

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID
DE TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de

MASTER en Chimie

Option : Sciences Séparatives et Environnement.

Thème :

*Rétention de Samarium(III) par des
Particules magnétiques.*

Présenté par : BAROUDI Ibrahim.

Soutenu le 04 novembre 2014 Devant le jury composé de :

Président :

M^r ABDERRAHIM Omar

M.C.A à l'Université de Tlemcen

Examineurs :

M^r BELKHOUCHE Nasr-eddine

M.C.A à l'Université de Tlemcen

Mr MAKHOUKHI Benamar

M.C.A à l'Université de Tlemcen

Rapporteur:

M^r DIDI Mohamed Amine

Professeur à l'Université de Tlemcen

Année Universitaire 2013-2014

DEDICACES



À ma mère

À mon père

À mes sœurs

À mes frères

À ma belle famille

À tous mes amis (es)

Je leur dédie ce travail de thèse qui représente l'aboutissement de mes études.

Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer mes remerciements.

REMERCEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir aidé à réaliser ce travail.

*Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein de laboratoire des technologies de séparations et de purifications (LTSP) à l'Université d'Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. Je remercie sincèrement son Directeur Monsieur **DIDI Mohamed Amine** de m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

Je lui exprime ma grande gratitude de m'avoir dirigé très judicieusement ce travail et pour m'avoir confié ce sujet de mémoire. J'aimerais exprimer ma reconnaissance pour son intérêt et sa disponibilité. Toutes ses compétences, ses orientations, ses remarques fructueuses, sa qualité humaine. Je le remercie pour toutes ses aides précieuses.

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

*Mes remerciements s'adressent également à **Mr BELKHOUCHE Nasr-Eddine**, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, et **Mr MAKHOUKHI Benamar** pour leurs conseils et d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Je remercie très chaleureusement **Mr MIRAoui Abdelkader** qui a ménagé efforts pour que ce mémoire puisse voir le jour.*

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement mes parents, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance, ainsi que pour leur patience et leur amour.

Je voudrais remercier tous ceux qui de près ou de loin ont participé à ce travail.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à tous mes amis, mes collègues de travail, pour leurs encouragements et leur soutien moral. Sans oublier mes amies de ma promotion.

Merci

Abréviations

<i>A</i>	<i>Absorbance ou extinction ou densité optique (%)</i>
<i>a</i>	<i>Activité (mol.L-1)</i>
<i>C₀</i>	<i>Concentration initial en métal dans la phase aqueuse</i>
<i>C_e</i>	<i>Concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹)</i>
<i>I</i>	<i>Intensité transmise ou réfléchi</i>
<i>I₀</i>	<i>Intensité incidente</i>
<i>k₁</i>	<i>Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre</i>
<i>K_d</i>	<i>Coefficient de distribution</i>
<i>K₂</i>	<i>Constante de vitesse en (mg.g⁻¹.min⁻¹)</i>
<i>K_F</i>	<i>Constantes de Freundlich</i>
<i>K_L</i>	<i>Constante d'équilibre de Langmuir</i>
<i>K_s</i>	<i>Produit de solubilité</i>
<i>m</i>	<i>Masse de l'adsorbant (g).</i>
<i>M</i>	<i>Masse molaire (g/mol).</i>
<i>MNPs</i>	<i>Nanoparticules magnétiques</i>
<i>q_t</i>	<i>Capacité d'adsorption à l'instant t</i>
<i>q_e</i>	<i>Capacité d'adsorption à l'équilibre</i>
<i>q_m</i>	<i>Quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg.g⁻¹)</i>
<i>R</i>	<i>Constante de gazes parfaites (8,314 J.mol.K-1)</i>
<i>R_L</i>	<i>facteur de séparation</i>
<i>R²</i>	<i>Coefficient de corrélation</i>
<i>Rdt</i>	<i>Rendement d'extraction (%)</i>
<i>T</i>	<i>Température (K°)</i>
<i>T</i>	<i>Temps (min)</i>
<i>Tpm</i>	<i>Tour par minute</i>
<i>V</i>	<i>Volume (ml)</i>
<i>x</i>	<i>Coefficient d'extinction molaire ou d'absorption molaire</i>
<i>α-Fe₂O₃</i>	<i>Hématite</i>
<i>Fe₃O₄</i>	<i>Magnétite</i>
<i>γ-Fe₂O₃</i>	<i>Maghémite</i>
<i>ΔG₀</i>	<i>Variation d'enthalpie libre standard</i>
<i>Φ</i>	<i>Vitesse d'agitation</i>

Liste des Tableaux

Tableau 01 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau 02 : Classification des matériaux poreux selon l'IUPAC.

Tableau 03: Propriétés physiques des différents adsorbants.

Tableau 04 : Configuration électronique de quelques lanthanides.

Tableau 05 : Des produits disponibles de Samarium et leurs applications.

Tableau 06 : Propriétés physicochimiques du samarium.

Tableau 07: Paramètres de l'équation du pseudo seconde ordre.

Tableau 08 : Résultats de l'effet de la variation de la concentration de Sm(III), en phase aqueuse sur la capacité de rétention.

Tableau 09 : Influence de température sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de Sm(III) par les particules magnétiques.

Tableau 10 : Paramètres Thermodynamiques de sorption de Sm(III) par les particules magnétiques.

Tableau 11 : Rendement d'élution du samarium par différents acides.

Tableau 12 : Effet de concentration de H₂SO₄ sur le rendement de l'élution

Liste des Figures

Figure 01: Phénomène d'adsorption.

Figure 02 : Différentes étapes d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant solide (1-Diffusion de la couche limite, 2-Diffusion interne, 3-Diffusion de surface, 4-Fixation)

Figure 03 : Samarium.

Figure 04 : Schéma de ferrofluide magnétique.

Figure 05 : Particules sous champ magnétique, pour un champ nul, le moment des grains est aléatoire, pour un champ donné les grains acquièrent un moment magnétique homogène.

Figure 06 : Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique.

Figure 07 : Comportement des particules magnétiques sous champ magnétique.

Figure 08 : Représentation de la structure cristallographique d'une structure spinelle AB_2O_4 avec une origine prise sur un site tétraédrique.

Figure 09 : Appareil de l'Ultraviolet-visible.

Figure 10 : Dispositif générale pour une analyse UV-Visible.

Figure 11: Absorbance des solutions en fonction des concentrations de Sm^{3+}

Figure 12 : Evolution du rendement d'extraction de Sm(III) par charbon actif magnétique en fonction du temps

Figure 13 : Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Samarium par charbon actif magnétique

Figure 14 : Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de Samarium par le charbon actif magnétique

Figure 15 : Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'extraction.

Figure 16: Prédominance des espèces de l'ion Samarium en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu

Figure 17 : Effet de la concentration initiale de Sm(III) sur le rendement d'extraction.

Figure 18: Effet de la variation de la concentration initiale de Sm(III) sur la capacité de rétention.

Figure 19 : Courbe de l'expression linéaire de Langmuir.

Figure 20 : Courbe de l'expression linéaire de Freundlich.

Figure 21 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration d'Acétate de Sodium.

Figure 22 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration de Thiosulfate de Sodium.

Figure 23 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration de Nitrate de Sodium.

Figure 24 : Effet de la température sur le rendement d'extraction de Sm(III) par les particules magnétiques

Figure 25 : Evolution de l'équation de l'extraction de Sm(III) par les particules magnétiques en fonction de la Température.

Figure 26 : Rendement de l'élution du Sm(III) par différents acides.

Figure 27 : Effet de concentration de l'éluant sur la désorption de Sm(III) retenu sur les particules magnétiques.

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

Introduction générale

01

Etude bibliographique

Chapitre I : Techniques de séparations.	02
Introduction.	02
I.LES PROCEDES DE SEPARATION.	02
II.TECHNIQUES DE DEPOLLUTION DES EFFLUENTS AQUEUX.	03
III. DECONTAMINATION D'EFFLUENTS PAR ADSORPTION.	04
III.1. GENERALITE SUR L'ADSORPTION.	04
III.2. TYPES D'ADSORPTION.	05
III.2.1.Adsorption physique (physisorption).	05
III.2.2.Adsorption chimique (chimisorption).	06
III. 3. CAPACITES D'ADSORPTION.	07
III. 4. MATERIAUX ADSORBANT.	07
III. 5. MECANISME D'ADSORPTION.	09
III. 6. MODELES D'ADSORPTION.	10
III. 6. 1. Les modèles cinétiques d'adsorption	10
III. 6. 1. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	10
III. 6. 1. 2. Modèle du pseudo seconde ordre	10
III. 6. 2. Modèles d'isothermes d'adsorption	11
III. 6. 2. 1.Isotherme de Freundlich.	11
III. 6. 2. 2. Isothermes de Langmuir.	12
III. 7. APPROCHE THERMODYNAMIQUE.	13

Chapitre II : Généralité sur les lanthanides :	14
I.INTRODUCTION.	14
II. PROPRIETES PHYSIQUES.	15
III.CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES ET PROPRIETES CHIMIQUES.	16
IV.METHODES D'EXTRACTION.	16
V.APPLICATIONS INDUSTRIELLES.	17
VI.REVUE SUR LE SAMARIUM.	19
1.HISTORIQUE.	19
2.CARACTERISTIQUES.	19
2.1.Produits disponibles.	19
2.2.Propriétés physicochimiques du samarium...	20
3.UTILISATIONS.	21
4.EFFET SUR LA SANTE	22
5. EFFET BIOLOGIQUE.	22
6. IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT	22
Chapitre III : Les particules magnétiques.	23
INTRODUCTION.	23
I.QU'EST CE QU'UNE NANOPARTICULE ?	23
II. PARTICULES MAGNETIQUES.	23
II.1.DEFINITION D'UN FERROFLUIDE.	24
II.2.COMPOSITION CHIMIQUE.	25
II.3.EXEMPLES DE QUELQUES FERROFLUIDES.	25
II.4.PROPRIETES MAGNETIQUES DES GRAINS PARTICULAIRES.	25
II.5.STABILITE.	27
II.6.UTILISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES.	28
III.LES OXYDES DE FER MAGNETIQUES.	29
III.1.DEFINITION.	29
III.2.PRINCIPAUX TYPES DES OXYDES DE FER.	29

III.2.1.L'hématite (α - Fe_2O_3).	29
III.2.2.La magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite (γ - Fe_2O_3).	29
III.3.SYNTHESE DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER.	30
III.3.1.Conditions de synthèse.	30
IV.FONCTIONNALISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES.	31
V.REVUE SUR LE CHARBON ACTIF.	32
V.1.FABRICATION.	32
V.2.PROPRIETES.	33
V.3.UTILISATIONS.	33
Chapitre IV : Technique d'analyse (UV-Visible)	35
I. 1. L'APPAREILLE UTILISE	35
I. 2. PRINCIPE DE SPECTROPHOTOMETRE UV/VISIBLE	36
<i>Protocole expérimentale</i>	
Introduction.	38
I.PRODUITS CHIMIQUES UTILISES.	39
II.APPAREILS ET VERRERIES UTILISES.	39
III.PREPARATION DES PRODUITS.	39
1.Préparation d'une solution de Samarium à 10^{-3}mol.L^{-1} .	39
2.Préparation de la solution d'arsénazo(III) à 10^{-3}mol.L^{-1} .	40
IV.PROCEDE D'EXTRACTION.	40
IV.1.DOSAGE DE LA SOLUTION AQUEUSE DE SAMARIUM.	40
V. EXTRACTION DE SAMARIUM.	40
V.1.DETERMINATION DU TEMPS D'EQUILIBRE.	40
VI.ETUDE PARAMETRIQUE	41
1.EFFET DE TEMPS D'AGITATION.	41
2.EFFET DU PH INITIAL DE LA PHASE AQUEUSE.	41

3.EFFET DE LA CONCENTRATION.	41
4.EFFET DE SEL.	41
5.EFFET DE LA TEMPERATURE.	42
VII.ETUDE DE L'ELUTION	42
1.CHOIX DE L'ELUANT.	42
2.CONCENTRATION DE L'ELUANT.	42
<i>Résultats et discussions</i>	
I. ANALYSE PAR UV-VISIBLE.	43
I.1.COURBE D'ETALONNAGE.	43
I.2.CALCULS DE LA CONCENTRATION DU SAMARIUM.	44
II.EXTRACTION DU SAMARIUM PAR LES PARTICULES MAGNETIQUES	44
II.1.CINETIQUE D'ADSORPTION.	45
II.1.1. Détermination du temps d'équilibre	45
II.2. ETUDE PARAMETRIQUE.	49
II.2.1.EFFET DE pH.	49
II.2.2.EFFET DE LA CONCENTRATION INITIAL DE [Sm ³⁺].	50
II.2.2.1. Isothermes D'adsorption.	52
a-Isotherme de Langmuir.	52
b-Isotherme de Freundlich.	54
II.2.3.EFFET DE SEL.	55
II.2.4.EFFET DE LA TEMPERATURE.	58
III.ETUDE DE L'ELUTION DU SAMARIUM.	61
III.1.CHOIX DE L'ELUENT.	61
III.2.ETUDE DE L'ELUTION DE Sm(III) PAR L'ACIDE SULFIRIQUE (H ₂ SO ₄).	61
Conclusion générale.	65
Références bibliographique.	

INTRODUCTION GENERALE	
------------------------------	--

Les nanotechnologies couvrent un large domaine multidisciplinaire où les activités de recherche et d'implantation industrielle se sont développées extrêmement rapidement au niveau mondial au cours de la dernière décennie [1]. Des physiciens, chimistes, biologistes, ingénieurs, électroniciens et divers spécialistes des matériaux, de procédés et d'applications travaillent conjointement sur des objets de dimensions nanométriques [2].

Pour la Royal Academy of Engineering (2004), donne une définition sur la science des nanoparticules comme : « la nanoscience est l'étude des phénomènes et la manipulation de matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle ».

L'application des nanomatériaux et des nanotechnologies nous promet des développements et des percées scientifiques majeures qui affecteront de façon permanente le quotidien de chacun dans un avenir rapproché. À cette échelle, le comportement des particules est dominé par des effets différents. Celles-ci peuvent être confinées dans une petite structure, présenter de grandes fractions surfaciques et démontrer toute une série de phénomènes et de propriétés uniques, non rencontrés chez les matériaux de plus grande taille [3].

Parmi eux on trouve les particules magnétiques qui sont utilisées dans différents domaines, soit biomédical à des fins thérapeutiques, ou analytique (séparation, chromatographie d'affinité...etc) [4].

Les nanoparticules magnétiques (en particulier la magnétite) ont donné lieu à de nombreuses études et sont considérées comme des matériaux prometteurs en raison de leurs propriétés magnétiques et de leurs applications potentielles dans différents domaines.

Ce travail se subdivise en trois parties ;

La première correspond à une étude bibliographique qui permet de redéfinir certaines notions, ainsi que les techniques de séparation appropriées et précisément la séparation magnétique.

Dans la deuxième partie, je présente le protocole expérimentale suivi pour la réalisation de ces recherches (produits, matériels, méthodes d'extraction et d'analyse...). Nous évoquerons, ensuite les travaux et les perspectives qu'ouvre chacune de ses applications.

Enfin, je terminerai par une conclusion générale.

INTRODUCTION

En chimie, un procédé de séparation est une technique permettant de transformer un mélange de substances en deux ou plusieurs composants distincts [05]. Les buts de ce type de procédé peuvent être divers:

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

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

I. LES PROCEDES DE SEPARATION

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

1- Séparations mécaniques basées sur :

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

2- Séparations par diffusion :

- Chromatographie :
 - ✓ Chromatographie de partage ;
 - ✓ Chromatographie d'adsorption ;
- Extraction :
 - ✓ Extraction liquide-liquide ;

- ✓ [Extraction liquide-solide](#) ;
- Séparations thermiques basées sur les [transitions de phase](#) :
 - [Point d'ébullition : distillation, évaporation, séchage](#) ;
 - [Point de solidification : cristallisation, recristallisation](#) ;
 - [Point de sublimation : sublimation](#).

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

II. TECHNIQUES DE DEPOLLUTION DES EFFLUENTS AQUEUX

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

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

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration [06].
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide [07] : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

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

Parmi ces matériaux, on trouve : les matériaux magnétiques.

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

III. DECONTAMINATION D'EFFLUENTS PAR ADSORPTION

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

III. 1. GENERALITE SUR L'ADSORPTION

Le processus d'adsorption est utilisé depuis 1950, il désigne un phénomène physico-chimique interfacial et réversible très utilisé dans les applications industrielles. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les solutés liquide ou surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

On distingue souvent la chimisorption et la physisorption [08]. Ce phénomène rend compte de l'accumulation des molécules de l'adsorbat (gaz ou liquide) sur la surface d'un solide microporeux (adsorbant) au moyen de l'augmentation de la concentration des molécules de soluté à la surface du solide par rapport à la quantité totale initiale du soluté, sans modifier le volume de l'adsorbant. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [09].

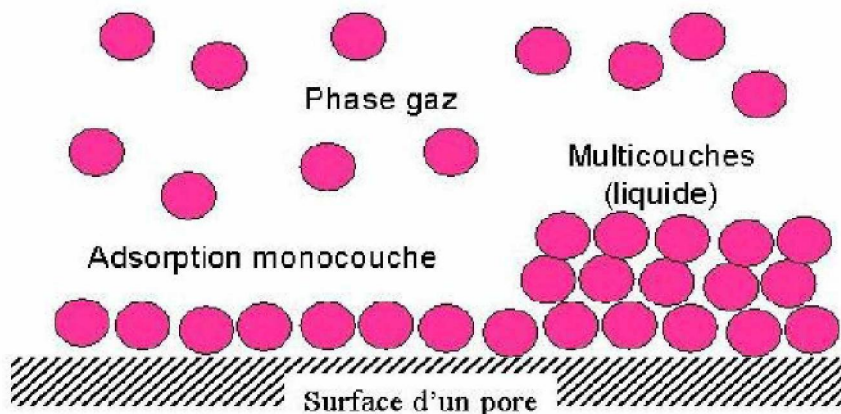


Figure 01 : Phénomène d'adsorption.

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

Le processus dépend quantitativement des propriétés physiques et chimiques et de la nature des molécules adsorbées, ces facteurs influents fortement sur l'adsorption, on peut les détailler comme suivant [10,11] :

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

III. 2. TYPES D'ADSORPTION

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

III. 2. 1. Adsorption physique (physisorption)

Dans le cas de l'adsorption physique, les interactions entre les molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de liaisons faibles du type Van Der Waals, se produit à de basses températures. Les molécules s'adsorbent sur

plusieurs couches (multicouches) sans modification de la structure moléculaire avec des chaleurs d'adsorption souvent faibles.

Ce type d'adsorption se caractérise par [11] :

- ✓ la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ la diminution de la capacité de l'adsorption avec l'élévation de la température.
- ✓ une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- ✓ l'énergie d'interaction est faible (jusqu'à 50 kJ), il n'y a pas de formation de liaison chimique.

III. 2. 2. Adsorption chimique (chimisorption)

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

La chimisorption se caractérise par [11] :

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

Tableau 01 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

	physisorption	Chimisorption
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Quantité adsorbé	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atome adsorbé	Déterminer par le nombre des sites de la surface monocouche au maximum

Liaison entre liquide et solide	Physique, De type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Cinétique	Très rapide	Très lente
Energie	faible	Plus élevé
Désorption	facile	Difficile

III. 3. CAPACITE D'ADSORPTION

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée [12].

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

$$Q = x / m$$

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

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

III. 4. MATERIAUX ADSORBANTS

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

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

Tableau 02 : Classification des matériaux poreux selon l'IUPAC.

Type de matériaux	Diamètre des pores
Microporeux	0-2 nm
Mésoporeux	2-50 nm

Macroporeux	50– 7500 nm
Mégaporeux	> 7,5 μm

Les principaux adsorbants industriels sont [13] :

- les Argiles et terres décolorantes.
- les Gels de silice.
- L'alumine et bauxite activées.
- Les tamis moléculaires.
- Les Charbons actifs.

Tableau 03 : *Propriétés physiques des différents adsorbants [13].*

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

Pour choisir un bon adsorbant :

- Il doit posséder des résistances mécanique, chimique et thermique élevées.
- Il doit posséder une grande surface spécifique pour avoir une grande capacité d'adsorption.
- Il faut que l'adsorbant soit chimiquement compatible avec l'adsorbat choisi et aille des pores de dimensions proches à celle des molécules de l'adsorbat.
- Il doit avoir une faible chaleur spécifique.

- Il doit être non toxique et non corrosif.
- Ne présentant aucune détérioration avec le temps et l'usage.
- Et présentant un coût abordable en étant largement disponible.

III. 5. MECANISME D'ADSORPTION :

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant s'effectue en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données. Les différentes étapes du transfert de matière de phénomène d'adsorption peuvent être résumées comme suit [14]:

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

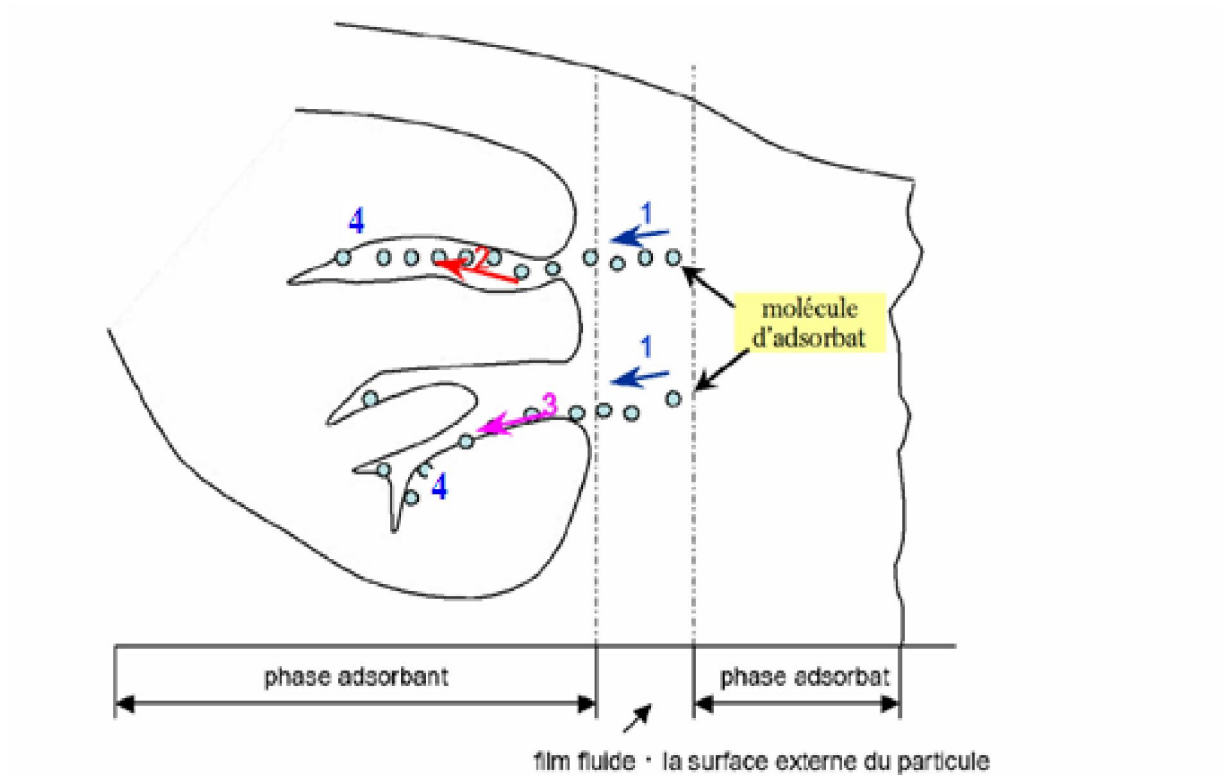


Figure 02 : Différentes étapes d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant solide
 1-Diffusion de la couche limite, 2-Diffusion interne, 3-Diffusion de surface, 4-Fixation

III. 6. MODELES D'ADSORPTION

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

III. 6. 1. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 1 a été présenté par la relation de Lagergren en 1898, basé sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite avec l'équation[15]:

$$dq_t / (q_e - q_t) = K_1 dt$$

Où :

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

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

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation précédente donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t$$

III. 6. 1. 2. Modèle du pseudo seconde ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimi-sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Où

K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation donne:

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

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

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

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

Différents types d'isothermes d'adsorption, on peut citer [16]:

- **type L**, dite de " Langmuir ", montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- **type S**, dite " sigmoïdale ", indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat,

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

III. 6. 2. 1. Isotherme de Freundlich

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

$$q_e = K_F \cdot C_e^n$$

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

K_F : la capacité d'adsorption (constantes de Freundlich).

n : L'intensité d'adsorption (constantes de Freundlich)

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

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e$$

III. 6. 2. 2. Isothermes de Langmuir

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

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

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

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

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

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

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

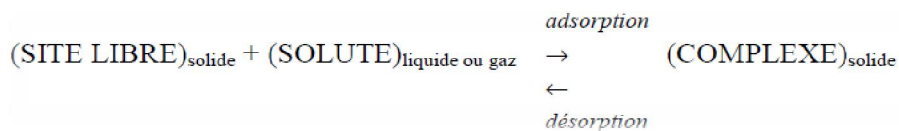
K_L : constante d'équilibre de Langmuir liée à la température et au système adsorbant-adsorbat en étude (L.mg^{-1}).

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

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

III. 7. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

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



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

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

Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \cdot \ln (a_{\text{complexe}} / (a_{\text{site libre}} \cdot a_{\text{soluté}}))$$

ΔG_0 = variation d'enthalpie libre standard

$R = 8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$

T = température absolue (K)

a = activité (mol.L^{-1})

Avec :

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

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

CHAPITRE II : GENERALITE SUR LES LANTHANIDES.

I. INTRODUCTION

Le groupe des lanthanides est constitué par quinze éléments dans la classification périodique des éléments chimiques de Mendeleïev. Ils occupent dans ce tableau une position particulière, puisque tous sont paradoxalement réunis dans le même bloc f, ce qui conduit à l'écriture d'une ligne supplémentaire, en dehors du tableau, tout comme pour le groupe des actinides. La famille commence par le lanthane, de numéro atomique 57, et se termine par le lutécium de numéro 71. Le tableau 1 présente quelques-unes de leurs caractéristiques physico-chimiques élémentaires. Deux autres éléments s'ajoutent à cette famille: le scandium (Sc, n°21) et l'yttrium (Y, n°39), en raison des grandes analogies de leurs comportements chimiques.

Pour cela on préfère souvent utiliser le nom générique de terres rares (nom dérivé du grec ancien qui signifie « reste caché ») ; appliqué au lanthane en raison de la difficulté de l'isoler de l'oxyde de cérium), qui regroupent les lanthanides.

Ce nom est historiquement associé à la difficulté que les chimistes avaient à les isoler sous une autre forme chimique que l'oxyde, très réfractaire [3-4].

Tableau 04 : Configuration électronique de quelques lanthanides

Elément chimique		Configuration électronique	Rayon ionique
57	La Lantane	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$	—

$5p^6 6s^2 4f^0 5d^1$				
58	Ce	Cérium	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$ $5p^6 6s^2 4f^1 5d^1$	102 pm
62	Sm	Samarium	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$ $5p^6 6s^2 4f^6$	185 pm

II. PROPRIETES PHYSIQUES

Ce sont des métaux électropositifs trivalents brillants avec un éclat argenté qui ternissent rapidement lorsqu'ils sont exposés à l'air libre. Ils sont de moins en moins mous au fur et à mesure que leur numéro atomique augmente. Leur température de fusion et leur température d'ébullition sont élevées. Ils réagissent violemment avec la plupart des non-métaux et brûlent dans l'air.

Ces éléments ne sont pas rares dans le milieu naturel, le cérium étant le 26^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre. Le néodyme Nd est plus abondant que l'or, et le thulium Tm est plus abondant que l'iode. Ils vérifient assez bien l'effet d'Oddo-Harkins, selon lequel les éléments de numéro atomique supérieur à 4 sont plus abondants dans l'univers lorsqu'ils ont un numéro atomique pair que lorsqu'il est impair.

Les lanthanides forment une série chimique très homogène caractérisée par le remplissage progressif de la sous-couche électronique 4f, à l'exception du lutécium Lu qui appartient au bloc d. Ces éléments sont tous des terres rares. Ils sont chimiquement très similaires au lanthane, d'où leur nom. On les trouve naturellement sous forme de cations trivalents, à l'exception du cérium (qui présente les états +3 et +4) et de l'euporium Eu (qui présente les états +2 et +3). En raison de leur similitude poussée, on les représente souvent indistinctement avec le pseudo-symbole chimique Ln, désignant n'importe quel lanthanide.

Les lanthanides plus lourds que Ce atteignent difficilement le degré d'oxydation +4. Ceci s'explique par le fait que les orbitales f sont relativement internes: il est difficile d'enlever des électrons f, ces électrons sont également peu disponibles pour former des liaisons covalentes, ce qui explique que les ions des éléments de ces séries, forment des complexes sans préférence quant à leur géométrie de coordination. D'une manière générale, les lanthanides sont très électropositifs.

Le rayon ionique des cations décroît tous au long de la période en vertu du phénomène appelé contraction des lanthanides: l'efficacité d'écrantage du noyau par les électrons d'une orbitale f est en effet assez faible (l'ordre d'efficacité décroissante par orbitale atomique étant $s > p > d > f$) et ne compense pas la charge croissante du noyau atomique quand le numéro atomique augmente. **[4]**

III. CONFIGURATION ELECTRONIQUE ET PROPRIETES CHIMIQUES

Les terres rares ont toutes la même configuration électronique externe et, de ce fait, des propriétés chimiques très voisines. Les lanthanides ne diffèrent que par la structure d'une couche plus interne: ce sont des éléments dits de transition interne. Cette particularité explique leur regroupement et fait qu'ils possèdent des propriétés physiques et chimiques analogues. Leur grande affinité pour l'oxygène se traduit par une pyrophoricité importante du métal ainsi que par la grande stabilité de la liaison terre rare/oxygène (formation d'oxydes très réfractaires).

Les terres rares se combinent aisément aux anions pour donner des sels, solubles (chlorures, nitrates) ou insolubles (sulfures, fluorures, carbonates, oxalates, phosphates). Elles peuvent être mises en jeu dans un grand nombre de composés minéraux de synthèse (borates, molybdates, silicates) et sont également facilement chélatées (liées à deux ou plusieurs sites distincts d'un même ligand) par des molécules organiques pour former des complexes très stables. **[3-4]**

IV. METHODES D'EXTRACTION

Aucun développement technologique des terres rares n'aurait été possible sans des techniques de séparation très élaborées, rendues nécessaires par la similitude des propriétés chimiques des éléments à isoler. Les cristallisations fractionnées utilisées au début du XX^e siècle, puis les méthodes utilisant les résines échangeuses d'ions ont permis l'accès aux différentes terres rares avec des puretés satisfaisantes et se sont accompagnées des premières applications industrielles (manchons à incandescence, pierres à briquet, applications verrières et métallurgiques). Les exigences des marchés, en qualité et tonnage, ont justifié la mise en pratique des méthodes d'extraction par solvant. Elles ont permis l'obtention industrielle des oxydes ou sels des terres rares avec des puretés de plus en plus élevées (> 99,99 %), indispensables pour des applications en optique essentiellement.

Les lanthanides de faible numéro atomique, c'est-à-dire les plus légers, se rencontrent essentiellement dans les minéraux de monazite (LnPO_4); les plus lourds sont extraits surtout de la gadolinite. Le prométhium, qui ne possède que des isotopes radioactifs, a été séparé des produits de fission de l'uranium 235. Leurs propriétés physiques et chimiques étant très voisines, leur séparation est difficile. Elle se fait principalement par cristallisation fractionnée, échange d'ions sur résine et extraction par solvant. Les métaux sont obtenus soit par électrolyse des chlorures fondus, soit par réduction des chlorures ou des fluorures anhydres, respectivement par le sodium (pour les lanthanides légers) ou le magnésium (pour les lanthanides lourds). Ils sont ensuite purifiés par distillation [4].

V. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Les grandes applications industrielles mettent en œuvre des terres rares de natures et de spécificités fort différentes. En métallurgie, leur rôle principal est celui de piège à oxygène, soufre ou autres éléments délétères pour les propriétés des fontes ou des aciers. Très souvent employées comme additifs structuraux, elles permettent aussi de contrôler la morphologie des inclusions de sulfures dans les aciers et la sphéroïdisation des impuretés de graphite dans les fontes (amélioration de la ductilité des matériaux ainsi que de leur résistance thermique ou mécanique).

Dans le domaine de la catalyse, les propriétés chimiques des terres rares leur confèrent un intérêt considérable pour améliorer la stabilité, l'activité ou la sélectivité des systèmes catalytiques. Ainsi, les catalyseurs multifonctionnels permettant de réduire les teneurs des gaz d'échappement en monoxydes de carbone et d'azote et en hydrocarbures sont constitués de métal précieux déposé sur un support d'alumine comportant de l'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium, dans des teneurs de l'ordre de 20 % en poids, joue le rôle, grâce à ses propriétés oxydo-réductrices, de régulateur de la teneur en oxygène du mélange gazeux (meilleure activité catalytique globale).

Les applications industrielles des terres rares dans le domaine de la céramique et du verre sont très variées: obtention du pourpre (néodyme), du vert (praséodyme) ou du rose (erbium) dans les verres de cristallerie ou ophtalmiques. Le cérium combiné au titane permet de réaliser un jaune vif, très utilisé pour les articles de table, mais son utilisation principale s'effectue dans le domaine de la décoloration: il oxyde certaines impuretés, colorées (fer divalent) ou, du fait de sa forte absorption des ultraviolets et des électrons, évite le noircissement des verres sous l'effet de ces radiations (vitres, bouteilles, verres de lunettes soumis en permanence aux ultraviolets, face avant de tubes télévision ou fenêtre sous rayonnement de haute énergie). Quant au lanthane, il permet

l'obtention de verres boratés à haut indice de réfraction et faible dispersivité, indispensables en optique de précision pour la réalisation d'objectifs photographiques ou de lentilles de microscopes par exemple.

Les émissions lumineuses quasi monochromatiques sont mises à profit pour l'obtention de performances exceptionnelles en télévision, éclairage ou radioluminescence. Les luminophores aux terres rares utilisés pour l'éclairage ont permis la réalisation de tubes fluorescents trichromatique : la radiation ultraviolette, émise par des gouttelettes de mercure excité entre deux électrodes, est transformée en lumière visible au moyen de trois luminophores dont les activateurs émettent chacun une des couleurs fondamentales (europium divalent pour le bleu et trivalent pour le rouge, terbium pour le vert). Les rendements lumineux et les durées de vie de ces tubes sont plusieurs fois supérieurs à ceux des lampes à incandescence traditionnelles.

En radio luminescence, une absorption intense des rayons X, un excellent rendement de conversion en lumière visible et une longueur d'onde d'émission bien adaptée à la sensibilité maximale des émulsions photographiques utilisées font des luminophores aux terres rares les matériaux de choix dans les écrans utilisés pour transformer une image radiologique médicale en image optique.

Les propriétés magnétiques exceptionnelles obtenues dans les alliages «élément de transition/terre rare» sont mises en œuvre dans les aimants permanents (SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). La plus spectaculaire conséquence de leur utilisation a été la miniaturisation des aimants, ce qui s'est traduit en haute-fidélité ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) par une diminution considérable du volume des haut-parleurs ou des micros (casques de baladeurs, notamment). D'autre part, le faible coût et les excellentes propriétés magnétiques des aimants au néodyme en font des matériaux prometteurs pour le remplacement des électroaimants (en particulier dans l'industrie automobile pour remplacer les bobinages) [4].

VI. REVUE SUR LE SAMARIUM

1. Historique

Le samarium a été découvert par spectroscopie en 1853 par le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac, par l'observation de ses fines raies d'absorption dans le Didymium. Il fut isolé (sous forme d'un mélange de deux oxydes) à Paris en 1879 par le chimiste français Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran à partir de la Smarskite-(Y) [5], un minéral de formule chimique [(Y, Ce,U, Fe)₃(Nb, Ta,Ti)₅O₁₆]. En 1901, le chimiste français Eugène Anatole Demarçay réussit à séparer les deux oxydes et à découvrir ainsi l'euporium. Le nom du samarium provient de celui de la samarskite découverte par le Colonel Samarsky dans une mine de l'Oural.

2. Caractéristiques

Le samarium est un métal rare sur la Terre. Il est de couleur argentée, relativement stable à l'air libre et s'enflamme spontanément à 150 °C. Trois modifications de la structure du métal existent notamment à 734 °C et 922 °C.



Figure 3: Samarium

2.1. Produits disponibles

Tableau 05 : *Produits disponibles de Samarium et leurs applications*

Produit	Principales applications
Samarium oxyde	Catalyseur, céramique, le verre, l'absorption des neutrons.
Samarium métal	Aimants, cibles de pulvérisation

2.2. Propriétés physicochimiques du samarium

Tableau 06 : propriétés physicochimiques du samarium.

Nom	Samarium, Z(62)
Symbole	Sm
Série chimique	Lanthanides
Période, Famille, Bloc	L/A, 6, f
Densité	7,520 g·cm⁻³(25 °C)
Couleur	Blanc argenté
Masse atomique	150,36 ± 0,03 uma
Rayon atomique	185 pm
Rayon de covalence	1,98 ± 0,08 Å
Configuration électronique	[Xe] 4f⁶ 6s²
Electron par niveau d'énergie	2, 8, 18, 24, 8, 2
État d'oxydation	+ 3
Oxyde	Basique
Température de fusion	1 072 °C
Température d'ébullition	1 794 °C
Energie de fusion	8,63 kJ·mol⁻¹

Energie de vaporisation	166,4 kJ·mol⁻¹
Volume molaire	19,98×10⁻⁶ m³·mole⁻¹
Électronégativité (Pauling)	1,17
Chaleur massique	200 J·kg⁻¹·K⁻¹
Conductivité électrique	0,956×10⁶ S·m⁻¹
Conductivité thermique	13,3 W·m⁻¹·K⁻¹
Energie d'ionisation	8,993 eV

3. Utilisations

- **Aimants permanents** : en alliage avec le cobalt sous formes de SmCo₅ et de Sm₂Co₁₇. Les aimants en SmCo₅ possèdent la résistance de démagnétisation la plus élevée connue à ce jour.
- **Capteur de neutrons** : le samarium possède une très grande capacité de capture des neutrons thermiques. Ses isotopes sont des produits de fission communs dans les réacteurs nucléaires particulièrement l'isotope 149 qui est un poison neutronique, le samarium 149 s'accumule dans le cœur du réacteur créant une perte de réactivité que l'on appelle l'empoisonnement au samarium, dont le mécanisme est proche de l'empoisonnement au xénon.
- **Électronique** : des condensateurs céramiques utilisent un diélectrique à base d'oxydes de lanthane, de néodyme ou de samarium.
- **Optique** : ajouté au verre, son oxyde Sm₂O₃ permet une forte absorption de l'infrarouge.
- **Médecine** : Le ¹⁵³Sm est utilisé en radiothérapie symptomatique, principalement pour soulager les douleurs dues aux métastases osseuses.
- On le retrouve aussi dans les microphones de guitares électriques comme dans les barres de contrôle de certains réacteurs nucléaires.

4. Effet sur la santé

Le samarium appartient à la famille des terres rares (lanthanides + scandium + Yttrium). Les terres rares ont tous des propriétés comparables. Les terres rares sont essentiellement présentes dans deux types de minerais: la monazite et la bastnaésite. Elles sont utilisées en catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescente,...). On trouve peu de Samarium dans la nature, car il est présent dans de petites quantités. Le samarium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ceci peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. En général, le samarium et les terres rares ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.

5. Effet biologique

Le samarium métallique n'a pas de rôle biologique connu dans le corps humain. Les sels de samarium sont réputés stimuler le métabolisme, mais il n'est pas certain que cet effet provienne du samarium lui-même plutôt que des autres lanthanides présents avec lui. La quantité totale de samarium chez l'adulte est de l'ordre de 50 µg, essentiellement dans le foie et les reins avec environ 8 µg /L dans le sang.

Après ingestion, seuls 0,05 % des sels de samarium sont absorbés dans le sang, le reste étant directement excrété. [5]

Depuis le sang, environ 45 % du samarium passe dans le foie et 45 % se dépose à la surface des os, où il demeure environ dix ans, les 10 % restants étant à leur tour excrétés. Le samarium n'est généralement pas absorbé par les plantes dans des quantités mesurables et n'entre donc pas dans l'alimentation humaine. Les sels du samarium insolubles dans l'eau ne sont pas toxiques, ceux qui sont solubles l'étant légèrement. [6]

6. Impact sur l'environnement

En général, le samarium et les terres rares sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple). Le samarium s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et finalement, on va augmenter les concentrations en samarium et en terre rare en général chez l'homme, les animaux et dans le sol. Chez les animaux aquatiques, le samarium provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux.

CHAPITRE III : LES PARTICULES MAGNETIQUES.

La nanoscience est l'une des plus importantes recherches et développements dans la science moderne. L'utilisation des matériaux de taille nanométrique offre plusieurs avantages due à leurs taille unique et leurs propriétés physiques. Dans un contexte où les technologies actuelles permettent de manipuler la matière et de synthétiser des produits à l'échelle atomique, les nanoparticules démontrent des propriétés totalement différentes des produits de même composition mais de plus forte taille [17].

I-1. QU'EST CE QU'UNE NANOPARTICULE ?

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

Une remarque est associée à cette définition : « Propriétés uniques qui différencient les nanoparticules des matériaux d'origine, typiquement développées à une échelle critique de 100 nm ». Les « nouvelles propriétés » mentionnées sont donc entièrement dépendantes du fait qu'à l'échelle des nanoparticules, les propriétés physico-chimiques de celles-ci sont différentes des propriétés du solide macroscopique, en partie due à leur rapport surface/volume élevé ainsi qu'à des effets quantiques de taille [18].

II. PARTICULES MAGNETIQUES

Les nanotechnologies ouvrent aujourd'hui de nouvelles perspectives dans de nombreux domaines, de la médecine (analyses médicales, vectorisation de médicaments, prothèses) à l'environnement (épuration de l'eau, pots catalytiques, capteurs), via l'optique (éclairage, imagerie) et l'électronique (stockage de l'information) [19].

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

Ces suspensions colloïdales sont constituées de nanoparticules magnétiques dispersées dans un solvant non magnétique, aqueux ou organique. Les nanoparticules magnétiques considérées sont le plus souvent des oxydes mixtes de fer(III) et d'un autre métal de transition divalent M (Fe, Co, Ni, Mn, Zn) sous la forme générale Fe_2MO_4 [20].

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

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

II.1. DEFINITION D'UN FERROFLUIDE

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



Figure 04 : *Schéma de ferrofluide magnétique.*

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

Il faut signaler que la réponse magnétique d'un ferrofluide est due à l'interaction des particules magnétiques avec les molécules de solvant qui les entourent. Ces interactions sont suffisamment fortes pour que le comportement magnétique des particules se transmette à l'ensemble du liquide : celui-ci acquiert donc ainsi un comportement magnétique global et peut se déplacer et se déformer sous l'action d'un champ magnétique tout en restant monophasique.

II.2. COMPOSITION CHIMIQUE

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

Les particules solides

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

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

Le liquide porteur

On distingue deux types :

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

II.3. EXEMPLES DE QUELQUES FERROFLUIDES

Le matériau le plus communément rencontré est l'oxyde de fer qui existe avec différentes stoechiométries : Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 . Il est synthétisé à partir d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} en milieu basique. Ce matériau est l'un des moins chers existant et donne lieu à toute une famille de matériaux. En effet, dans les ferrites Fe_3O_4 , on peut remplacer les cations Fe^{2+} par d'autres cations divalents comme Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Mg^{2+} ainsi que leurs alliages. On peut ainsi ajuster le moment magnétique de la ferrite selon les propriétés recherchées [20].

II.4. PROPRIETES MAGNETIQUES DES GRAINS PARTICULAIRES

Les particules magnétiques sont constituées d'une matrice complexe contenant des grains d'oxyde de fer, Fe_2O_3 (Maghémite) qui porte un moment magnétique permanent orienté suivant un axe principal d'aimantation. En l'absence de champ magnétique, le moment magnétique de ces grains est orienté de manière aléatoire au sein de la particule et aucun moment global n'apparaît au niveau de la particule. Sous l'action d'un champ magnétique

extérieur, tous les moments magnétiques des grains s'alignent dans la direction du champ, conférant à la particule un moment dipolaire magnétique global [21].

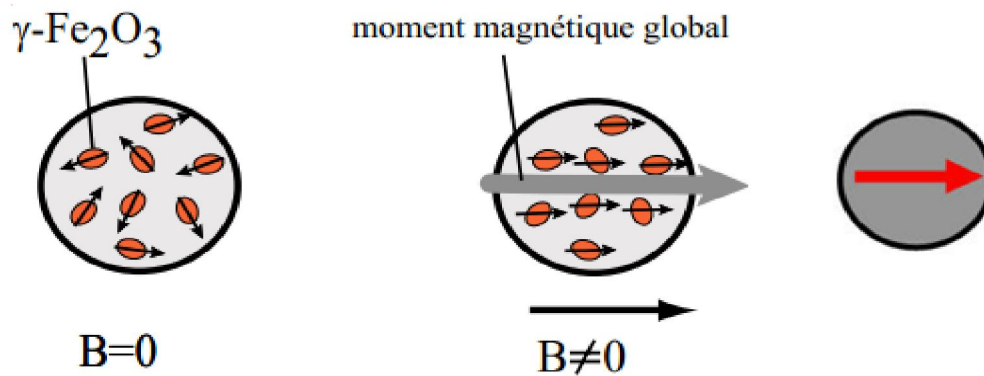


Figure 05 : Particules sous champ magnétique, pour un champ nul, le moment des grains est aléatoire, pour un champ donné les grains acquièrent un moment magnétique homogène.

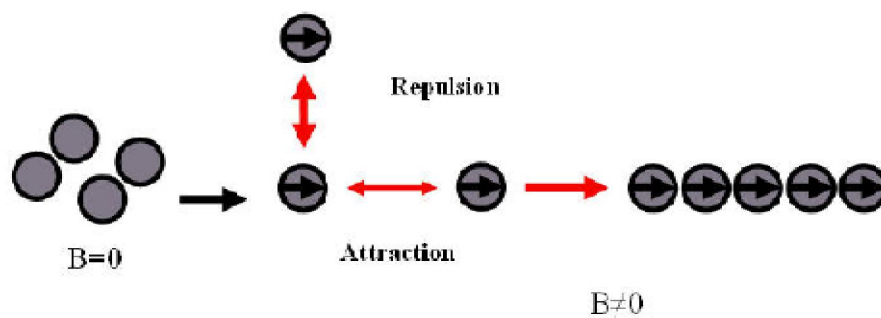


Figure 06 : Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique.

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur (Figure 07), tous les moments magnétiques des grains s'alignent dans la direction du champ, conférant à la particule un moment dipolaire magnétique global [21].

Les interactions dipolaires magnétiques sont anisotropes : dans la direction du champ, les interactions sont attractives et perpendiculairement au champ, elles sont répulsives. Ainsi, pour minimiser l'énergie magnétique totale du système, les particules s'auto-organisent sous forme de chaînes dans la direction du champ magnétique extérieur. Les billes interagissent alors de façon attractive ou répulsive, suivant l'angle entre la direction du dipôle et la direction définie par les deux particules (Figures 06 et 07).

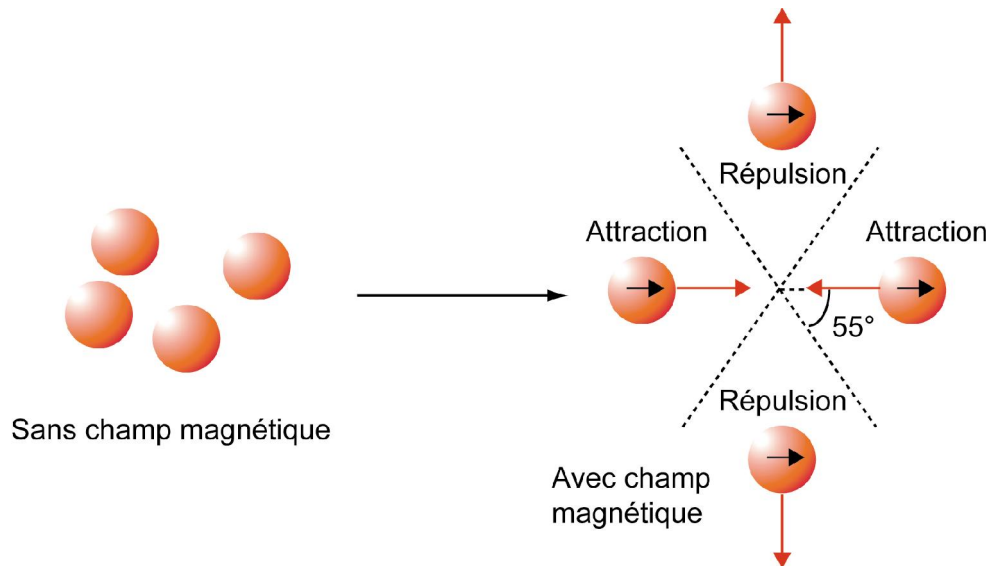


Figure 07: *Comportement des particules magnétiques sous champ magnétique. En l'absence de champ, leur mouvement est brownien. Elles acquièrent une aimantation sous champ et interagissent alors soit de manière attractive, soit de manière répulsive [22].*

Les ferrofluides possèdent de très fortes propriétés magnétiques [21] :

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

II.5. STABILITE

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

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

Dans le cas où les forces attractives l'emportent sur les forces répulsives, le ferrofluide n'est plus stable. Cela entraîne une séparation du liquide en plusieurs phases et/ou une précipitation des

nanoparticules. Afin d'éviter ce phénomène, la taille des nanoparticules doit être de l'ordre du nanomètre et doivent se repousser à courte distance. La répulsion interparticulaire est liée au choix du solvant et à la présence de surfactants (agents dispersants) à la surface des nanoparticules. Ces surfactants permettent de plus de solubiliser la nanoparticule.

II.6. UTILISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES

Les nano-particules sont intéressantes dans un grand nombre d'applications. Ainsi dans le domaine médical les scientifiques espèrent les utiliser pour délivrer des médicaments anti-cancer ou des atomes radio-nucléides exactement sur les zones à traiter. Ils espèrent aussi s'en servir pour améliorer le contraste dans l'imagerie médicale par résonance magnétique (IRM) [22].

Aussi, au cours de ces dernières décennies on parle de séparation magnétique surtout dans le domaine de la dépollution. Par exemple la rétention des polluants organiques et minéraux présents dans des eaux usées par des particules magnétiques [23]. Ces billes pourraient ainsi être séparées magnétiquement de l'effluent à traiter, diminuant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires.

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

Dans le domaine informatique, de telles nano-particules devraient permettre le développement de nouvelles technologies de stockage de données.

III. LES OXYDES DE FER MAGNETIQUES

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

III.1. DEFINITION

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

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

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

III.2. PRINCIPAUX TYPES D'OXYDES DE FER

III.2. 1. L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Parmi les oxydes de fer, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est la phase thermodynamiquement stable pour les gros grains ($\phi > 20$ nm). De structure rhomboédrique de paramètres de maille $a = 5,038$ Å et $c = 13,776$ Å, elle est majoritairement synthétisée à partir d'ions ferriques (Fe^{3+}).

L'hématite est également formée par grossissement de grains d'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) lors de traitements thermiques (aux alentours de 400-450°C à pression atmosphérique ou à hautes pressions).

Elle ne possède pas de propriété paramagnétique et n'est donc pas utilisable pour des applications d'agents de contraste en IRM. L'hématite a donc été la phase à éviter durant les synthèses[24].

III.2. 2. La magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

La magnétite cristallise dans un système cubique. Elle est construite à partir de l'arrangement cubique faces centrées des anions oxygène O^{2-} . La magnétite est de structure dite spinelle AB_2O_4 (Figure 10) avec **A** les atomes en sites tétraédriques entourés de quatre ions O^{2-} et **B** les atomes en sites octaédriques entourés de six ions O^{2-} .

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

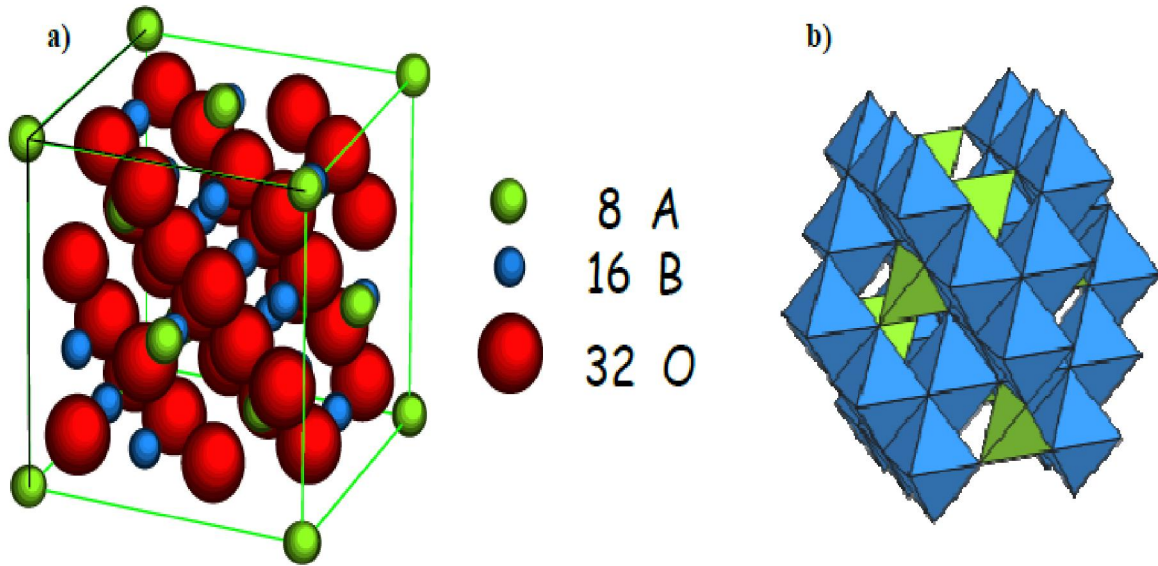


Figure 08 : Représentation de la structure cristallographique d'une structure spinelle AB_2O_4 avec une origine prise sur un site tétraédrique.

III.3. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER

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

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

III.3. 1. Conditions de synthèse

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

Des solutions de Fe^{2+} (2M) et Fe^{3+} (1M) sont préparées en dissolvant $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de HCl. Une fois l'équilibre thermique atteint, le pH de la solution est augmenté par ajout d'une quantité adéquate de base à l'aide d'une pompe péristaltique, ce qui provoque le changement de couleur de la solution de l'orange au brun puis au noir marquant la fin de la réaction. Les nanoparticules obtenues que ce soit après la

première étape de précipitation à 70°C ou après le traitement hydrothermal, sont récupérées par décantation magnétique ou par centrifugation et lavées à plusieurs reprises avec de l'eau ultra pure désoxygénée pour éliminer le chlore et l'excès de base, puis séchées[25].

IV. FONCTIONNALISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES

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

La fonctionnalisation de la surface des nanoparticules peut être effectuée par un polyélectrolyte, ce qui permettra la fixation d'un grand nombre d'ions ou de molécules chargées. Une autre voie étudiée permettant d'obtenir un matériau magnétique efficace en adsorption est l'insertion de nanoparticules magnétiques dans un sorbant.

De même, il est possible d'introduire des nanoparticules magnétiques au sein d'une particule de charbon actif, sans modifier la surface spécifique, et donc la capacité d'adsorption, de ce matériau[25].

V. REVUE SUR LE CHARBON ACTIF

Le charbon actif ou charbon activé est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse[26].

On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation à haute température, présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur la surface de l'adsorbant par des liaisons faibles. Cette interaction de faible intensité est appelée force de Van der Waals.

V.1.Fabrication

Le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone: bois, écorce, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers.

La fabrication se décompose en deux étapes :

- Une première étape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse), à forte température, des produits constituants. Une première porosité est créée par cette étape, en effet les éléments autres que le carbone laissent des pores dans la matrice carbonée lorsqu'ils se volatilisent.
- Une deuxième étape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts :
 - L'activation physique, nouvelle combustion avec choc thermique (de 900 à 1 000 °C), effectuée dans un courant d'air et de vapeur d'eau, injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), Ce procédé donne un charbon à pores étroits,
 - L'activation chimique, surtout par de l'acide phosphorique entre 400 °C et 500 °C. Ce procédé donne un charbon à pores plus larges.

Les charbons peuvent aussi être activés physiquement au CO₂, ou chimiquement par des acides de Lewis (historiquement le chlorure de zinc était très utilisé) ou de l'hydroxyde de potassium. Lorsque les charbons sont activés chimiquement, l'agent d'activation est rincé et recyclé.

V.2. Propriétés

La surface développée par le charbon actif est énorme : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2 500 m². Il est hydrophobe.

L'adsorption des gaz nécessite des pores de 1 à 2 nm, alors que des pores de 2 à 10 nm suffisent pour l'adsorption des liquides.

V.3. Utilisations

.Filtration

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques .

- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides, filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine) ;
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

.Chimie

- Déchloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.).
- Traitement des effluents liquides ;
- Décoloration du sucre .
- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

.Industrie

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).

.Médecine

- Il a été utilisé en tant que chélateur dans un grand nombre d'intoxications, toutefois les indications ont été très restreintes, principalement en raison des délais de prise en charge : le charbon activé cesse d'être utile au-delà de 3-4 heures après l'intoxication.
- Diarrhées, le charbon actif étant un constipant ou anti diarrhéique.
- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.

.Agroalimentaire

Le charbon actif est largement répandu dans l'agroalimentaire. Le charbon actif est utilisé pour deux familles d'applications : pour ses propriétés de décoloration d'une part et pour sa capacité à purifier d'autre part. On trouve du charbon actif dans :

- La décoloration des édulcorants (glucose, saccharose, et dérivés de l'industrie de l'amidon), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines.
- La purification des huiles végétales et animales, la production d'eau "ingrédient" pour tout type de **produit alimentaire**.

Chapitre IV : Technique d'analyse (UV-Visible).

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde entre 200 nm - 800 nm. Cette technique sera utilisée pour déterminer les concentrations du Samarium présent dans le milieu aqueux et déduire la quantité du métal adsorbé par les particules magnétiques.

I. 1. L'APPAREIL UTILISE

Tout au long de cette étude, les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SPECORD 210 PLUS de notre laboratoire. Ce dernier est piloté par ordinateur et sa gamme de travail varie entre 200 – 800 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel WinASPECT PLUS.



Figure 09 : *Appareil de l'Ultraviolet-visible.*

I.2. PRINCIPE DE SPECTROPHOTOMETRE UV/VISIBLE :

La spectrométrie UV Visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Le principe de la méthode est le suivant:

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur.

Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre).

Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

Le schéma général d'un dispositif d'analyse par UV-visible est représenté dans la figure suivante :

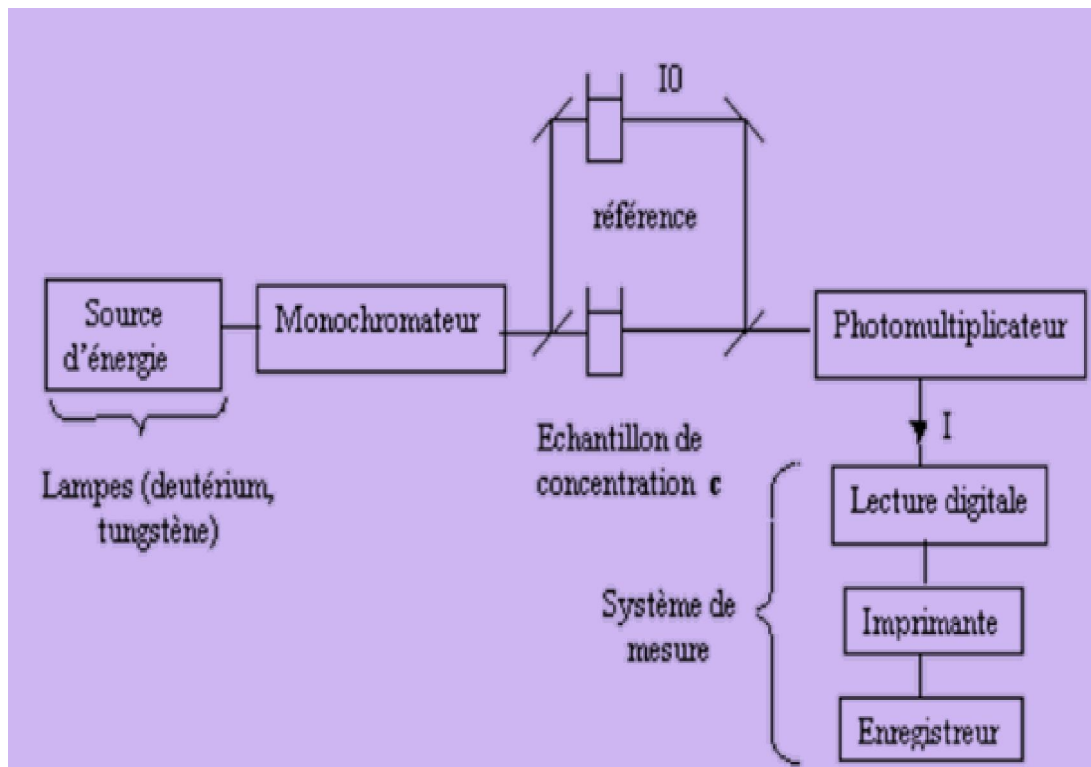


Figure 10: Dispositif générale pour une analyse UV-Visible.

La méthode décrite concerne la partie du spectre qui s'étend de l'ultraviolet (200nm ÷ 360 nm) jusqu'au visible (360 ÷ 800 nm).

Loi de Beer - Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique qui traverse une épaisseur L de solution d'un corps absorbant. Soit I_0 l'intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution et I son intensité à la sortie. Soit C la concentration du corps absorbant. La loi de Beer - Lambert a la forme [27]:

$$\text{Absorbance} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L C$$

où A = extinction ou absorbance ou densité optique, L = épaisseur de la cuve toujours exprimée en cm, ϵ = coefficient d'extinction molaire ou d'absorption molaire. L' ϵ dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant et C = concentration de l'analyte exprimée en mol/litre.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuves de même épaisseur (L), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant. On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale.

Partie expérimentale

INTRODUCTION

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

Le travail porte sur:

- A. Etude de l'extraction de Samarium(III) à partir d'une solution aqueuse par le charbon actif magnétisé.
- B. Etude de la désorption de Samarium(III) retenu sur le charbon actif magnétisé.

La technique d'extraction utilisée est l'extraction Liquide-Solide.

Le Samarium(III) est analysé par spectrophotométrie visible. Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leurs effets sur la capacité de sorption, et qui sont:

- ✓ Effet du temps d'agitation,
- ✓ Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- ✓ Effet de la concentration initiale de Sm(III),
- ✓ Effet de sel,
- ✓ Effet de la température,

Ainsi que les paramètres suivants sur la désorption de Samarium:

- ✓ Effet de la nature de l'éluant,
- ✓ Effet de la concentration de l'éluant.

I. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

Solution tampon à pH=4 (VWR PROLABO), Arsénazo (III) (M=820,34 g/mol) (Alfa Aésar), Nitrate de Samarium (III) hexa-hydrate $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH), Acide nitrique HNO_3 (69%), Acide chlorhydrique HCl (38%) fournis par ORGANICS, Acide Sulfurique H_2SO_4 , Acide Acétique CH_3COOH , Nitrate de sodium NaNO_3 , Nitrate d'Ammonium NH_4NO_3 , Thiosulfate de Sodium (M=158,11 g/mol), Acétate de Sodium CH_3COONa , Nitrate de Sodium NaNO_3 et Charbon actif magnétisé.

II. APPAREILS ET VERRERIES UTILISES

- Banc vibrant multiposte (Haier),
- Aimant
- Appareillage pour produire l'eau déminéralisée (DP 1500)
- une balance analytique (OHAUS).
- Bain thermostaté avec dispositif de moteur d'agitation et agitateur en verre (Labtech).
- Vortex (IKA)
- pH mètre de marque (Adwa) muni d'une électrode de pH combinée,
- Micropipettes, de volumes variables 5 – 50, 20 - 200 et 100 - 1000 μl (Accumax),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (Specord 210 plus)
- Verreries ordinaires (bêchers, erlenmeyers, éprouvette....) et de mesure (pipettes, fioles jaugées,

III. PREPARATION DES SOLUTIONS

1. Préparation d'une solution de samarium à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on introduit 0,222g de Samarium (III) nitrate hexa-hydrate $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($444,47 \text{ g.mol}^{-1}$), puis on ajoute une quantité d'eau distillée pour

dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

2. Préparation de la solution d'arsenazo(III) à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit une masse d'arsenazo (III) = 0,082g. Elle est dissoute dans de l'eau distillée puis on complète jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

IV. PROCEDE D'EXTRACTION

L'extraction liquide-solide de Samarium est réalisée dans des béchers de 10 mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (4mL) est mis en contact avec une quantité pesée (0,01g) de charbon actif magnétisé, pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de la vitesse d'agitation (250 tpm) etc... A la fin de l'extraction les deux phases liquide et solide sont séparées, puis la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

IV.1. Dosage de la solution aqueuse de samarium (III)

Le dosage de Samarium, avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-arsenazo (III) qui est de 654 nm. Diverses solutions de Sm(III) à différentes concentrations ont été préparées, et pour chaque solution 100 μL a été prélevé et a été mis dans un tube à essais contenant 1,8 mL de la solution tampon et 1mL de la solution d'arsenazo (III). Pour la référence, on introduit dans un tube à essais les mêmes solutions d'arsenazo (III) et de tampon mais en remplaçant la solution de Samarium par de l'eau distillée.

V. EXTRACTION DE SAMARIUM

V.1. Détermination du temps d'équilibre

La détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre le maximum d'extraction se fait par une étude cinétique.

Pour cela, on prend des béchers dans lesquels on introduit la même quantité (0,01g) et on ajoute 4 mL d'une solution de Samarium. On applique une agitation de 250 tpm à l'aide d'un agitateur magnétique multipostes pendant une durée de temps déterminée et différente (allant de 10 à 60 minutes) pour chaque mélange. Une fois les deux phases séparées, la phase

aqueuse est analysée par UV-Visible. Pour chaque mélange on calcule le rendement d'extraction et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps.

VI. ETUDE PARAMETRIQUE

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de Samarium par le charbon actif magnétique, différents paramètres ont été étudiés:

1. Effet du temps d'agitation

Dans sept béchers, on met en contact une quantité de (0,01g) de charbon actif magnétique et 4 mL de la solution de Samarium de concentration 10^{-3} M. On met les béchers sous agitation de 250 tpm sous les mêmes conditions opératoires et à la température ambiante de $23\pm 1^{\circ}\text{C}$; on varie le temps d'extraction de 10 à 60 min. Après séparation des deux phases, une analyse de la phase aqueuse est effectuée sur UV-Visible.

2. Effet du pH initial de la phase aqueuse

Dans des tubes à essais, on introduit 10mL de la solution de Samarium de concentration 10^{-3}M à laquelle on ajoute l'acide nitrique soit l'hydroxyde de Sodium (cet ajout permet d'avoir des solutions de Samarium à différents pH, et en gardant constante la concentration en Sm^{3+}). Dans des erlens on introduit une masse = 0,01g et on y ajoute 4 mL de solution de Samarium dont le pH a été fixé. Les deux phases sont mises sous agitation de 250 tpm durant 15 min.. Après le temps écoulé, on sépare les deux phases. Des prélèvements de 100 μL de la phase aqueuse sont effectués pour analyse sur UV-Visible.

3. Effet de la concentration

Diverses concentrations de solutions de $\text{Sm}(\text{III})$ ont été préparées dans des fioles de 20mL et mélangées chacune avec la même masse = 0,01g et mises sous agitation de 250 tpm pendant 15 min. Les deux phases sont séparées et des prélèvements ont été faits pour l'analyse par UV-Visible.

4. Effet de sel

A chaque mélange de solution de Sm(III) de même concentration initiale, même volume (4mL), même pH initial (5,6) et même masse (0,01 g); on ajoute une quantité pesée d'Acétate de Sodium pour chaque expérience. Chaque mélange est soumis à une forte agitation de 250 tpm pendant le temps de 15 min. Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par UV-Visible.

L'extraction est réalisée de la même manière que précédemment décrite avec le Thiosulfate de Sodium, le Nitrate d'Ammonium $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ et le Nitrate de Sodium NaNO_3 .

5. Effet de la température

Dans des béchers, on introduit les mêmes quantités (0,01g) ; ensuite on ajoute les mêmes volumes de Samarium de concentration 10^{-3} M (4 mL) sous une agitation de 250 tpm pendant 15 min, mais à différentes températures (23, 30, 40 et $50 \pm 1^\circ\text{C}$).

Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées et un prélèvement de 100 μL de la phase aqueuse est analysé par UV-Visible.

VII. ETUDE DE L'ELUTION

1. Choix de l'éluant

Dans un erlen on introduit un volume de 80 mL de la solution de Samarium de concentration 10^{-3} M. On ajoute une masse de 0,2g de le charbon actif magnétisé.

On met sous agitation pendant 10 min, ensuite on sépare les deux phases. La phase solide (résine) est séchée par du papier absorbant.

Dans des béchers de 10 mL, on introduit 0,01 g de charbon actif magnétisé. On sèche et on ajoute 4mL de différents éluants: HCl, HNO_3 , H_2SO_4 et CH_3COOH .

Les deux phases sont mises sous agitation de 250 tpm durant 2 heures. Après, les deux phases sont séparées et des prélèvements ont été faits pour l'analyse par UV-Visible.

2. Concentration de l'éluant

Diverses concentrations de l'éluant (H_2SO_4) ont été préparées dans des fioles de 20mL et mélangées chacune avec la même masse (0,01g) de charbon actif magnétique saturé, puis mises sous agitation de 250 tpm pendant 2 heures à la température ambiante. Les deux phases sont séparées et des prélèvements ont été faits pour l'analyse par UV-Visible.

Cette partie décrit l'ensemble des résultats ainsi que les interprétations.

I. ANALYSE PAR UV-VISIBLE

Pour la détermination de la concentration du samarium (III) dans les différentes solutions, on était obligé de procéder par un étalonnage externe en utilisant une courbe d'étalonnage qui donne l'absorption en fonction de la concentration du samarium (mole/L).

I. 1. COURBE D'ETALONNAGE

La réaction de l'Arsénazo (III) avec Sm (III) est très rapide pour former un complexe de couleur verte, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 654 \text{ nm}$).

Différentes concentrations de Sm(III) variants de 10^{-4} M à 10^{-3} 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:

- ✓ *1,8 mL de solution tampon à pH=4,0*
- ✓ *1 mL d'Az(III) 10^{-4} M .*
- ✓ *100 μL de Sm(III) à différentes concentrations.*
- ✓ *H₂O comme référence.*
- ✓ *$\lambda_{\max} = 654 \text{ nm}$.*

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 11** qui donne l'absorbance d'une solution de Samarium en fonction de sa concentration.

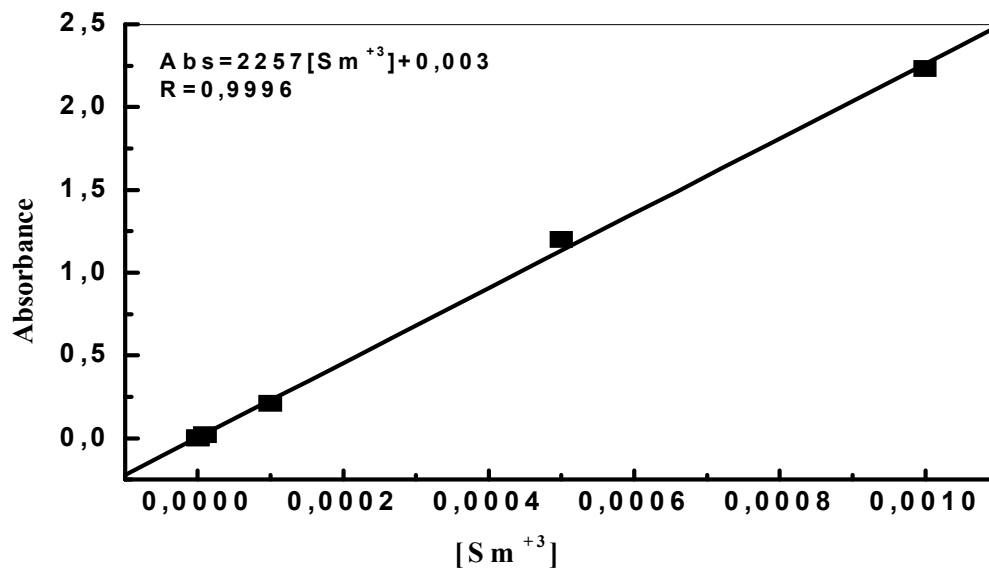


Figure 11: Absorbance des solutions en fonction des concentrations de Sm^{3+}

I. 2. CALCULS DE LA CONCENTRATION EN SAMARIUM

Dans cet intervalle de concentration, la droite qui donne l'absorbance en fonction de la concentration permet d'appliquer la loi de Beer Lambert.

L'équation de la courbe est:

$$\text{Absorbance (\%)} = 2257 [Sm^{+3}] + 0,003 \quad (1)$$

$$\text{Avec } R = 0,9996$$

Donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée :

$$\text{Absorbance} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L C \quad (2)$$

On peut tirer l'expression qui donne la concentration en Sm(III) pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle $[1,0 \cdot 10^{-4}$ et $10 \cdot 10^{-4} M]$.

$$[Sm^{3+}] = \text{Abs}/2257 - 0,003/2257 ; \text{ en mol/L} \quad (3)$$

On peut conclure que la droite passe presque par l'origine.

II. EXTRACTION DU SAMARIUM PAR LES PARTICULES MAGNETIQUES

L'extraction du Samarium présent en solution aqueuse par des particules magnétiques est réalisée dans un premier temps dans des erlenmeyers sous une agitation de 250 tour par minute (tpm) à l'aide d'un banc vibrant, de masse de particule (0,01g) et de volume (4mL) de solution de Sm(III) avec des concentrations bien fixées.

La capacité de sorption (q) de Sm(III) par les particules magnétiques est déterminée par la relation suivante :

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot \frac{M}{m} \quad (4)$$

Où : C_0 : concentration initiale de Sm(III) dans la phase aqueuse (mol/L),

C_e : concentration de Sm(III) dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L),

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

M : est la masse molaire de Sm(III) (150,35 g/mol),

m : la masse des particules magnétiques sèches (g).

II. 1. CINETIQUE D'ADSORPTION

L'étude de l'effet du temps de contact (solution aqueuse - particules magnétiques) est réalisée par la mise en contact de 0,01 g de charbon actif magnétique et de 4 mL de solution de samarium dans un intervalle du temps [10 à 60min], sous agitation $\Phi = 250$ tpm.

II. 1. 1. DETERMINATION DU TEMPS D'EQUILIBRE

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres le plus important dans une extraction. C'est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Sm(III) entre la phase aqueuse et la résine (phase solide). Plusieurs mélanges résine – solution de Sm(III) sont soumis à des agitations de 250 tpm pendant des temps allant de 10 jusqu'à 60 minutes (min) et pour une concentration de 10^{-3} M de Samarium. Après la séparation des deux phases, la quantité de Sm(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 (**Figure12**). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.

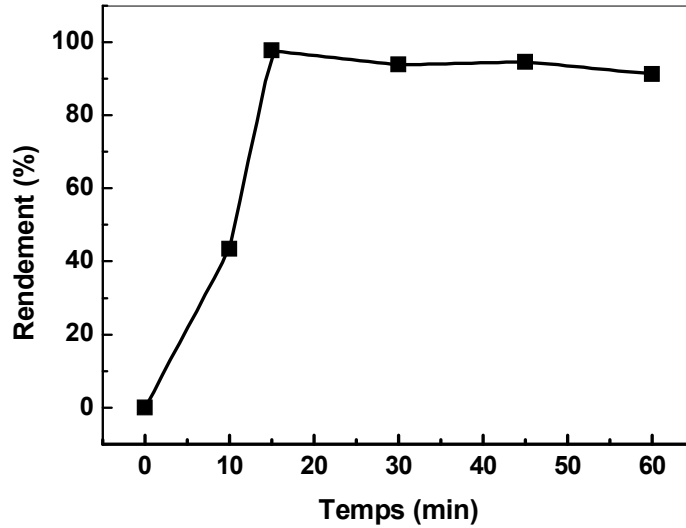


Figure 12: Evolution du rendement d'extraction de Sm(III) par le charbon actif magnétique en fonction du temps.

$V = 4 \text{ mL}; m = 0,01 \text{ g}; pHi = 5,6, \text{ vitesse d'agitation} = 250 \text{ rpm}, T = 23 \pm 1^\circ\text{C}.$

Le temps d'équilibre est de 15 minutes, correspondant à un rendement de 97,65%, soit $q_e = 58,76 \text{ mg/g}.$

Modèle du pseudo premier ordre

Dans ce modèle (modèle de Lagergren), on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [19].

La loi de vitesse s'écrit:

$$dq_t / (q_e - q_t) = K_1 dt \quad (05)$$

Où $k_1 \text{ (mn}^{-1}\text{)}$ est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (05) donne:

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{ln} (q_e) - K_1 t \quad (06)$$

La courbe de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation est représentée dans la **Figure 13**.

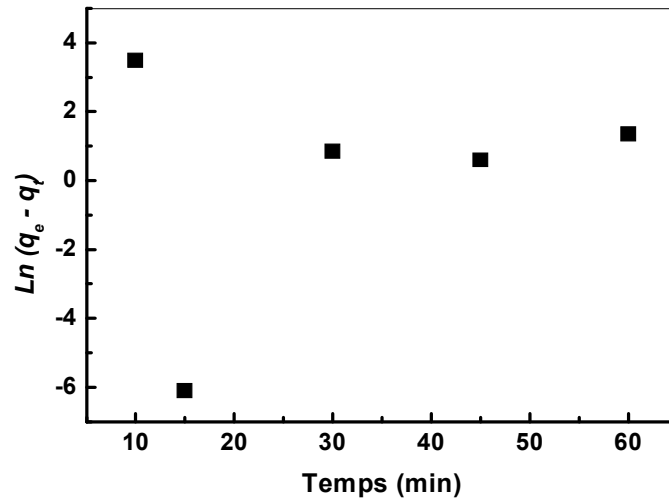


Figure 13: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Samarium par charbon actif magnétique

$$V = 4 \text{ mL}; m = 0,01 \text{ g}; \text{ vitesse d'agitation} = 250 \text{ tpm}, T = 23 \pm 1^\circ\text{C}.$$

Au vu des points obtenus sur la figure 13, le modèle ne s'adapte pas aux valeurs expérimentales.

Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimie sorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [19]. Il est représenté par l'équation (07) suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (07)$$

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

L'intégration de l'équation (07) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(q_e^2 K_2)} + \frac{t}{q_e} \quad (08)$$

La courbe de t/q_t en fonction de t est représentée dans la **Figure 14**.

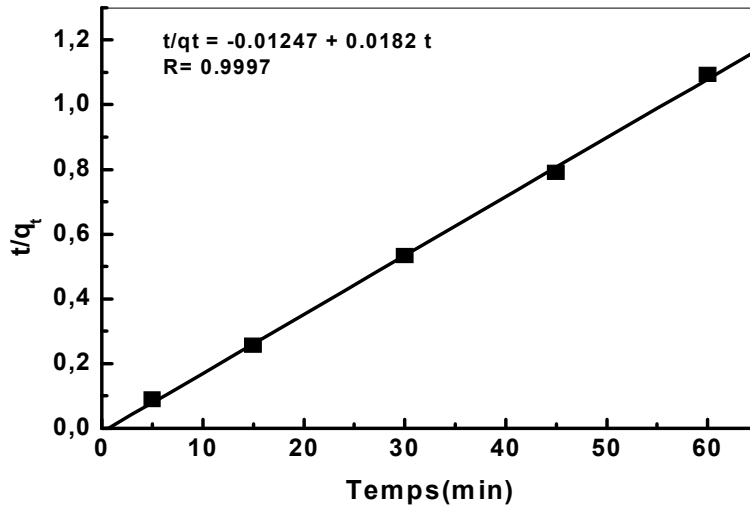


Figure 14: Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de Samarium par le charbon actif magnétique

$$V = 4 \text{ mL}; m = 0,01 \text{ g}; \text{vitesse d'agitation} = 250 \text{ tpm}; T = 23 \pm 1^\circ\text{C}.$$

De cette figure, on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenue est très élevé, proche de 1, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre décrit la cinétique de l'extraction de l'ion Samarium par le charbon actif magnétique. Aussi, la capacité de sorption des ions Sm^{3+} (q_e) déduite de ce modèle est plus proche à celle trouvée expérimentalement (**Tableau 7**).

Tableau 7: Paramètres de l'équation du pseudo seconde ordre

C_0 (mol/L)	0,001
coefficients de régressions R	0,9997
K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,027
q_e (théorique), (mg.g^{-1})	58,73
q_e (expérimentale), (mg.g^{-1})	58,76

II. 2. Etude paramétrique

II. 2.1. Effet de pH initial

Le rôle du pH initial dans le procédé de rétention du Samarium sur les particules magnétiques est très important. L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction du Sm(III) a été réalisée en variant le pH entre 0,96 et 8,12 et en gardant tous les autres paramètres constants.

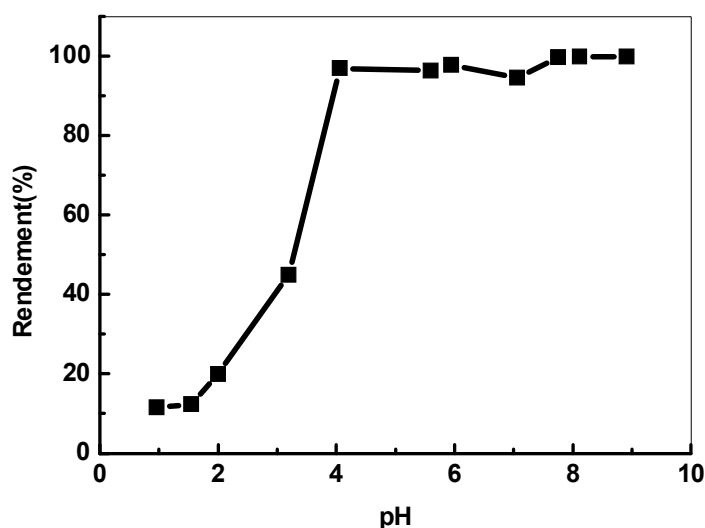


Figure 15: Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'extraction.

$m_{résine}=0,01$ g, $V=4$ mL, $[Sm^{3+}]=10^{-3}$ M, $t=15$ min, vitesse d'agitation = 250 tpm; $T=23\pm 1^{\circ}C$.

De la figure 15, on observe une augmentation du rendement (96,8 à 99,7%) lorsque le pH initial est entre 4,06 et 8,92. Au-delà d'un pH initial égal à 0,92 et inférieur à 3,19, le rendement d'extraction augmente. Un milieu acide fort défavorise l'extraction du Samarium.

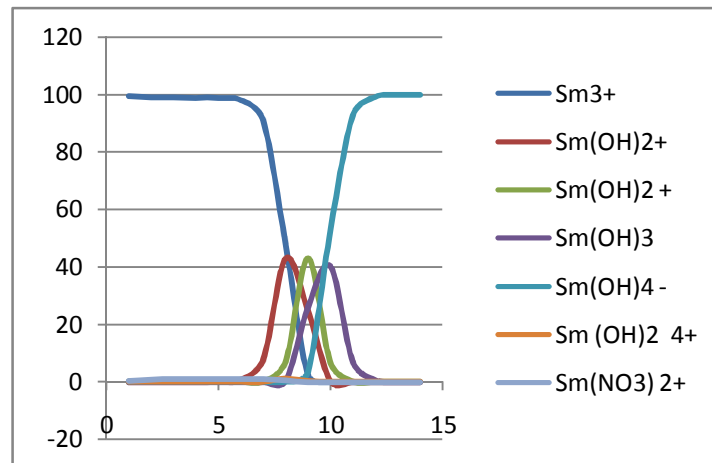


Figure 16: *Prédominance des espèces de l'ion Samarium en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.*

- A $\text{pH} \geq 8,1$, de la **Figure 16** on observe un début de formation de l'hydroxyde $\text{Sm}(\text{OH})_3$ insoluble en phase aqueuse. La formation de cet hydroxyde rendra l'extraction de par l'échange cationique impossible, ce qui entrainera une diminution dans le rendement d'extraction.
- Dans le domaine de pH compris entre 0,92 et $\text{pH} = 6,0$, on est en présence d'une seule espèce Sm^{3+} .

Ce diagramme de prédominance des espèces de l'ion Samarium est élaboré à l'aide du logiciel CHEAKS, qui est une interface windows aux programmes INPUT-SED-PREDOM de MS-DOS et qui exécutent les calculs requis pour créer des diagrammes d'équilibre chimique.

Le pH optimal est celui correspondant à la valeur de 7,76.

II. 2.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DE Sm^{3+}

L'effet de la concentration initiale en $\text{Sm}(\text{III})$ a été étudié en variant les concentrations initiales de $\text{Sm}(\text{III})$ entre $5 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-3} mol/L et en utilisant 0,01g de résine. La vitesse d'agitation est gardée constante à 250 tpm ainsi que le temps d'agitation (15 min). Le volume de la solution de $\text{Sm}(\text{III})$ est pris égal à 4mL.

La variation de quantité de Sm(III) adsorbée (q) par gramme d'extractant est calculée par la relation suivante :

$$q \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = (C_0 - C_e) \times V \times \frac{M}{m} \quad (08)$$

Où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre de Sm(III) dans la phase aqueuse en mol/L, V le volume de la solution Sm(III) traitée en mL (4 mL), M la masse molaire de Sm(III) (150,36 g/mol) et m la masse d'extractant (Charbon actif magnétique) en gramme. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 8**.

$[\text{Sm}^{3+}]_{\text{inti}}$	M	$[\text{Sm}^{3+}]_{\text{éq}}$	M	q (mg/g)
10^{-6}		$7,39 \times 10^{-7}$		0,017
10^{-5}		$7,13 \times 10^{-6}$		0,172
10^{-4}		$6,65 \times 10^{-5}$		2,014
10^{-3}		$3,86 \times 10^{-5}$		57,82

Tableau 08: Résultats de l'effet de la variation de la concentration de Sm(III), en phase aqueuse sur la capacité de rétention.

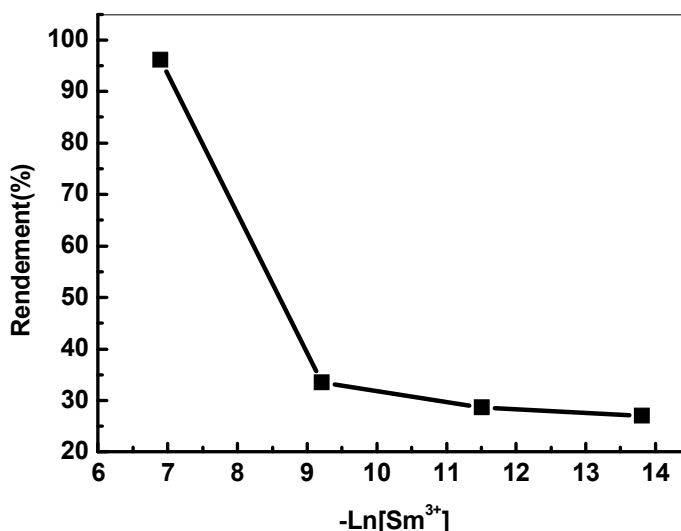


Figure 17: Effet de la concentration initiale de Sm(III) sur le rendement d'extraction

$m = 0,01$ g, $V = 4$ mL, $\text{pHi} = 5,6$, vitesse d'agitation = 250 tpm; $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 15$ min.

La courbe de la **Figure 17** montre que l'extraction est presque quantitative (>96%) pour des concentrations de solutions de Samarium au voisinage de 10^{-3} M. A des concentrations inférieures à 10^{-3} mol.L⁻¹, le rendement d'extraction diminue. Entre 10^{-6} M et 10^{-4} M, le rendement ne varie pas beaucoup.

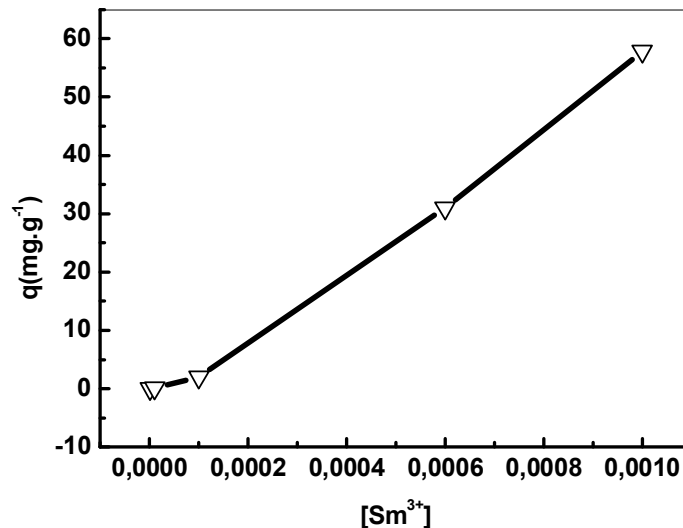


Figure 18: Effet de la variation de la concentration initiale de Sm(III) sur la capacité de rétention.

$m = 0,01$ g, $V = 4$ mL, vitesse d'agitation = 250 tpm; $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 15$ min.

La figure 18 montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Samarium. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions Samarium ce qui entraîne l'équilibre d'extraction vers la formation de plus de complexes de Samarium dans la phase solide (principe de Le Chatelier). La capacité maximale de sorption est égale à 57,82 mg.g⁻¹.

II. 2.2.1. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Dans ce travail, deux modèles d'isothermes d'adsorption sont appliqués : Isotherme de Langmuir, Isotherme de Freundlich [25, 26].

a-Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir n'est pas un modèle linéaire, il suggère qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène d'adsorbant, que tous les sites d'adsorption ont la même

énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les substances adsorbées [15]. L'équation de Langmuir est donnée par la relation (09) [16]:

$$\frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (09)$$

Où :

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

q_m : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg.g^{-1}),

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

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L.g^{-1}).

Les constantes de l'équation de Langmuir sont déterminées graphiquement après linéarisation de cette relation (équation 10). En traçant la variation du rapport C_e/q_e en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $\{1/(q_m K_L)\}$

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

L'application de l'équation linéarisée de Langmuir aux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la concentration de Sm(III) sur la quantité de Sm(III) sorbée par gramme de résine a permis d'obtenir la **Figure 19** suivante:

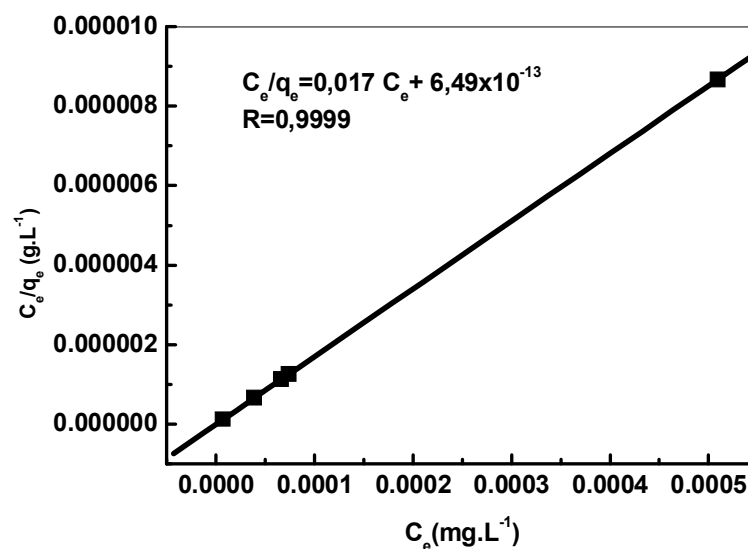


Figure 19: Courbe de l'expression linéaire de Langmuir

$m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, vitesse d'agitation = 250 tpm $T = 23 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéaire de l'équation 8 est de 0,9999. La valeur de q_m est déterminée graphiquement et est de $58,26 \text{ mg.g}^{-1}$. On remarque que la capacité de sorption maximale trouvée théoriquement $q_m = 58,26 \text{ mg.g}^{-1}$ est presque égale à celle trouvée expérimentalement $q = 58,76 \text{ mg/g}$.

b-Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est aussi un modèle non linéaire qui suggère que la surface du résine est hétérogène, que tous les sites n'ont pas la même énergie et considère qu'il y'a des interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich suppose aussi que les sites actifs de grande affinité sont les premiers à être occupés [17]. L'expression de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation 11 :

$$\frac{X}{m} = K_F C^{1/n} \quad (11)$$

Où :

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

n et K_F , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. L'équation peut être linéarisée comme suit (équation 12) :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (12)$$

L'équation de Freundlich (équation 12) est appliquée pour l'adsorption de l'ion Samarium sur notre résine fonctionnalisée. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la **figure 20**.

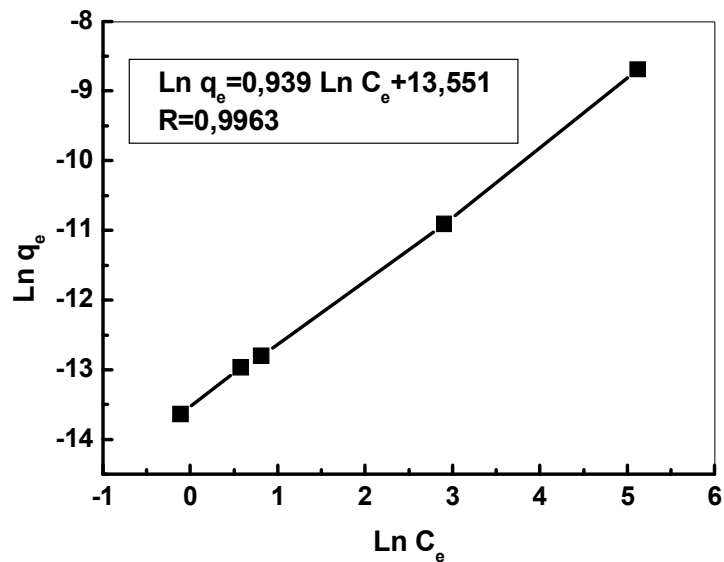


Figure 20: Courbe de l'expression linéaire de Freundlich

$m = 0,01$ g, $V = 4$ mL, vitesse d'agitation = 250 tpm ; $T = 23 \pm 1$ °C ; $pH = 5,6$.

Le coefficient de corrélation de la droite obtenue est égal à 0,9963. Les valeurs de n et K_F sont déterminées graphiquement : $n = 1,0649 \cong 1$ et $K_F = 767832$ L.g⁻¹.

La comparaison entre les deux coefficients de corrélations (isotherme de Langmuir (0,9999) et isotherme de Freundlich (0,9963) montre que pour les mêmes concentrations choisies, c'est le modèle de Langmuir qui décrit mieux la sorption de Sm³⁺ sur notre extractant dans nos conditions de travail ; aussi le modèle de Freundlich prédit une capacité de sorption très petite (7,62 mg/g) par rapport à celle que nous avons trouvée expérimentalement.

II. 2.3. EFFET DE SEL

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de Samarium a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires précédemment décrites. On ajoute des quantités pesées de sel dans la phase aqueuse et on réalise notre extraction.

- **Avec l'Acétate de Sodium**

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 21**.

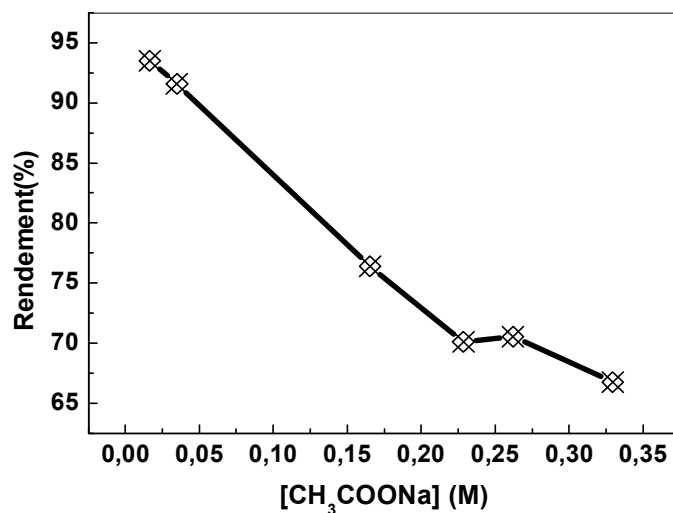


Figure 21: Rendement d'extraction en fonction de la concentration d'Acétate de Sodium

$m_{résine} = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $[Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$; vitesse d'agitation = 250 tpm. $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Le rendement d'extraction est meilleur avec l'ajout de CH₃COONa à partir des concentrations inférieures à 0,22 M.

L'ajout de CH₃COONa à des concentrations élevées fait diminuer le rendement d'extraction.

- **Avec le Thiosulfate de Sodium**

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 22**.

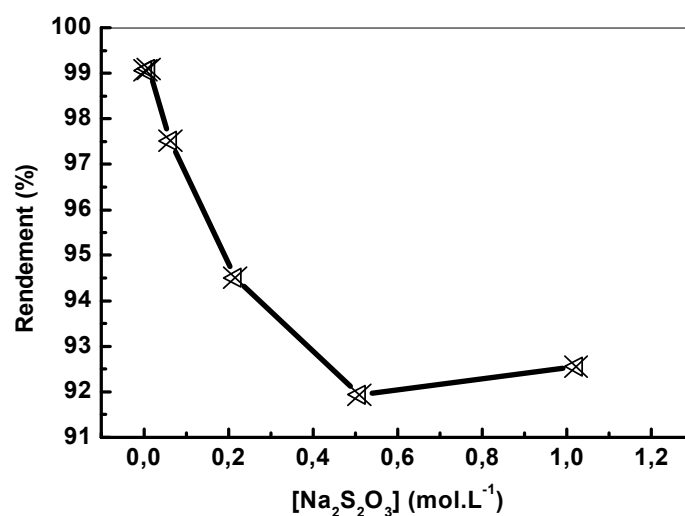


Figure 22: Rendement d'extraction en fonction de la concentration de Thiosulfate de Sodium

$m_{résine} = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $[Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$, vitesse d'agitation = 250 tpm. $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$

L'effet négatif d'ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ peut être expliqué par le fait que Na entre en compétition avec le samarium dans l'extraction selon l'équation:



En effet, il n'est pas certain que tous les sites de l'extractant sont sous la forme de sel.

- **Avec le Nitrate de Sodium**

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 23**.

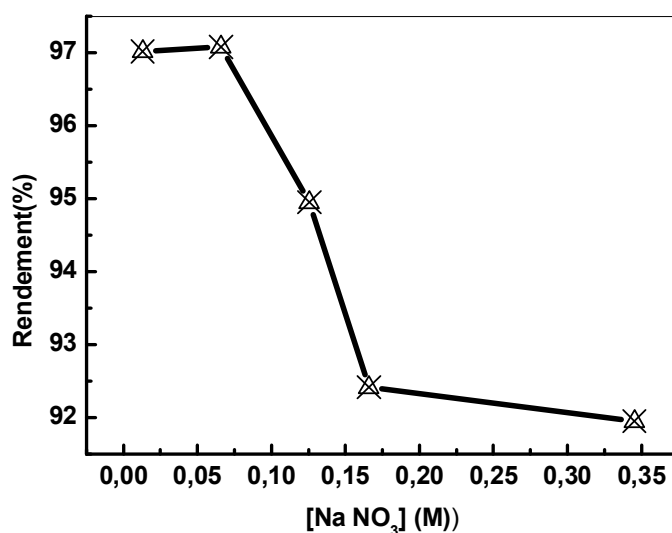


Figure 23: Rendement d'extraction en fonction de la concentration de Nitrate de Sodium

$$m_{\text{résine}} = 0,01 \text{ g}, V = 4 \text{ mL}, [\text{Sm}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}, \text{vitesse d'agitation} = 250 \text{ rpm}, T = 23 \pm 1^\circ\text{C}.$$

Le rendement d'extraction reste toujours élevé (97%) avec l'ajout de NaNO_3 à des concentrations inférieures à 0,075 M. Au-delà de cette concentration, le rendement diminue.

II. 2.4. EFFET DE LA TEMPERATURE

La température est un paramètre fortement significatif dans le processus d'adsorption[26]. Il est important de comprendre l'influence de ce paramètre lors de l'adsorption du Sm(III) sur les particules magnétiques. Dans ce travail nous avons étudié l'influence de la température sur la quantité du métal adsorbé.

Tableau 09: Influence de température sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de Sm(III) par les particules magnétiques.

<i>T (K)</i>	<i>R (%)</i>	<i>q (mg/g)</i>
296	97,65	58,73
303	97,07	59,52
313	94,95	59,36
323	92,42	60,12

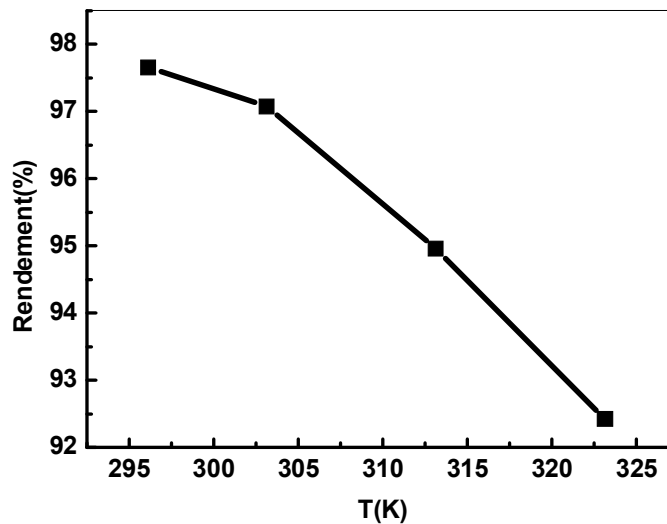


Figure 24 : Effet de la température sur le rendement d'extraction de Sm(III) par les particules magnétiques.

$[Sm(III)] = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $m = 0,010 \text{ g}$, $V = 4 \text{ ml}$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$, $pH_i = 5,6$.

D'après la figure 24, on voit que le rendement diminue de 97,65% à 92,42% pour des températures allant de 296,15 à 323,15 °C ; ce qui montre que la sorption du Sm(III) par les particules magnétiques dépend de la température.

A. Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de Samarium par le charbon actif magnétique, sur l'équilibre d'extraction, est décrit par les relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (14)$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

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

Les valeurs de K_c ont été calculées par la relation:

$$K_c = [M]_{\text{résine}} / [M]_{\text{aq}} \quad (16)$$

$[M]_{\text{résine}}$ et $[M]_{\text{aq}}$ sont respectivement les concentrations de Samarium dans la phase solide et dans la phase aqueuse à l'équilibre en mol/L.

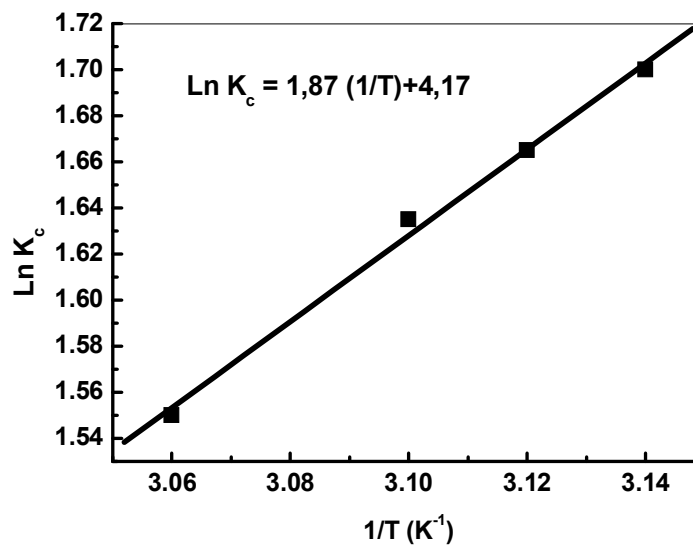


Figure 25: Evolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$.

$m_r = 0,01 \text{ g}$, $[\text{Sm}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\text{pHi} = 5,6$.

La courbe de la **Figure 25** est une droite, de la forme:

$$\ln K_c = 1,87 \cdot \frac{1}{T} + 4,17 \quad (17)$$

La comparaison entre l'équation (15) et la relation donnant la droite de la **Figure 25** (éq.17), donne:

$$4,17 = \frac{\Delta S}{R} \implies \Delta S = 34,66 \text{ (J/K)}$$

$$1,87 = -\frac{\Delta H}{R} \implies \Delta H = -15,54 \text{ (KJ)}$$

Tableau10: Paramètres thermodynamiques de sorption de Samarium par le charbon actif magnétique ; T=296,15 (K)

Paramètres thermodynamiques	ΔH (kJ/mole)	ΔS (J.K ⁻¹)	ΔG (kJ/mole)
Valeurs	-15,54	+34,66	-25,8

-La valeur positive de ΔS , permet de dire que le système continu à évoluer.

- la valeur négative de ΔH montre que la réaction est exothermique.

- La valeur négative de ΔG à T =296,15K indique que la réaction est spontanée.

III. ETUDE DE L'ELUTION DU SAMARIUM

III. 1. CHOIX DE L'ELUENT

Pour l'étude de l'élution de nos particules magnétiques après extraction, nous avons saturé ces particules avec des ions de Samarium et on a testé différents éluents. Les résultats obtenus sont représentée dans le tableau suivant:

Tableau 11 : Rendement d'élution du samarium par différents acides.

Éluent	Rendement %
<i>HNO₃</i>	30,50
<i>HCl</i>	59,93
<i>H₂SO₄</i>	89,26

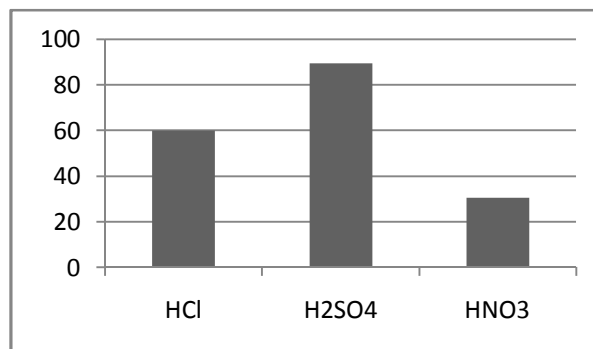


Figure 26: Rendement de l'élution du Sm(III) par différents acides.

De la figure 26, on remarque que l'élution par les acides est différente, et qu'une bonne élution est atteinte par l'acide sulfurique avec un rendement d'élution de 89,26%.

III. 2. ETUDE DE L'ELUTION DE Sm(III) PAR L'ACIDE H₂SO₄

Pour la récupération de Sm(III) retenu par les particules magnétiques, on a choisi l'acide H₂SO₄ comme éluant, l'acide le plus efficace d'après la figure 27.

Le rendement de désorption est calculé suivant la relation suivante:

$$Rdt = \frac{\text{Absorbance de la phase aqueuse après élution}}{\text{Absorbance de la solution de cadmium initialement traitée}} \times 100\%$$

Tableau 12: Effet de concentration de H_2SO_4 sur le rendement de l'élution

$[H_2SO_4]$, mol/L	Rendement (%)
0,1	52,78
0,3	73,2
0,5	79
1	90,4
2	100

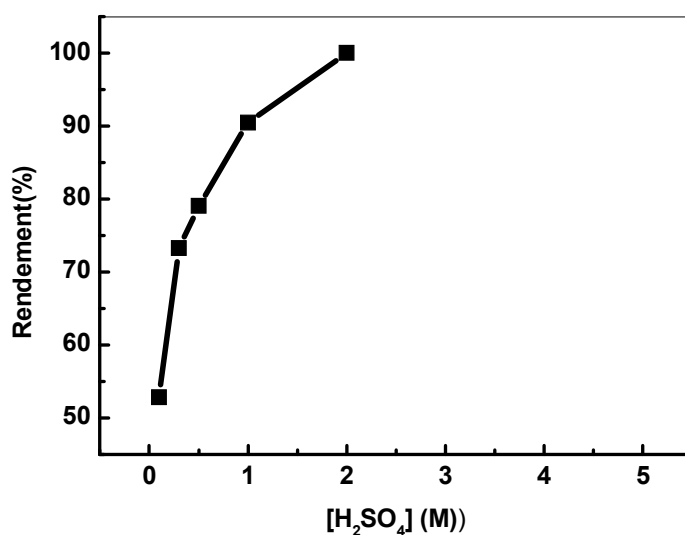


Figure 27: Effet de concentration de l'éluant sur la désorption de Sm(III) retenu sur les particules magnétiques. $V_{H_2SO_4} = 4$ mL, $m = 0,01$ g, $\Phi = 250$ tpm, $t = 120$ min.

D'après la **figure 27**, on remarque qu'une solution d' H_2SO_4 (1mol/L) est suffisante pour éliminer plus de 90% de Sm(III) retenu sur les particules magnétiques en une seule étape. Toutefois pour H_2SO_4 (2 M) la désorption est totale.

CONCLUSION GENERALE

L'application de charbon actif magnétique dans la rétention de Sm^{3+} à partir en milieu aqueux nitré a montré que:

- L'extraction de Samarium à partir de charbon actif magnétique est rapide, l'équilibre est atteint au bout de 15 minutes.
- la cinétique d'adsorption est du deuxième ordre.
- Un milieu acide fort défavorise l'extraction du Samarium; la valeur optimale du pH initial est celui correspondant à la valeur de 7,7.
- Le rendement d'extraction de Samarium augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Sm (III).
- Le rendement d'extraction atteint son maximum pour des concentrations de solutions de Samarium au voisinage de 10^{-3}M , et la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Sm(III).
- L'isotherme de Langmuir (C_e/q_e en fonction de C_e) décrit mieux le phénomène d'adsorption de Sm(III) par nos particules magnétiques avec une capacité de sorption maximale trouvée théoriquement $q_m = 58,26 \text{ mg/g}$ qui est presque égale à celle trouvée expérimentalement $q_e=58,73 \text{ mg/g}$.
- Le rendement d'extraction diminue en présence du CH_3COONa à de fortes concentrations, il devient meilleur seulement au-delà d'une concentration inférieure à 0,22 M.
- L'addition du thiosulfate de sodium aux faibles concentrations favorise le rendement d'extraction du Samarium (III).
- Le rendement d'extraction reste toujours élevé (97%) avec l'ajout de NaNO_3 à des concentrations inférieures à 0,075 M. Au-delà de cette concentration, le rendement diminue.

- L'augmentation de la température dans le domaine [296,15 K – 323,15 K] fait diminuer le rendement d'extraction ; pour la quantité de Sm(III) adsorbée, elle passe de 58,73 mg/g à 60,12 mg/g.
- La valeur négative de ΔH montre que l'extraction du Sm(III) par nos particules magnétiques suit un processus exothermique.
- L'accroissement de l'entropie favorise la stabilité du complexe via une interaction covalente type chimisorption.
- La valeur négative de ΔG montre que le processus est spontané.
- L'élution du charbon actif magnétique chargé en Sm (III) est possible par l'utilisation de H_2SO_4 (1M). L'élution est de 90% au bout de deux heures d'agitation.
- L'élution des particules magnétiques effectuée par l'acide H_2SO_4 2 M permet d'obtenir un taux de régénération de 100 %.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Claude Ostiguy, Gilles Lapointe, Luc Ménard, Yves Cloutier, Mylène Trottier, Michel Boutin, Monty Antoun, Christian Normand, Les nanoparticules Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, mars **2006**.
- [2] Jana Drbohlavova, Radim Hrdy, Vojtech Adam, Rene Kizek, Oldrich Schneeweiss and Jaromir Hubalek, Preparation and Properties of Various Magnetic Nanoparticles, *Sensors* **2009**, 9, 2352-2362.
- [3] Pierre rabu, claudie hornick, marc drillon, les matériaux hybrides lamellaires, des multicouches magnétiques supramoléculaires, lettre des sciences chimiques n° 68, janvier **1999**.
- [4] T. Tuutijärvi, R. Vahala, M. Sillanpää, and G. Chen, Removal of Arsenate from Water by Magnetic Nanoparticles, EuroNanoForum, 3.6.**2009**, Prague.
- [5] M.Sammut ; thèse de doctorat : Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique approche de l'impact toxicologique des poussières ; marseille III, **2007**.
- [6] T.Lydie; thèse de doctorat ; Réactivité de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates vis-à-vis de Co(II) et Ni(II) : vers une nouvelle méthode de diagnostic de l'exposition aux métaux lourds lors du recueil des urines ; Nancy I, **2008**.
- [7] Stanilas Grassin Delyle ; REVUE GENERALE : Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés Liquid-liquid extraction: theory, applications and difficulties ; Ann Toxicol Anal. **2010**; 22(2): 51-59.
- [8] L. H. Duan et al; Study on the Effect of a Magnetic Field on Pb(II) Removal Using Modified Chitosan; Advances in Chemical Engineering and Science, **2012**, 2, 101-107.
- [9] Y. Pang et al; Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI); Chemical Engineering Journal 175 (**2011**) 222– 227.
- [10] L.Ming SUN, Adsorption : Aspects théoriques; technique d'ingénieur.
- [11] B.NABIL ; Memoire de Magister : Etude De L'adsorption De Micropolluants Organiques Sur La Bentonite ; Skikda, **2007**.
- [12] B.Nouzha; mémoire magister; Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur LA Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre ; Constantine, **2007**.
- [13] T.Smail ; Mémoire de Magister: Adsorption DU Bore En Solution Aqueuse Essais De Dépollution; Constantine, **2009**.

[14]- N.bouanimba; mémoire de magister ; Modélisation et Optimisation de la Cinétique de Dégradation Photo catalytique De Polluants Organiques en solution aqueuse ; Constantine, **2009**.

[15] M.Alkan et al: Surface properties of bovine serum albumin – adsorbed oxides: Adsorption, adsorption kinetics and electrokinetic properties; Microporous and Mesoporous Materials 96 (**2006**) 331–340.

[16] G. Limousin et al; Sorption isotherms: A REVIEW on physical bases, modeling and measurement; Applied Geochemistry 22 (**2007**) 249–275.

[17] G.Mathieu; thèse de doctorat : Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo ; Paris centre, **2008**.

[18] F.d'Orlyé; thèse de doctorat : Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques : distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif, Paris centre, **2008**.

[19] D.Caroline; thèse de doctorat : spectroscopie raman et microfluidique : application a la diffusion raman exaltée de surface ; BORDEAUX I, **2009**.

[20] F. Schuth et al.; reviews: Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application ; Angew. Chem. Int. Ed.**2007**, 46, 1222 – 1244.

[21] C.T.Laetitia; thèse de doctorat : cinétique de réactions ligand-récepteur en surface - étude fondée sur l'utilisation de colloïdes magnétiques - ; ParisVI, **2006**.

[22] ZM Saiyed, SD Telang , CN Ramchand ; review: Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine; BioMagnetic Research and Technology **2003**.

[23] L.C. A. Oliveira et al.; Activated carbon / iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water; Carbon 40 (**2002**) 2177–2183.

[24] Toufic Jean DAOU ; thèse de doctorat : Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques ; Strasbourg I, **2007**.

[25] Francis Rouessac ,Annick Rouessac ; ANALYSE CHIMIQUE : Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^{ème} édition.

[26] M. Destriau, G. Dorthe, R. Ben-Aim Cinétique et dynamique chimique (**1981**).

[27] The U.S. Atomic Energy Commission (Contract No. AT (40- I) 2124).

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la rétention de Samarium(III) par des particules de charbon actif magnétiques.

On a pu dégager les conditions optimales d'extraction de Sm(III), ainsi que les conditions de l'élution de Sm(III) retenu par les particules magnétiques.

Abstract

This study consists to retention of Samarium (III) by active carbon magnetic particles.

Optimal conditions for Sm(III) extraction were obtained and elution conditions by magnetic particles were realized.

ملخص

هذا البحث يهدف إلى دراسة احتباس الساماريوم من طرف الجسيمات المغناطيسية أي فصل الساماريوم بواسطة جسيمات الكربون الفعال المغناطيسي.

من خلال هذه الدراسة توصلنا إلى استخلاص الشروط المناسبة لفصل الساماريوم وكذلك تحديد الشروط التي تمكن من استرجاع الساماريوم المحمل من طرف الجسيمات المغناطيسية.