(III) diffusion is done by the chemical reaction. The thermodynamic parameters (H , S , G) calculated indicate that the process of extraction was spontaneous and endothermic. The Dy(III) desorption retained by CAF is almost total with a concentration of CH_3COOH equal to 0.5mol/L.

Keys words: ferromagnetism; magnetic separation; solid phase extraction; Dy(III).

لقد تمت عملية فصل سائل - لألدسبروزيوم باستعمال كربون ناشط مغناطيسي في وسط نيتري. تأثير الحمضية؛ التركيز للمحلول؛ مدة الامتزاز؛ الفعالية الأيونية؛ درجة الحرارة؛ الكتلة و الفصل تم دراستهم.

كمية الاستخراج ازدادت مع الارتفاع في التركيز؛ الحمضية ودرجة . معادلة فراندليش تفسر عملية الفصل. أيضا المعادلة من الدرجة الثانية تتطابق مع عملية . تتم عملية الاختراق بتعامل كمياني.

(H , S , G) تبين أن العملية تلقائية وتحتاج الى الحرارة. الفصل يتم باستعمال حمض الخل ذو تركيز يعادل 0.5 / .