

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABOU BAKR BELKAÏD -TLEMCEEN-

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire des technologies de séparation et de purification

THESE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN CHIMIE

Option: Chimie analytique et environnement

Par

Mr. MIRAOUI Abdelkader

*Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques
(Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques*

Soutenu le / / 2016

Devant le jury composé de :

Président	Mr BENZAÏD Okacha	Professeur à l'Université A. B. de Tlemcen
Examineur	Mr HADDOU Boumediene	Professeur à l'USTO d'Oran
Examinatrice	Mme CHERIF Leïla	Professeur à l'Université A. B. de Tlemcen
Examineur	Mr KADI Hocine	Professeur à l'Université de Tizi-ouzou
Directeur de thèse	Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur à l'Université A. B. de Tlemcen

Année Universitaire 2015/2016

A la mémoire de mes grands-parents, mes grandes-mères, et mon oncle Mohamed.

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi.

A mes chers frères, sœurs, cousins, oncles, tantes et à mes chers amis

A ma fiancée Imane BELAIDI.

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour.

*Au nom de Dieu Le tout puissant et miséricordieux
Toute la louange à Dieu; à Dieu seul qui m'a donné le courage pour arriver
au bout de mes études.*

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

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

Mes remerciements s'adressent également à **Mr . Haddou Boumediène**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie d'Oran, **Madame Cherif Leïla**, Professeur à l'Université de Tlemcen, et **Mr Kadi Hocine**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour l'intérêt qu'ils ont octroyé à ce travail en acceptant de le juger et pour avoir honoré de leur présence le jury de cette thèse.

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

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

Enfin, je ne saurai quoi dire pour remercier ceux qui ont été à l'origine de tout : **ma famille** et particulièrement **mes parents**. Je ne pourrai jamais vous rendre ne serait-ce qu'une partie infime de ce que vous avez fait et vous continuer de faire pour moi.

Merci

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Partie théorique

Chapitre1:Aperçu sur les métaux et leurs effets

I. INTRODUCTION	4
II. LA POLLUTION RADIOACTIVE	4
II. 1. GENERALITE	5
II. 2. LES SOURCES DE POLLUTION RADIOACTIVE.....	5
II. 2. 1. Les sources naturelles.....	5
II. 2. 2. Les sources artificielles	5
II. 3. VOIES ET MODALITES D'ATTEINTE A L'HOMME.....	6
III. THORIUM	6
III.1. HISTORIQUE.....	6
III.2. UTILISATION.....	7
III.3. Impact sur la santé et l'environnement	8
IV. LES TERRES RARES.....	8
IV.1. Néodyme	9
IV.1.1. Historique	9
IV.1.2. Utilisation	9
IV.1.3. Impact sur la santé et l'environnement	10
IV.2. Samarium	10
IV.2.1. HISTORIQUE.....	11
IV.2.2. Utilisation.....	11
IV.2.3. Impact sur la santé et l'environnement	11

Chapitre2:Extraction liquide-solide & Adsorption

I. INTRODUCTION	13
II. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	13
III. SYSTEME D'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE.....	13
IV. CHOIX DE LA PHASE SOLIDE	14
V. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	14

V. 1. SEPARATION PAR ADSORPTION	14
V. 2. SEPARATION PAR PARTAGE	15
V. 3. SEPARATION PAR ECHANGEURS D'IONS	15
V. 4. SEPARATION PAR COMPLEXATION	15
VI. ADSORPTION.....	15
VI. 1. LES TYPES D'ADSORPTION	16
VI. 1. 1. Adsorption chimique.....	16
VI. 1. 2. Adsorption physique.....	16
VI. 2. DISTINCTION ENTRE L'ADSORPTION PHYSIQUE ET CHIMIQUE	17
VI. 3. MECANISME D'ADSORPTION	17
VI.4. LES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION	18
VI.4.1. Influence de la température.....	19
VI.4.2. Nature de l'adsorbant.....	19
VI.4.3. Nature de l'adsorbât	19
VI.4.4. Orientation des molécules	19
VI. 5. ISOTHERMES D'ADSORPTION	19
VI. 6. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	19
VI. 6.1. Classification selon Brunauer <i>et coll</i>	19
VI.6.2. CLASSIFICATION SELON GILES ET coll	21
VI. 7. MODELES D'ISOTHERMES.....	22
VI. 7. 1. Modèle de Langmuir	22
VI. 7. 2. Modèle de Freundlich	23
VI. 8. APPROCHE THERMODYNAMIQUE.....	24
VI. 9. CINETIQUE D'ADSORPTION	24
VI.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	25
VI.9.2. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre	25
VI.10. LA DESORPTION.....	26

Chapitre 3: Les agents extractants

I. Introduction	27
II. Aspect théorique sur les extractants organophosphorés	27
II.1. Classification des Extractants organophosphorés	28
II.2. Application des Extractants organophosphorés	29
III. Polymères polyéthylènimines (Lupasol).....	30

III.1. Propriétés chimiques des Lupasols.....	31
III.2. Applications	32
IV. Synthèses de poly(aminoéthylène N-méthyl 1-acide formique, 1-acide phosphonique) (PAEMFP)	32
V. Charbon actif	34
V.1. Synthèse de Charbon actif.....	35
V.1.1. Carbonisation	35
V.1.2. Activation	35
V.2. Structure interne du charbon actif	36
V.3. Propriétés physico-chimiques du charbon actif.....	37
V.4. Applications	38
V.4.1. Adsorbant.....	38
V.4.2. Support catalytique	38
V.4.3. Catalyseur	39
VI. Généralités sur la Bentonite	39
VI.1. Familles des argiles.....	39
VI.1.1. Kaolinites	40
VI.1.2. Smectites.....	40
VI.1.3. Illites	40
VI.2. Microstructure de la bentonite.....	40
a-Le feuillet	41
b-La particule primaire.....	41
c-L'agrégat.....	41
VI.3. Propriétés des argiles	43
VI.3.1. Les modèles de sorption.....	43
VI.3.2. Hydratation et gonflement	43
VI.3.3. Interactions : smectites- cations.....	43
<u>Chapitre4: ARZENAZO & détection spectrophotomètre des métaux</u>	
I. INTRODUCTION	44
II. SPERTOPHOTOMETRIE UV/VISIBLE	44
II.1. Principe	44
II.2. LOI DE BERR-- LAMBERT	45
II. 3. APPAREILLAGE.....	46

II. 4. APPLICATIONS.....	47
III. ARZENAZO :	48
III. 1. PROPRIETES DE L'ARZENAZO (III).....	49
III. 2. REACTIONS DE L'ARZENAZO (III).....	50

Chapitre5: Les nanoparticules magnétiques

I. INTRODUCTION	52
II. LE FERROFLUIDE.....	52
II.1. Définition	52
II.2. Propriétés magnétiques des ferrofluides	53
II.2.1. Propriétés magnétiques des particules	53
II.2.2. Comportement magnétique du ferrofluide	54
II.3. Stabilité colloïdale du ferrofluide.....	55
II.3.1. Effet du pH	55
II.3.2. Effet de la nature des contre-ions.....	56
III. Les nanoparticules magnétiques.....	56
III.1. Les particules magnétiques	57
III.2. Synthèse des nanoparticules magnétique d'oxyde du fer	58
III.3. Utilisation des nanoparticules magnétiques	59
III.4. Extraction par les particules magnétiques	59
III.5. Les caractéristiques des particules magnétiques	61
IV. Fonctionnalisation des particules magnétiques.....	61
V. Méthodes de fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques	62
V.1. Revêtement des particules magnétiques	62
V.2 Fonctionnalisations des polymères microsphères par des nanoparticules magnétiques	63
V.3. Préparation des composites magnétiques (l'argile et le charbon actif)	63
Bibliographie.....	65

Protocole expérimental

I. INTRODUCTION	77
II. PRODUITS CHIMIQUES	78
III. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE.....	78
IV. SYNTHESSES DES EXTRACTANTS SOLIDES MAGNETIQUES	79

IV.1. Synthèse des PMS-PAEMFP	79
IV.2 Synthèse des extractants magnétiques (la bentonite magnétique et le charbon actif magnétique).....	80
V. PREPARATION DES SOLUTIONS :	81
V.1. Préparation de la solution mère de thorium :.....	81
V.2. Préparation d'une solution mère de Néodyme à 10^{-2} mol/L.....	81
V.3. Préparation de la solution d'ArzénazoIII :	81
VI. EXTRACTION DES METAUX.....	81
VII. ANALYSE.....	84
VIII. ETUDE SUR L'EXTRACTION PAR LES EXTRACTANTS MAGNETIQUES ..	84
VIII.1 ETUDE CINETIQUE DE L'EXTRACTION.....	84
IX. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION DES MEATAUX	84
I X. 1. Etude de la concentration initiale du thorium	84
IX. 2. Influence du pH.....	85
IX. 3. Effet de la force ionique.....	85
X. ETUDE DE L'ELUTION.....	85
X.1. Saturation des extractants	85
X. 2. Effet de la nature de l'éluant.....	86
X. 3. Effet de la concentration de l'éluant.....	86

Résultats & discussion

I. INTRODUCTION	87
II. CARACTERISATION TECHNIQUE.....	87
II.1.Caractérisation poly(aminoéthylène N-methyl 1-acide formique, 1-acide phosphonique) (PAEMFP) :.....	87
II.2. Caractérisation PMS-PAEMFP :.....	87
II.2.1. Caractérisation PMS-PAEMFP (1 ^{ère} méthode)	87
II.2.2.Caractérisation PMS-PAEMFP (2 ^{ème} méthode)	88
II.3. Caractérisation du charbon actif magnétique	89
II.4. Caractérisation de la bentonite magnétique	91
III. EXTRACTION ET PROCEDURE D'ANALYSE.....	92
A. EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE DU NEODYME	
I. Extraction de néodyme par PMS-PAEMFP	94
I.1. Effet du temps de contact.....	94

I.2. Effet de pH de la solution :	95
I.3. Effet de la force ionique	97
I.4. Effet de la concentration initiale en néodyme (III).	97
I.5. Régénération de l'extractant PMS-PAEMFP	98
II. Extraction de néodyme par $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$	100
II.1. Effet de pH initial de la solution	100
II.2. Effet du temps de contact	101
II.3. Etude cinétique de sorption des ions Nd(III)	102
modèle du pseudo premier ordre	103
modèle du pseudo second ordre	103
Application du modèle Boyd	104
II.4. Etude de la diffusion des ions Nd(III)	106
II.5. Effet de la concentration initiale en Nd(III)	108
II.6. Isotherme d'adsorption des ions Nd(III)	109
II.7. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	110
II.8. Régénération de l'extractant $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$	111
III. Extraction de néodyme par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique	112
III.1. Effet de pH initial de la solution	112
III.2. Effet du temps de contact	113
III.3. Etude cinétique de sorption des ions Nd(III)	114
III.4. Application du modèle de Boyd	116
III.5. Etude de la diffusion des ions Nd(III)	117
III.6. Effet de la concentration initiale en Nd(III)	118
III.7. Isotherme d'adsorption des ions Nd(III)	119
III.8. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	121
III.9. Régénération de charbon actif magnétique	122
B. EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE DU THORIUM	
I. Extraction de thorium par PMS –PAEMFP, $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$, charbon actif magnétique	124
I.1. Effet de pH initial de la solution	124
I.2. Effet du temps de contact	126
I.3. Etude cinétique de sorption des ions Th(IV)	127
I.4. Application du modèle de Boyd	129

I.5. Etude de la diffusion des ions Th(IV).....	130
I.6. Effet de la concentration initiale en Th(IV)	131
I.7. Effet de la force ionique de la phase aqueuse.....	132
I.8. Régénération des extractants magnétiques	135
II. Extraction de thorium par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.....	136
II.1. Effet du temps de contact	136
II.2. Etude cinétique de sorption des ions Th(IV)	137
II.3. Application du modèle de Boyd	139
II.4. Etude de la diffusion des ions Th(IV)	140
II.5. Effet de pH initial de la solution	141
II.6. Effet de la concentration initiale en Th(IV)	142
II.7. Isotherme d'adsorption des ions Th(IV)	144
II.8. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	145
II.9. Régénération des extractants solides	147

C. EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE DU SAMARIUM

I. Extraction de samarium par PMS –PAEMFP, <u>PMS-PAEMFP</u>	148
I.1. Effet de pH initial de la solution	148
I.2. Effet du temps de contact	149
I.3. Etude cinétique de sorption des ions Sm(III)	150
I.4. Application du modèle de Boyd.....	152
I.5. Etude de la diffusion des ions Sm(III).....	152
I.6. Effet de la concentration initiale en Sm(III)	154
I.7. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	155
I.8. Régénération de PMS –PAEMFP, <u>PMS-PAEMFP</u>	156
II. Extraction de samarium par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique.....	157
II.1. Effet de pH initial de la solution.....	157
II.2. Effet du temps de contact.....	158
II.3. Etude cinétique de sorption des ions Sm(III).....	159
II.4. Application du modèle de Boyd	161
II.5. Etude de la diffusion des ions Sm(III)	162
II.6. Effet de la concentration initiale en Sm(III).....	164
II.7. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	165

II.8. Régénération de le charbon actif magnétique	167
D. ETUDE COMPARATIVE D'EXTRACTION DES METAUX PAR LES DIFFERENTS EXTRACTANTS.....	168
D.1. Etude comparative dans l'extraction liquide-solide de néodyme (III) entre les différents extractant.....	168
D.2. Etude comparative dans l'extraction liquide-solide de thorium (IV) entre les différents extractant.....	169
D.3. Etude comparative dans l'extraction liquide-solide de samarium (III) entre les différents extractants	169
Bibliographie.....	171
Conclusion générale.....	174

Symboles & Abréviations

Abs : l'absorbance.

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

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

Bq : Becquerels

C : la concentration de la solution étudiée

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

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

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

F : le nombre unidimensionnel (q_t/q_e)

I₀ : l'intensité de lumière incidente.

I : l'intensité de lumière transmise.

IR : l'infrarouge.

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

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

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

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

K_L : la constante d'équilibre de Langmuir.

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

M : la masse molaire de chaque métal.

m : la masse de chaque extractant.

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

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

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

R : la constante des gaz parfaits.

t : le temps.

T : température en kelvin.

tpm : tour par minutes.

UV : l'ultraviolet.

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

Vis : le visible.

ϵ : le coefficient d'extinction molaire.

Φ : la vitesse d'agitation.

PEI : polyéthylèneimine

PAEMFP : poly(aminoéthylène N-méthyl 1-acide formique, 1-acide phosphonique)

PMs-PAEMFP : les particules magnétiques fonctionnalisées par PAEMFP selon la 1^{ère} méthode

PMs-PAEMFP : les particules magnétiques fonctionnalisées par PAEMFP selon la 2^{ème} méthode

CA : le charbon actif

m_s : l'aimantation spécifique

μ : le moment magnétique

Nps : nanoparticule

λ : la longueur d'onde d'adsorption

w : la masse d'extractant

Introduction Générale

Introduction Générale

INTRODUCTION

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure pour le monde entier. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les communautés industrielles et scientifiques. Les lois environnementales sont devenues rigoureuses. Afin de préserver notre cadre de vie, l'être humain doit diminuer le taux de pollution engendré par les différents agents pollueurs créés par les industries (pharmaceutiques, radioactivité, agroalimentaire, cosmétiques,...etc.), l'être humain et ses activités quotidiennes. On doit traiter les effluents aqueux contenant des métaux lourds et les métaux radioactifs, tels que le Thorium, le Néodyme, le Samarium ...etc ; or et déjà on peut conclure que la chimie de séparation est un domaine de recherche d'actualité.

Il existe un grand nombre de procédés permettant l'élimination et/ou la récupération des métaux présents dans les effluents industriels ou domestiques. La précipitation, l'échange d'ions, l'extraction par solvant, la phytoextraction, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, sont des méthodes conventionnelles pour extraire les métaux lourds de solutions aqueuses.

Au-delà des systèmes macroscopiques classiques (extraction liquide-liquide, fixation sur des billes de polymères échangeurs d'ions ou sur des charbons actifs, etc.), il y a un intérêt croissant pour les systèmes de taille nanométrique. En effet, les particules de petite taille sont telles que le rapport surface/volume est important, ce qui leur confère une grande réactivité chimique. D'une manière générale, c'est en effet à la surface des particules que l'on observe la plupart des interactions avec les éléments extérieurs. Dans le cas des particules de taille nanométrique, la proportion d'atomes en contact directe avec le milieu extérieur (20 à 40 %) est plus importante que dans des particules de plus grande tailles (moins de 5 % pour des particules de l'ordre de mm). Ce phénomène rend les nanoparticules plus rentables que les microparticules, puisque pour une même masse de particules, les nanoparticules peuvent adsorber une plus grande quantité d'éléments polluants.

Durant la dernière décade, l'accent a été mis sur l'utilisation des particules magnétiques afin de faciliter la récupération des polluants métalliques adsorbés et la régénération des systèmes. En effet, les propriétés magnétiques des particules permettent leur séparation d'un milieu non magnétique. Ainsi, les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable.

Dans ce contexte, l'extraction liquide-solide est une méthode de séparation physico-chimique qui connaît un développement important car elle permet en effet d'éliminer d'une solution des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique à l'échelle de micros traces.

La récupération des terres rares tels que Néodyme, le samarium et le dysprosium est désormais indispensable à cause de leur demandes croissantes dans divers domaines, alors il est nécessaire de développer des méthodes pour leur extraction à partir d'autres sources.

Le Thorium est un des métaux les plus toxiques car il constitue un danger de mort pour la santé humaine, une fois dépassant la valeur admissible en radioactivité. L'élimination de ce polluant inorganique nécessite le choix d'un procédé d'hydrométallurgie efficace et moins polluant. Dans ce contexte, nous avons étudié l'extraction du Thorium (IV) et le Néodyme (III) par le charbon actif magnétique, la bentonite sodique, la bentonite sodique magnétique et la poly(aminoethylene N-methyl, acide 1-formique, acide 1-phosphonique) fonctionnalisée par les particules magnétiques.

L'objectif de notre travail se situe dans ce cadre.

- Dans la première partie, on a synthétisé les différents extractants solides à base de particules magnétiques, qui sont utilisés pour l'extraction des métaux à partir des solutions aqueuses.
- Dans la deuxième partie, on caractérise les extractants synthétisés précédemment.
- Dans la troisième partie, on optimise les conditions de sorption des métaux, à partir des solutions aqueuses. Les paramètres à étudier sont le temps d'agitation, la concentration initiale en métal, le pH initial de la phase aqueuse, la force ionique de la phase aqueuse et la température.
- Dans la quatrième partie, on optimise les conditions de l'élution de métal retenu sur l'extractant magnétique. Les paramètres : nature de l'éluant, la concentration de l'éluant et la cinétique d'élution seront étudiés.

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

La partie expérimentale est consacrée à la description de l'ensemble des expériences menées pour la synthèse des extractants solides, la préparation des différentes solutions de cations métalliques, les études des différents paramètres pendant l'extraction des métaux, la régénération des extractants magnétiques et enfin la description du procédé d'extraction.

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

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

Partie Théorique

Partie Théorique

I. INTRODUCTION

Chaque année, les industries rejettent entre 300 et 500 millions de tonnes de métaux, solvants, boues toxiques et autres effluents. 70% des déchets industriels générés par les pays développés sont rejetés dans l'eau sans traitement préalable et polluent l'eau utilisée pour des besoins domestiques [1]. Dans le sol, les métaux à cause de leurs charges positives, sont étroitement liés aux structures anioniques des zéolites du sol. Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique. Dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessitent le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants [2].

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. L'activité humaine n'apporte pas de changement dans les quantités de métaux existantes (ni création, ni suppression), mais elle change la répartition entre les compartiments abiotiques et biotiques de l'environnement, leurs combinaisons et leurs concentrations. Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement [3].

La récupération de certains métaux est considérée indispensable dans l'industrie moderne, leurs larges applications dans les secteurs industriels, peuvent conduire à l'épuisement de leurs minerais. Dans le but de récupérer ces éléments valorisables, il est nécessaire de développer des méthodes pour leur extraction à partir d'autres sources [4].

II. LA POLLUTION RADIOACTIVE

Les activités humaines passées ou présentes, et en particulier les activités industrielles, mais aussi agricoles et domestiques, libèrent dans l'environnement des produits et des substances potentiellement dangereux, qui sont rejetés vers les milieux naturels (eau et sol). Leur présence, notamment dans les eaux souterraines, pose un problème transdisciplinaire à l'interface des écosystèmes et des ressources hydriques [5]. D'ailleurs, pour étudier la pollution de l'environnement, il faut tenir compte de trois types de pollution : la pollution de l'air, la pollution du sol et la pollution de l'eau [6], et l'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître [7]. Parmi cette pollution on trouve les déchets radioactifs qui sont un problème majeur pour l'environnement et la vie quotidienne.

II. 1. GENERALITE

Parmi les différents types de pollution du milieu, la pollution radioactive est incontestablement celle qui est la plus mal connue, c'est une pollution nocive pour l'homme quelque soit son origine. Elle est provoquée par des substances radioactives qui sont présentes dans les déchets ou effluents déversés dans le milieu, elles peuvent être dangereuses pour l'homme à des concentrations très basses et généralement beaucoup plus basses que les autres substances toxiques.

Les substances radioactives ont la propriété d'émettre des rayonnements qui agissent sur la matière ou sur des tissus vivants, provoquant directement ou indirectement l'ionisation ; ce phénomène d'ionisation peut avoir des conséquences biologiques, dont les plus graves sont les effets somatiques à long terme et les effets génétiques [8]. La pollution radioactive de l'atmosphère peut être définie comme une souillure de l'air par des substances radioactives naturelles ou artificielles venant du fait des activités humaines [9].

II. 2. LES SOURCES DE POLLUTION RADIOACTIVE

La pollution radioactive peut être causée par deux sources:

II. 2. 1. Les sources naturelles

Indépendamment de l'irradiation directe due aux rayons cosmiques et aux rayonnements de matières radioactives contenues dans les roches, l'homme est soumis à une certaine irradiation interne due aux radioéléments d'origine naturelle contenus dans l'air, l'eau de boisson et les aliments qui peuvent se déposer dans l'organisme après ingestion ou inhalation, la plus grande partie de la radioactivité naturelle de l'organisme est due à des éléments des séries de l'uranium et du thorium, au potassium 40 et au carbone 14.

II. 2. 2. Les sources artificielles

Dans les conditions actuelles, la pollution radioactive du milieu a deux origines principales qui sont les explosions d'armes nucléaires et les déchets radioactifs provenant du fonctionnement des usines atomiques pour la production d'énergie et de radioéléments, aussi bien que l'utilisation de ceux-ci à des fins médicales ou de recherches scientifiques.

II. 3. VOIES ET MODALITES D'ATTEINTE A L'HOMME

Les substances radioactives rejetées dans les différents milieux peuvent atteindre l'homme par des voies: selon le mode d'évacuation des rejets, on distingue [8] :

- ✓ l'évacuation dans l'air.
- ✓ l'évacuation dans les cours d'eau et les lacs.
- ✓ l'évacuation dans les mers et les océans.
- ✓ l'évacuation à la surface du sol.

Lorsque les radioéléments atteignent l'homme, ils se fixent dans le corps humain et ils peuvent être dangereux même si la quantité de rayonnements émis est relativement faible, car ils atteignent les cellules humaines et environnantes de manière très concentrée, pouvant créer des tumeurs. Le corps humain peut fixer des radioéléments de plusieurs manières : soit par respiration ou par l'alimentation.

En raison de la forte toxicité des métaux radioactifs, l'exposition à ces polluants est un problème pour la santé humaine et la contamination de l'environnement, d'où l'élimination de ces métaux lourds de l'écosystème est nécessaire [10,11].

III. THORIUM

La série chimique des actinides comprend les éléments chimiques du tableau périodique se situant entre l'actinium et le lawrencium, possédant donc un numéro atomique entre 89 et 103 inclus. Le thorium est un élément chimique, un métal de la famille des actinides, de symbole Th et de numéro atomique 90 [12,13]. Le thorium est disponible en abondance dans la croûte terrestre en association avec des terres rares et l'uranium [14]. Il est environ trois fois plus abondant que l'uranium [15]. Les principales sources de thorium sont la monazite, rutilé et thorianite. Il se produit dans la forme tétravalente dans la nature [16] ; ces principales sources dans la nature sont les plantes, le sable, la terre, les roches et l'eau. Très peu de quantités de thorium dans les rivières, les océans et les lacs sont accumulées dans le poisson ou les fruits de mer [17-19].

III.1. HISTORIQUE

Le thorium a été découvert sous forme d'un minerais noir sur l'île de Lövöy, en Norvège par Jöns Jakob Berzelius en 1828 et nomma le nouvel élément thorium, d'après Thor, Dieu

scandinave du tonnerre. Son principal degré d'oxydation en solution aqueuse est IV et la forme la plus répandue à l'état solide est le dioxyde de thorium ThO_2 [20] ; le thorium peut prendre le degré d'oxydation III, à l'état solide uniquement [21]. C'est un radioélément dont le seul isotope naturel à un nombre de masse de 232 et une durée de vie de 14 milliards d'années. Dans sa forme pure, il est blanc argenté. Il est trois à quatre fois plus abondant que l'uranium [15,20], néanmoins, comme l'uranium, le thorium possède un isotope présent dans la nature dit fertile c'est-à-dire susceptible de produire un noyau fissile artificiel par capture d'un neutron suivie de deux désintégrations β [22].

III.2. UTILISATION

Depuis le siècle dernier, le thorium a été largement utilisé dans une variété d'applications et divers domaines tels que la géologie, la métallurgie, l'industrie chimique, l'industrie nucléaire et la médecine [16, 23, 24].

Entre 1928 et 1955, le thorium a été utilisé dans le domaine médical. Son application la plus connue a été le Thorotrast (injection de dioxyde de thorium), produit de contraste utilisé en radiologie, principalement pour les artériographies.

Entre 1944 et 1951, le thorium a aussi été employé pour le traitement de certaines maladies comme la tuberculose ou la spondylarthrite ankylosante.

Dans l'industrie, le thorium est utilisé depuis longtemps pour ses propriétés physicochimiques et pour ses propriétés nucléaires.

Actuellement, ses principales applications sont dans:

- **l'industrie aéronautique**: il sert à renforcer la résistance thermique et la tenue à l'oxydation de métaux;
- **l'électronique**: associée à différents métaux, la thorie (oxyde de thorium) forme des alliages céramiques/métaux employés comme sources d'électrons. La thorie entre également dans la composition des filaments de tungstène des lampes à incandescence;
- **la production de céramiques et de matériaux réfractaires**: la thorie est notamment utilisée pour la fabrication de creusets servant à la coulée de métaux en fusion et comme composant de résistances pour fours à haute température;
- **l'industrie chimique**: la thorie joue le rôle d'un catalyseur dans des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation (craquage des pétroles);

- **l'industrie nucléaire**: le thorium 232, associé à l'uranium 233, est utilisé comme combustible dans certains réacteurs nucléaires expérimentaux au Canada et en Inde [25].

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

En vue de l'utilisation vaste d'éléments radioactifs dans diverses industries, leur fuite, même aux niveaux de trace, est un problème de santé publique pendant de nombreuses années et cause des dangers environnementaux sérieux [26,19,27,28] ; par exemple, ces éléments affectent la santé humaine par des changements de cellule du matériel génétique de corps et causent des maladies comme le cancer de poumon et du foie [17,28,29].

Les gens seront toujours exposés à de petites quantité de thorium dans l'air, la nourriture et l'eau car on le trouve partout sur terre. Les quantités de thorium dans l'environnement peuvent être augmentées lors de libérations accidentelles de thorium par les industries, inhaler des quantités massives de thorium peut être mortel.

Il présente une double toxicité chimique et radiologique:

- Du point de vue chimique, il s'agit d'un métal lourd et sa toxicité est comparable à celle d'uranium. C'est l'ingestion de composés hydrosoluble qui est à l'origine de sa néphrotoxicité.
- Du point de vue radiologique, sa toxicité est supérieure à celle d'uranium. Le thorium 232 est classé dans le groupe 2 (forte radio toxicité) de la classification radio toxicologie des radios nucléides. Le thorium 228 est classé dans le groupe 1 (très forte radio toxicité).

L'absorption de thorium se fait par ingestion mais essentiellement par inhalation, où une partie est éliminée par les selles et les urines, le reste se fixe dans l'organisme en fonction de la forme chimique absorbée, on estime que les tissus les plus concernés par cette fixation sont les os (de l'ordre de 85%), le rein et le foie [13].

IV. LES TERRES RARES

Grace à leurs propriétés physico-chimiques uniques, les éléments des terres rares sont considérés comme indispensables dans l'industrie moderne [30], les éléments de terre rares ont assumé l'importance de métaux indispensables à cause de leur demande croissante dans divers domaines [31] tels que le génie chimique, la métallurgie, l'énergie nucléaire, optique,

supraconducteurs à haute température, des batteries secondaires, catalyse, le craquage du pétrole et la céramique [32, 33]. D'un point de vue industriel, les applications élevées des éléments de terres rares dans divers domaines nécessitent le développement des nouvelles méthodes pour la récupération de ces métaux à partir d'autres sources [34]. Les éléments lanthanides sont de fissions importantes produisant des isotopes. Le comportement environnemental des lanthanides a reçu un grand intérêt dans l'évaluation de l'impact environnemental des déchets radioactifs qui disposent d'une longue vie. En compte tenu de cette toxicité et pour respecter les règlements de normes de décharge, il est essentiel d'enlever lanthanides dans les eaux usées et des effluents avant qu'ils sont libérés dans l'environnement [35].

IV.1. NEODYME

Le groupe appelé les éléments de terres rares est formé par 17 éléments métalliques chimiquement semblables qui comprennent Sc, Y, et les lanthanides, avec des numéros atomiques entre 51 et 71; parmi ces éléments on trouve le néodyme (Nd) de numéro atomique 60 [36].

IV.1.1. Historique

Le nom néodyme vient des mots grecs *nêos* et *dîdymos* signifiant respectivement « nouveau » et « jumeau ». En effet, les chimistes ont longtemps cru que le mélange d'oxyde de praséodyme-néodyme était un corps simple jusqu'à ce que Carl Auer Welsbach Von les sépare en 1886. D'importantes quantités de néodyme sont contenues dans des minéraux comme la monazite et bastnasite. Dans la nature, il se trouve sous forme d'oxyde ou de sulfure et il est accompagné par d'autres lanthanides. Sa couleur est souvent rouge-violet, en raison de l'ion Nd (III), mais elle change avec le type d'éclairage en raison des effets fluorescents [37].

IV.1.2. Utilisation

Les composés de néodyme sont commercialisés comme colorant de verre et ils sont toujours utilisés comme additif dans le verre. Les oxydes de néodyme sont aussi utilisés comme un matériau laser pour remplacer rubis afin de produire une lumière cohérente, en tant que composants de matériaux avancés tels que la céramique à haute température et les supraconducteurs, et dans les systèmes catalytiques [37].

En particulier, la production de Nd a augmenté depuis 1980, après le développement d'un aimant permanent de bore-néodyme-fer (Nd-Fe-B), qui a la puissance de l'aimant le plus fort [38]. Le néodyme est la matière première utilisée dans les aimants permanents à haute résistance (Nd-Fe-B), ce qui le rend moins cher que les aimants permanents samarium-cobalt [32]. Le Néodyme existe avec d'autres éléments des terres rares dans les minerais naturels, sa séparation des autres éléments de terres rares nécessite des procédures qui consomment de l'énergie; par conséquent, il y a une demande industrielle pour le recyclage de néodyme à partir de déchets afin d'économiser le temps et l'énergie [39].

IV.1.3. Impact sur la santé et l'environnement

Le Néodyme est un membre important de la première triade de la série des lanthanides. Le Néodyme est intéressant parce que les éléments de terre rares sont aussi communs dans la production d'uranium par fission, et Nd^{3+} est un analogue radiochimique raisonnable des actinides trivalents tels que Am^{3+} , Cm^{3+} , et Pu^{3+} . La nature toxique des actinides a été un problème de santé publique, même à l'état de traces, certain nombre de chercheurs ont étudié les lanthanides afin de simuler le comportement des actinides [40,41]. De grandes quantités de déchets solides et liquides sont générées au cours du processus de raffinage du néodyme, il est donc important de développer un processus efficace de recyclage du néodyme pour protéger l'environnement [42]. Il existe plusieurs difficultés liées à la fourniture des éléments aux industries, les minerais de terres rares qui comprennent souvent des éléments radioactifs ont tendance à être localisés. L'extraction de néodyme et des terres rares à partir des minerais produit des problèmes environnementaux majeurs, le recyclage de néodyme à partir de déchets peut être bénéfique à l'environnement [43].

IV.2. SAMARIUM

Le samarium est de symbole atomique : Sm, numéro atomique : 62, bloc f, Groupe IIIB, Période 6, élément de masse atomique 150,36. L'atome de samarium présente un rayon atomique de 180 Å et un rayon atomique de Van der Waals de 229 Å.

Le samarium naturel est un mélange de plusieurs isotopes, dont trois sont instables ayant une longue demi-vie et 21 isotopes de samarium existent [44].

Dans sa forme élémentaire, le samarium a un aspect blanc argenté. On ne trouve pas le samarium comme élément libre dans la nature, mais se trouve dans les minerais de cécite, gadolinite, samarskite, monazite et bastnaésite. Bien que le samarium soit classé comme un élément de terres rares, il est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est parmi

les éléments de terres rares ou lanthanides qui sont fréquents mais difficiles et coûteux à extraire de la terre [44,45].

IV.2.1. Historique

Le samarium a été découvert par spectroscopie en 1853 par le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac par ses lignes nettes d'absorption dans le didyme, et isolé à Paris en 1879 par le chimiste français Paul Émile Lecoq de Boisbaudran du samarskite minérale $(Y, Ce, U, Fe)_3(Nb, Ta, Ti)_5O_{16}$. Bien que le samarskite ait été découvert dans l'Oural, à la fin des années 1870, un nouveau minerai a été situé en Caroline du Nord.

Le minerai samarskite était nommé par Vasili Samarsky - Bykhovets, le chef d'État-major du corps des ingénieurs des mines de Russie en 1845-1861. Le nom de l'élément est dérivé du nom du minerai. En ce sens, le samarium a été le premier élément chimique à être nommé d'après une personne vivante.

IV.2.2. Utilisation

Parmi les 17 éléments des terres rares, le Samarium est un membre typique de la série lanthanide. Le Samarium est largement utilisé dans différentes applications technologiques, particulièrement dans l'industrie nucléaire comme absorbant de neutrons [40, 46, 47]. Le Samarium 153 est un émetteur bêta avec une demi-vie de 46,3 heures, il est utilisé pour tuer les cellules cancéreuses dans le traitement du cancer du poumon, cancer de la prostate, cancer du sein et l'ostéosarcome [35, 46]. En chimie, le Samarium est utilisé comme catalyseur et comme un réactif chimique dans la synthèse organique, par exemple dans la réaction Barbier [40,46]. Les autres domaines d'application de samarium sont les lasers, les aimants, la production de dispositifs thermoélectriques, l'industrie du verre et électronique optique [40].

IV.2.3. Impact sur la santé et l'environnement

Les terres rares sont essentiellement présentes dans deux types de minerais: la monazite et la bastnaésite. On trouve peu de samarium dans la nature, car il est présent en petites quantités. Il est rapporté que le samarium a une certaine toxicité, les sels solubles de samarium sont légèrement toxiques [35]. 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.

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 les 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 [48].

I. INTRODUCTION

Avec la croissance démographique et le développement industriel, la pollution est de plus en plus présente. Les savants et les chercheurs sont les plus impliqués dans le développement des procédés de recyclages existants: l'élaboration de nouvelles méthodes et techniques de pré-concentrations, séparations et purifications. La technique d'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, les caractéristiques de sélectivités d'extractants imprégnés dans une phase organique, et la simplicité des équipements [49].

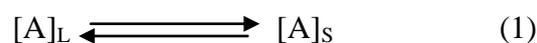
Les caractéristiques sélectives de l'extractant imprégné dans la phase solide présentent plusieurs avantages par rapport à l'extraction liquide-liquide dont la rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par simple filtration), la sélectivité dans l'extraction, le bas coût et la moindre consommation de solvants. Dans le présent chapitre, sera menée une revue sur la méthode séparative qu'est l'extraction liquide-solide.

II. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

L'extraction Liquide-Solide est un procédé de transfert de matière d'un ou de plusieurs espèces métalliques libres ou complexés d'une phase liquide vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou imprégnées sur une phase solide qui est généralement un solide macroporeuse [50].

III. SYSTEME D'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

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



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

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

IV. CHOIX DE LA PHASE SOLIDE

Le choix de la phase solide est régit par les critères suivants [51] :

- ❖ La phase solide doit être insoluble dans l'eau,
- ❖ Possibilité d'être imprégnée par des extractants organiques,
- ❖ Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
- ❖ Simplicité du procédé de recyclage,.

V. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

Selon la nature des phases et des phénomènes mis en jeu, quatre techniques existent à ce jour pour la mise en œuvre d'une extraction liquide-solide. Ils sont:

- Séparation par adsorption,
- Séparation par partage,
- Séparation par échangeurs d'ions,
- Séparation par complexation.

V. 1. SEPARATION PAR ADSORPTION

L'adsorption est l'accumulation à la surface d'un solide [52]: c'est un transfert de la matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide [50], donc l'adsorption par un solide est un phénomène d'enlèvement des molécules d'une phase liquide ou gazeuse par la surface de ce solide [51].

Actuellement, la silice est encore la phase (polaire) non greffée la plus utilisée. Elle était, avant 1960, la seule phase connue avec l'alumine pour l'extraction de composés polaires dissous dans des solvants peu polaires [50].

V. 2. SEPARATION PAR PARTAGE

Elle est basée sur l'utilisation des phases greffées obtenues par synthèse. Sur un noyau tel la silice, le polystyrène, les poly-méthanes ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer; on greffe des groupements actifs. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile [53].

V. 3. SEPARATION PAR ECHANGEURS D'IONS

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, une substance insoluble attire un ion positif (échange cationique) ou négatif (échange anionique) d'une solution et rejette un autre ion de même signe. L'échange d'ions est fortement dépendant du pH, et généralement sujette à des cinétiques relativement longues.

La réaction générale sur laquelle repose ce phénomène est la suivantes [54]:



Où R^- : radical anionique faisant partie de l'extractant échangeur d'ions.

A^+ : ions fixes sur l'extractant.

B^{n+} : ion en solution (soluté).

V. 4. SEPARATION PAR COMPLEXATION

Les interactions complexantes ou métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et/ou covalentes [53].

Après cette brève bibliographie sur les techniques d'extraction, on va décrire la méthode choisie dans notre cas (Adsorption).

VI. ADSORPTION

L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse (appelé un adsorbat) vers une surface solide (appelé un adsorbant) [55,56].

L'adsorption est généralement utilisée pour la rétention des polluants organiques et minéraux présents dans l'environnement. Un bon pouvoir d'extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques [57].

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre, relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux [58].

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales [56]:

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorption.

VI. 1. LES TYPES D'ADSORPTION

Les deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption, sont provenus à cause des forces de nature physique ou chimique [59] :

VI. 1. 1. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface (l'adsorbant) et les molécules de l'adsorbat. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption et les molécules sont directement liées au solide. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [58,59].

VI. 1. 2. Adsorption physique

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et adsorbat ; ces interactions sont assurées par des forces électrostatiques

type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [58,59].

VI. 2. DISTINCTION ENTRE L'ADSORPTION PHYSIQUE ET CHIMIQUE

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile, mais il est possible de distinguer entre les deux types d'adsorption en examinant certains critères [56] :

a) Nature des forces

La physisorption est entraînée par des forces d'interaction moléculaire de type Van der Waals et la chimisorption implique un réarrangement entre l'adsorbat et la surface du solide qui donne des liaisons chimiques covalentes, polaires ou ioniques.

b) La chaleur d'adsorption

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères : En physisorption la chaleur libérée est généralement comprise entre 2 et 6 kcal/mole, mais des valeurs allant jusqu'à 10 kcal peuvent être trouvées et en chimisorption elle est rarement inférieure à 20 kcal/mole.

c) La vitesse du processus d'adsorption et de désorption

L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation, par contre la chimisorption requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

d) La réversibilité

L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat, et le changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption.

VI. 3. MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [59].

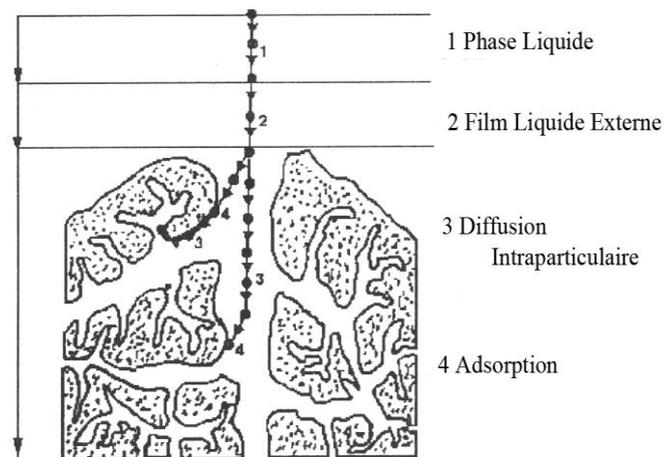


Figure1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes:

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

VI.4. LES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté manifestent une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [60]:

VI.4.1. Influence de la température

Des études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée, mais généralement elle augmente lorsqu'on augmente la température [61].

VI.4.2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, mais si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

VI.4.3. Nature de l'adsorbât

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. L'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbât.

VI.4.4. Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbât sur le solide [60].

VI. 5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [59].

VI. 6. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

VI. 6.1. Classification selon Brunauer *et coll.*

Brunauer et coll., ont classé ces isothermes en six types selon leur allure :

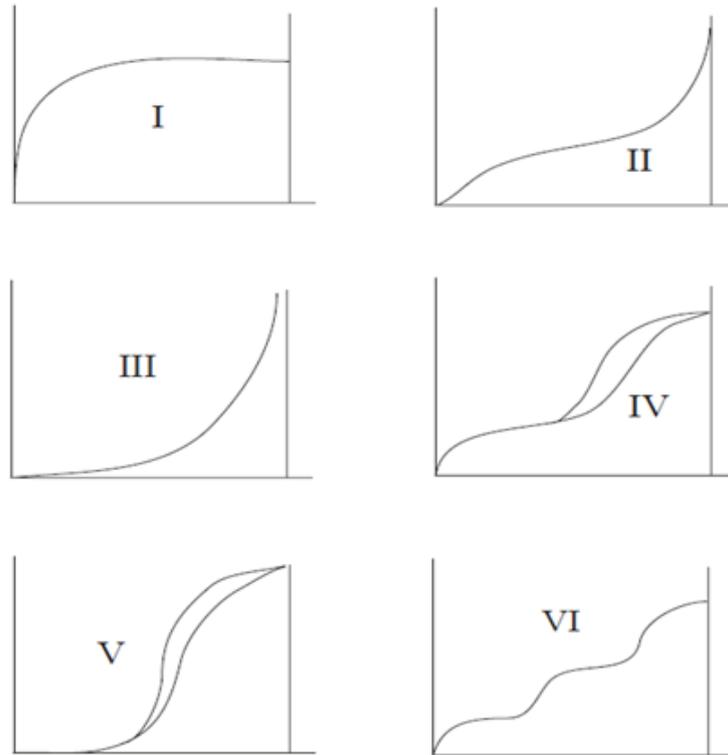


Figure2 : Classification des isothermes selon Brunauer et coll [58]

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant :

- **Les isothermes de type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli.
- **Les isothermes de type II**, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type III** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes.
- **Les isothermes de type IV** c'est le résultat de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.
- **Les isothermes de type V** reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats.

- **Les isothermes de type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

VI.6.2. Classification selon Giles et coll.

Giles et coll., ont classé les isothermes d'adsorption en quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition) [56,59,62].

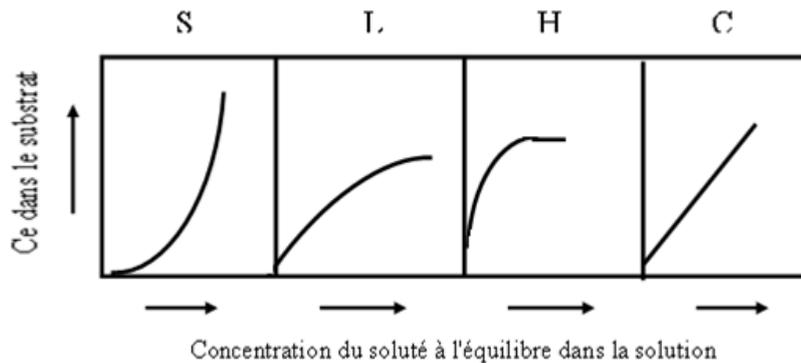


Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.

- **Classe S:** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, et sont rencontrées lorsque les molécules du soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et quand l'adsorption de solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement.
- **Classe L:** Les isothermes de classe L présentent à faible concentration. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles, lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt vers le plat.
- **Classe H:** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante aux faibles concentrations. Les courbes de types H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté et lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe C:** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont

obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture d'adsorbant en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

VI. 7. MODELES D'ISOTHERMES

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée [59]. Deux modèles sont fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution : les modèles de Langmuir et de Freundlich [63].

VI. 7. 1. Modèle de Langmuir

La théorie du modèle de Langmuir c'est la première théorie fondamentale de l'adsorption [58], et c'est le modèle le plus utilisé (*LANGMUIR, 1918*) [62]. Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche (Figure 4). A l'origine, ce modèle a été développé pour l'adsorption de molécules de gaz sur un solide, et il s'est progressivement étendu à l'adsorption de petites molécules liquides.

L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz [56, 61].

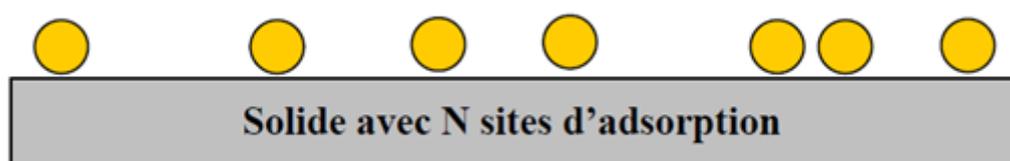


Figure 4: *Modèle d'adsorption en monocouche* [58].

Le modèle de Langmuir est basé sur les trois hypothèses suivantes [58]:

- ✓ L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche;
- ✓ Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Parmi les cinq équations de Langmuir citées dans la littérature, deux d'entre elles sont couramment utilisées [64]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Langmuir I} \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \quad \text{Langmuir II} \quad (5)$$

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}).

VI. 7. 2. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est simple et empirique (*FREUNDLICH, 1909*); il est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche (adsorption multicouche, Figure 5) avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées [56, 64]. Ce modèle a été utilisé pour décrire l'adsorption des traces de métaux et ne s'applique que dans le cas de solutions diluées. L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie [62,65].

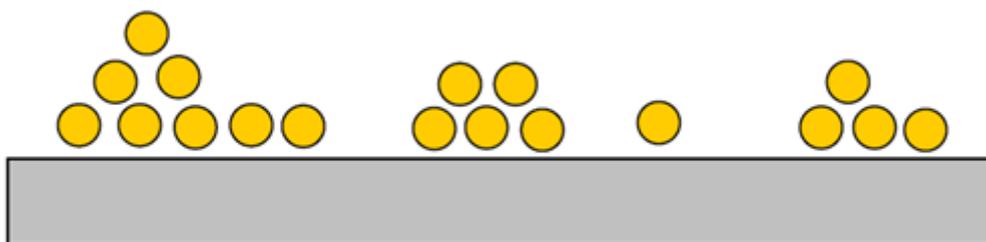


Figure 5: Modèle d'adsorption multicouche [58].

L'équation de Freundlich est donnée par l'expression suivante [64]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (6)$$

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.

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

Les coefficients K_F et n , sont déterminés expérimentalement à partir de forme logarithmique de l'équation précédente qui donne l'équation suivante :

$$\mathbf{Lnq_e = LnK_F + nLnC_e} \quad (7)$$

La constante n donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis, que de faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacée par « $1/n$ ». Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

VI. 8. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules [56], et l'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption [65].

L'adsorption est une réaction d'équilibre et l'enthalpie d'adsorption est donnée par la relation de Vant'Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8)$$

où :

K : est la constante d'équilibre de la transformation, ΔH : variation de l'enthalpie,

R : constante des gaz parfaits et T : température en kelvin.

V. 9. CINETIQUE D'ADSORPTION

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide et l'adsorbat restant en phase liquide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant - adsorbat. L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption ; elle fournit des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et sur le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [63]. La vitesse

d'adsorption dépend de nombreux facteurs, notamment la nature du polymère (adsorbant), du substrat et du solvant ainsi que de la vitesse d'agitation de la suspension [61].

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait du déterminisme de la sorption selon les trois situations suivantes [56]:

➤ La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de solutés et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas, ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons,

➤ La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination «driving force models»; se sont des modèles basés sur la composition des milieux,

➤ La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

Plusieurs modèles cinétiques ont été testés : pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898) et pseudo-second ordre (*Ho et McKay, 2000*) [66].

V.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à 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 est réversible, La loi de vitesse s'écrit [56]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

K_1 (mn^{-1}) est la constante de vitesse, L'intégration de l'équation précédente donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (10)$$

V.9.2. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [56].

Il est représenté par l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Où k_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1}$) est la constante de vitesse. L'intégration de l'équation précédente donne:

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 K_2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (12)$$

VI.10. LA DESORPTION

Le phénomène inverse de l'adsorption est appelé désorption. Il correspond à la libération des molécules préalablement adsorbées sur la phase solide. L'étude de la désorption permet de renseigner sur la réversibilité de l'adsorption, de fournir des informations sur la nature des interactions adsorbat-adsorbant. La désorption peut ne pas être complètement réversible [63].

I. Introduction

Le phosphore est un élément du groupe (VA) et de la troisième période, de numéro atomique 15, de structure électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ et de masse atomique 30,974. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide. Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexant ou extractant...etc [67]. L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. En effet, la chimie du phosphore est devenue une science à part entière. Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition de certains médicaments, comme détergents, additifs aux dentifrices, insecticides, huiles additives, agents plastifiants, additifs dans les carburants, agents de flottation, antioxydants, agents ignifuges, agents extractants ou complexants [50]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides), complexation, ou par les deux modes en même temps (chélation) [68].

II. Aspect théorique sur les extractants organophosphorés

L'utilisation d'extractants organophosphorés dotés de groupements échangeurs de cations, dans la préconcentration des métaux de transition, des actinides et des lanthanides est un domaine de recherche très convoité. Les applications séparatives des organophosphorés acides sont nombreuses et variées [69-74]. Dans la gamme des composés organophosphorés acides trois catégories d'échangeurs cationiques offrent un large champ d'application: les phosphates, $\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$, les acides phosphoniques, $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$ et les acides phosphiniques, $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})\text{H}$. Les acides phosphoniques présentent un caractère hydrophile remarquable, une meilleure stabilité chimique par rapport aux autres composés organophosphorés, ainsi que la présence de deux groupements hydroxydes ionisables sur l'atome de phosphore, rend la rétention des métaux plus efficace et avec sélectivité. Les acides phosphoniques présentent une grande affinité vis-vis les actinides et les lanthanides, par rapport à leurs analogues carboxyliques et sulfoniques.

L'application des acides phosphoniques intervient aussi dans les technologies de séparation chromatographiques en tant que phases stationnaires [75].

II.1. Classification des Extractants organophosphorés

Une classe très importante de la famille des composés organophosphorés porte le nom d'extractants organophosphorés utilisés dans de multiples applications industrielles comme le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, l'extraction des métaux rares à partir de leurs minerais et l'enrichissement de l'uranium. Ils sont classés en familles, comme indiqué dans les tableaux 1 et 2 suivants :

Tableau 1 : Principales familles des composés organophosphorés.

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)P(O)$
Acide phosphorique	$(OH)_3P(O)$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2P(O)$

Tableau 2 : Classification des extractants organophosphorés.

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
A) <u>Extractants solvatants</u> 1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	Mobil Daihachi-Mobil	U, Zn/HF, Fe, Terre rare.
2-Ester phosphonique	Di-butylbutylphosphonate	DBBP		Thallium
B) <u>Extractants acides</u> Acides phosphoriques	-Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique	D₂EHPA	Mobil-Hoechst	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide di-p-octylphényle phosphorique	O.P.P.A	Daihachi	
	-Acide mono-2-ethylhexyl phosphorique	M ₂ EHPA	Mobil	Uranium avec H ₃ PO ₄
Acides phosphoniques	-Acide 2-ethylhexyl phosphonique	PC-88A	Mobil-Hoechst	Co/Ni, Zn, Be, Cu, In, Ge et Terre rare
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418 (RD577)	Daihachi-Shell-Chinese	Co/Ni, Terre rare, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb et Ti
	-Acide dodécylhydroxydi phosphonique	DHDPA		Mn, Cu et Zn
	-Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra-phosphonique	DADTM TPA		
Acides phosphiniques	-Acide di-2,4 ,4-trimethyl penthylphosphinique	Cyanex P-229	Cyanamid	
	-Acide di-ethyl hexyl phosphinique		Chinese	Co/Ni et Terre rare

II.2. Application des Extractants organophosphorés

De nos jours, le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds et l'extraction de métaux polluants contenus dans divers minerais, offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques [76]. Les composés organophosphorés sont d'excellents agents extractants des ions métalliques parce qu'ils ont des performances extractives très bonnes vis à vis des cations métalliques [76-77].

Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments, comme détergents, additifs aux dentifrices, insecticides, huiles additives, agents

plastifiants, additifs dans les carburants, agents de flottation, antioxydants, agents ignifuges, agents extractants ou complexants [50].

III. Polymère polyéthylènimines (Lupasol)

L'extractant organophosphoré utilisé dans cette thèse est synthétisé à partir de PEI (polyéthylènimine, Lupasol), qui est un polymère cationique disponible dans le commerce et peu coûteux, comprend un ratio élevé des groupes amino primaire, secondaire, et tertiaire, et qui sont ionisables et peuvent être des fonctions réactives [78]. En conséquence PEI résiste à la température et à l'hydrolyse, et sont défini par la masse moléculaire moyenne et la distribution de groupe amino. Les PEI sont préparés par ouverture de cycle cationique de l'aziridine (figure 6) de formule empirique $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})_n$ (figure7). Ils sont disponibles dans le commerce sous une large gamme de poids moléculaire de 1,3 à 1000 kDa [79].

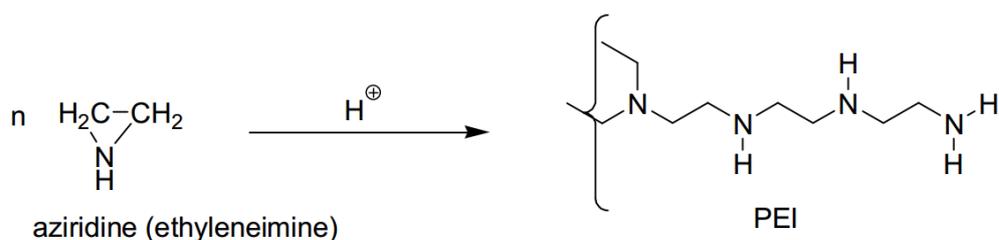


Figure 6: synthèses de la PEI.

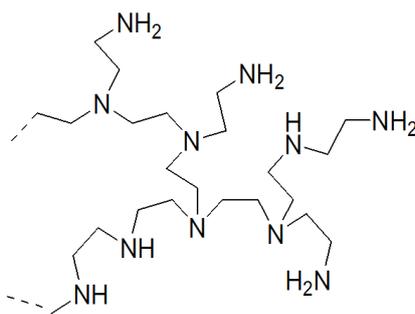


Figure 7: Structure développée de la Lupasol

Les Lupasols sont des produits très solubles dans l'eau, leurs viscosités dépendent de leurs poids moléculaires et de leurs teneurs en eau. Ils sont clairs ou faiblement teintés en jaune, solubles dans les solvants polaires (méthanol,...), peu solubles dans l'acétate d'éthyle, tétrahydrofurane (THF) et toluène, insoluble dans le n-Hexane. Les Lupasols appartiennent à la classe des polymères cationiques ayant les propriétés physiques suivantes (Tableau 3) [50]:

Tableau 3: Propriétés physiques des Lupasols P, SK et WF

Lupasol	P	SK	WF
Aspect	Liquide	Liquide	Liquide
Viscosité à 20 °C (mPa.s)	24000	750	200000
Teneur en eau (%)	50	76	<1
Point de congélation (°C)	-3	0	-3
Point d'ébullition (°C)	100	100	>200
Température de décomposition (°C)	-	-	270
Densité à 20 (°C)	1.09	1.06	1.10
pH (1% dans l'eau)	11	8.3	11
Poids moléculaire	750000	2 10 ⁶	25000
Rapport des amines Prim.: Sec.: Tert.	1 :1,07 :0,77	-	1 :1,2 :0,76

III.1. Propriétés chimiques des Lupasols

Les produits Lupasol appartiennent à la classe des polymères cationiques [80]. Leurs structures sont constituées toujours d'un azote d'amine et de deux groupes méthylènes. Ils forment la classe des polymères cationiques ayant la plus haute densité de charges par molécule ou par poids, un pouvoir de fixation très élevé sur les surfaces polaires, l'adhésion qui en résulte est très forte. Ce sont des tensioactifs très puissants et peuvent lier deux substrats très fortement. A faible concentration, ils forment un film mince (couche monomoléculaire) adhésif, 1 mg de polyéthylènimine peut couvrir totalement une couche monomoléculaire, d'une surface d'environ 2 m² d'une substance non poreuse. Avec des systèmes anioniques, les Lupasol forment des sels qui précipitent dans certaines solutions.

Les produits Lupasol réagissent bien avec les aldéhydes, cétones et colorants avec un léger changement dans la couleur. Les produits Lupasol peuvent être greffés sur diverses matrices de polymères comme les polyamides, polyesters, polyéther cétone, polyéther sulfones, polyoléfines, polystyrènes et autres. Les Lupasols complexent réversiblement les sels de métaux lourds avec une force comparable à celle de l'EDTA. Les Lupasols spécifiquement modifiées peuvent faire des séparations sélectives de certains métaux [50].

III.2. Applications

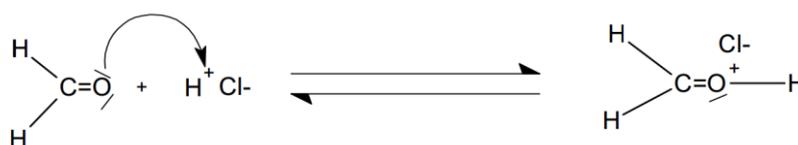
Les monomères éthylènimines fonctionnalisés par des groupements phosphoniques $R_2NCH_2PO(OH)_2$ sont utilisés dans des extractions liquide – liquide pour la récupération de divers cations métalliques à partir de solutions d'acide chlorhydrique et sulfurique. Les études ont montré que cette famille d'extractant est très sélective pour le fer (73% de Fer a été éliminé après seulement une étape d'extraction) [81-84]. Ils sont aussi utilisés comme des inhibiteurs de corrosion [85,86], dans le domaine de la médecine nucléaire, traitements des cancers par radiothérapie, pour le développement de composés organométalliques d'atomes radioactifs tel que le rhénium [87-91].

IV. Synthèses de poly(aminoéthylène N-méthyl 1-acide formique, 1-acide phosphonique) (PAEMFP)

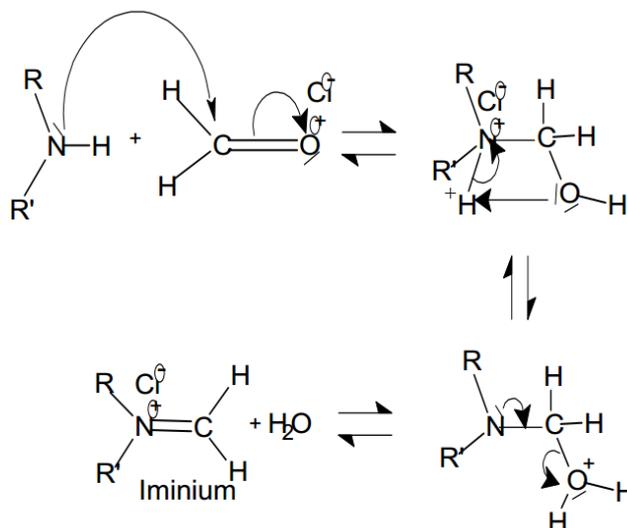
La préparation de l'acide aminométhylènéphosphonique a été étudiée par la réaction de la synthèse de Moedritzer Irani à partir des amines de faible poids moléculaire [92]. Typiquement, la réaction implique une amine primaire ou secondaire en présence d'acide phosphoreux et du formaldéhyde dans l'eau. Les réactions ont été effectuées à la fois par chauffage et sous irradiation micro-ondes [93,94]. Dans une deuxième fois, le champ d'application a été étendu à la phosphonation des polymères à base d'amines comme PEI en solution aqueuse [95–99]. La réaction de Moedritzer- Irani, qui consiste à une variation de la réaction de Mannich, a un grand avantage qui évite l'étape d'hydrolyse. En plus de la formation de groupe aminométhylènéphosphonique, on a diverses réactions secondaires qui conduisent à la formation de méthylènediamine ($\delta^{13}C=84-85$ ppm) et hydroxyméthylènamine ($\delta^{13}C= 90-92$ ppm). Cependant, ces réactions sont réversibles et mènent aux acides aminométhylènéphosphoniques attendus dans un milieu fortement acide. L'addition d'acide chlorhydrique est nécessaire pour assurer la formation de ces sous-produits secondaire.

Le mécanisme réactionnel proposé par Moedritzer et Irani comporte 3 étapes [50]:

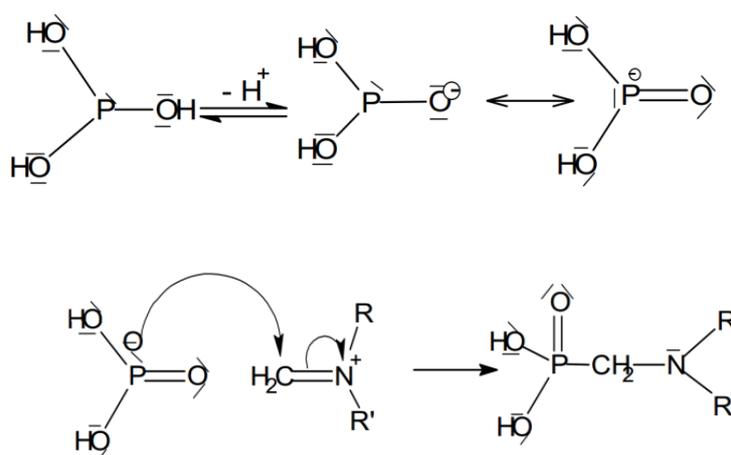
- Protonation du formaldéhyde (milieu fortement acide)



- Attaque nucléophile de l'amine sur le carbocation formé en milieu acide



- Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium:



(1.72 g, 50 % dans l'eau, 20 meq) de polyéthylèneimine est placé dans un tube de quartz avec refroidisseur, en ajoutant un mélange de l'acide phosphoreux (1.64 g, 20 mmol), l'acide formique (0.76 mL, 20 mmol), eau (2 mL) et (2 mL) de l'acide chlorhydrique. Le mélange est irradié pendant 8 min à 150 W. Ensuite, on ajoute (3.3 mL, 40 mmol) de formaldéhyde. La solution a été dialysée dans l'eau. Après évaporation, le polymère a été obtenu avec 14 meq (30 mg/mL)

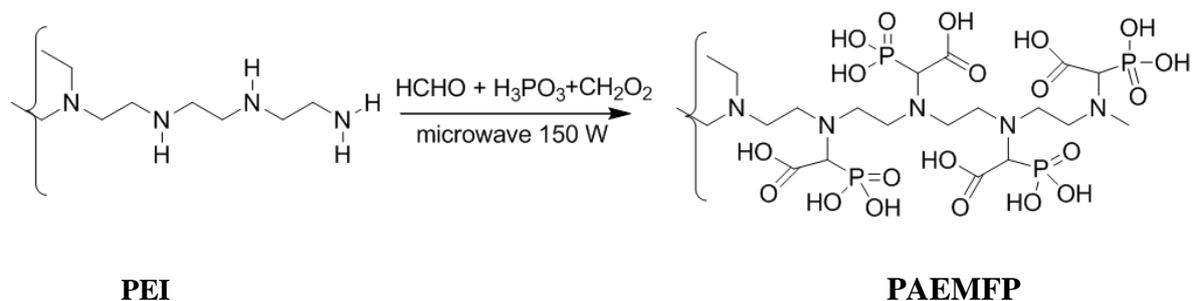


Figure 8: synthèse de PAEMFP

V. Charbon actif

Les charbons actifs (CA) sont des adsorbants couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse [100]. Les charbons actifs sont de plus en plus utilisés grâce à la possibilité d'augmenter la surface spécifique du matériau (jusqu'à 1000 ou 2000 m².g⁻¹) par activation chimique ou physique, ce qui augmente sa capacité d'adsorption [101].

Leur porosité et leur chimie de surface sont à l'origine d'un fort pouvoir adsorbant. Le conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs: « Ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ».

Les charbons activés peuvent être classés d'après leurs caractéristiques (la surface spécifique, les indices d'iode, de phénols et de détergents, la friabilité, la taille effective, le poids spécifique, le coefficient d'uniformité etc.), d'après leur origine (bitume, tourbe, lignite, charbon, etc.), ou d'après leurs aspect commercial (en poudre ou en grain) [102].

L'adsorption sur les charbons poreux a été décrit en 1550 avant Jésus-Christ par un ancien papyrus égyptien et plus tard par Hippocrate et pline l'Ancien, principalement pour des fins médicales [103]. Le charbon actif est employé comme absorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils [104,105], composés soufrés [106,107]) provenant d'activités industrielles, ou de métaux lourds tels que le mercure [108,109], le plomb, l'arsenic, le cadmium, et le cuivre [110-112].

V.1. Synthèse de Charbon actif

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café [113].

Les matières premières sont transformées en charbon actif en deux étapes : la carbonisation et l'activation [114] :

V.1.1. Carbonisation

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- ❖ La vitesse du chauffage du four ;
- ❖ La température finale de pyrolyse ;
- ❖ Le temps de résidence dans le four ;
- ❖ La nature du matériau de départ.

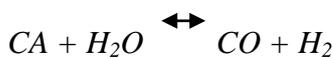
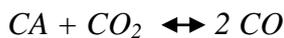
Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [114] .

V.1.2. Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et la surface spécifique, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créées durant le processus de carbonisation. La

nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse déterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime certaines structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation (vapeur d'eau, CO_2 , H_3PO_4 , ZnCl_2 , NaOH ,...). L'activation du composé carboné original peut se faire suivant deux procédés [114] :

- ❖ L'activation physique consiste à traiter le carbonisât à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à une température comprise entre 750 et 1000°C. Ceci entraîne une gazéification partielle du solide ;



- ❖ L'activation chimique consiste à imprégner le charbon par des corps tels que le ZnCl_2 , H_3PO_4 ou le NaOH et à calciner le mélange.

La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [115].

V.2. Structure interne du charbon actif

La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» polyaromatiques, appelés Unités Structurales de Base (USB), composés de d'empilement de graphèmes (Figure 9-a). Comme l'ordre dans lequel les graphèmes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (Figure 9-b), on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [115].

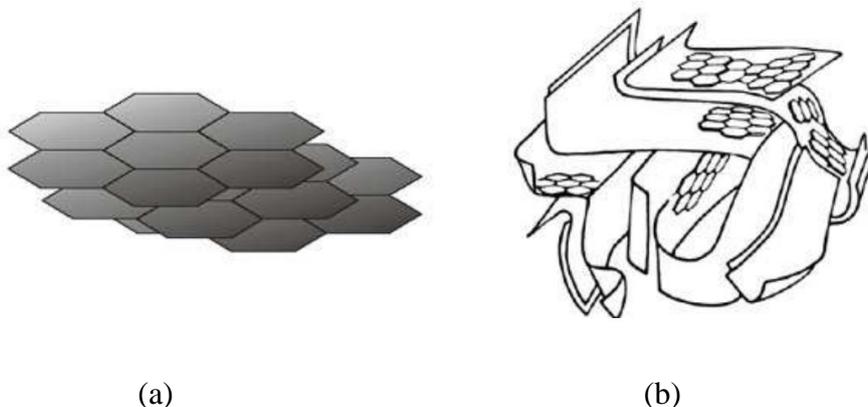


Figure 9: Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b)

V.3. Propriétés physico-chimiques du charbon actif

De par ses origines variées (poudre, grains, extrudée), ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Les caractéristiques physiques des particules de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif [113,115].

- ❖ **La granulométrie** conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert diffusionnel vers le centre est rapide car le chemin à parcourir par les molécules est plus faible)
- ❖ **La dureté** du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.
- ❖ **Le taux de cendre** : il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendres n'est bas, plus le charbon actif est meilleur.
- ❖ **Les fonctions de surface** : les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels, tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des graphène de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau: leur présence a un effet marqué sur l'adsorption de molécules polaires. En fin, ces hétéroatomes peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires.

- ❖ **Le pH au point de charge nulle** : le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point de charge nulle (PCN) ou PZC (Point of Zero Charge).

Si $\text{pH} < \text{PZC}$ alors la charge nette est positive

Si $\text{pH} > \text{PZC}$ alors la charge nette est négative.

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse. Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène).

V.4. Applications

Les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air.

V.4.1. Adsorbant

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

V.4.2. Support catalytique

Le CA dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granulés, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...), faible coût de production.

La grande surface spécifique et la large distribution des pores du CA favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le CA est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice et l'alumine, sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît.

V.4.3. Catalyseur

Les propriétés catalytiques du CA ont été mises en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant [113].

VI. Généralités sur la Bentonite

La bentonite désigne généralement une substance minérale constituée essentiellement de montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes; ils sont constitués de montmorillonites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales: leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels :pelletisation du minerai de fer, boues de forage pétrolier, liant des sables de moulage dans les fonderies, adsorbant, charge des pesticides, engrais, aliments de bétail et amendement des sols, injection des sols dans les barrages, dans les opérations d'adsorption, pharmacie, cosmétique, construction et autres usages (céramiques et réfractaires).

VI.1. Familles des argiles

Les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites [116] :

VI.1.1. Kaolinites

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille. La kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets.

VI.1.2. Smectites

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, a conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés.

VI.1.3. Illites

Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires.

VI.2. Microstructure de la bentonite

Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. La description de leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques c'est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX), la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La figure 10 présente les différents niveaux d'organisation selon l'échelle

d'observation proposée par Le Pluart. Nous présentons les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites.

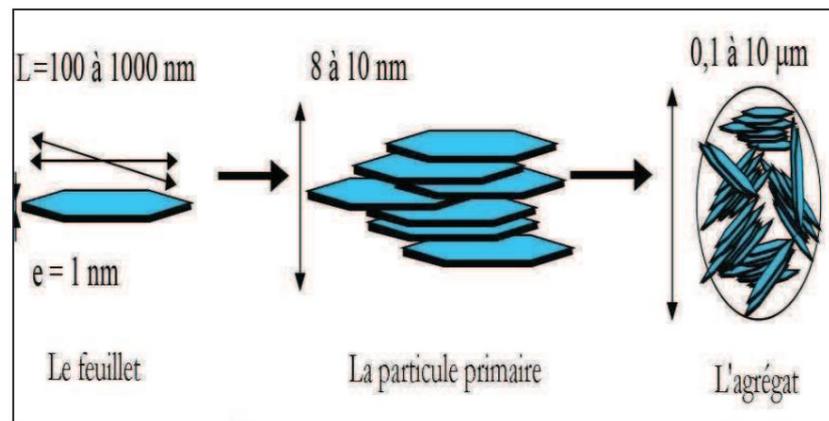


Figure 10: Structure multi-échelle de la montmorillonite

a- Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

b-La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements: Empilement ordonné, empilement semi-ordonné, empilement désordonné.

c-L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure 11.

Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction).

On conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. On distingue trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure 11) :

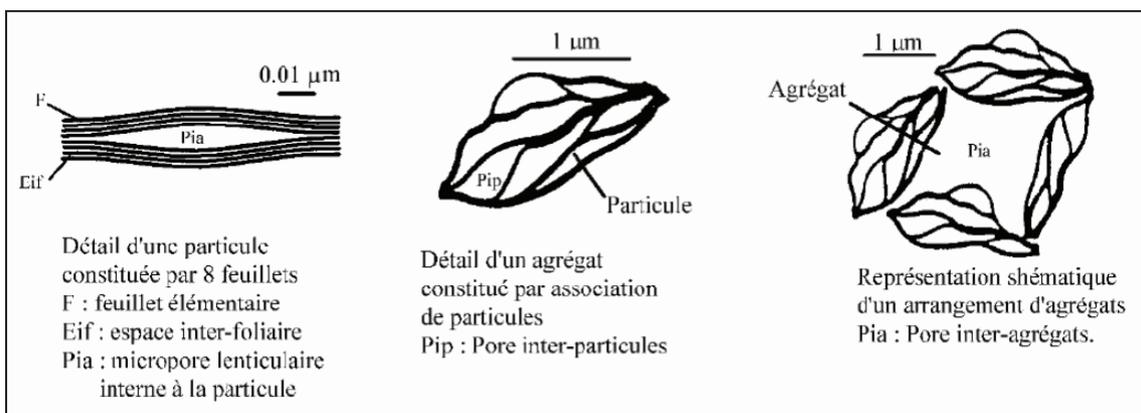


Figure 11: Les différents types d'espaces poreux

L'espace interfoliaire: qui sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

L'espace interparticulaire: qui sépare les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées. Dans ce type, les micropores lenticulaires sont inférieurs aux particules, à l'échelle de quelques nanomètres.

L'espace interagrégat: correspond à une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement limitant les effets électrostatiques de la double couche.

VI.3. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales: leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques [116].

VI.3.1. Les modèles de sorption

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption par des solides minéraux. Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature. Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface entre les ions et la surface chargée du matériau. Ce type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, dépendant donc du pH de la solution. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions, ce type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre-ions sont notés cations compensateurs.

VI.3.2. Hydratation et gonflement

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement.

A l'état anhydre, les feuillets argileux sont accolés les uns aux autres, mais ils s'écartent en présence d'eau (gonflement), ce qui rend accessibles les surfaces basales initialement en contact. Celles-ci constituent la surface interne du minéral, alors que la surface externe correspond aux surfaces basales externes et aux surfaces des bords des feuillets. La surface siloxane du réseau cristallin peut être hydratée (hydratation des surfaces internes), mais les cations de l'interfeuille peuvent également être entourés d'une sphère d'hydratation.

VI.3.3. Interactions: smectites- cations

Il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace interfoliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante [116].

I. INTRODUCTION

L'analyse quantitative a pour objet le dosage de divers composés contenus dans un mélange. Les méthodes utilisées peuvent être physiques ou chimiques, et les deux grands groupes d'analyse sont : l'analyse volumétrique ou titrimétrique et l'analyse gravimétrique [117].

L'analyse peut être faite par des méthodes spectroscopiques, qui nous permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques, et de faire des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon [65]. Généralement, la spectroscopie est basée sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le domaine ultra-violet-visible a toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et de connaître sa concentration (analyse quantitative). Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert [118].

II. SPECTROPHOTOMETRIE UV/VISIBLE

La lumière est un rayonnement électromagnétique, qui est une forme d'énergie constituée d'ondes, parmi les différents types de spectroscopies on distingue : l'infrarouge (IR), le visible (Vis), l'ultraviolet (UV), les rayons X..., où chaque type de spectroscopie est attribué à chaque domaine des rayonnements électromagnétiques [119]: comme exemple le domaine Ultraviolet (UV) est compris entre 185 et 380 nm environ, et le visible (VIS), de 380 à 800 nm environ [120].

Les techniques de spectroscopies UV-Visible sont des méthodes simples et rapides pour contrôler et analyser les composés chimiques, elles nous fournissent des informations sur la nature chimique, les propriétés physico structurales, et les caractéristiques optiques des composés dont chaque fonction est absorbée à une longueur d'onde bien déterminée [120,121].

II.1. Principe

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements internes de la molécule. Les mouvements de translation des molécules

n'intéressent pas directement le spectroscopiste car cette énergie n'est pas quantifiée.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}} \quad (13)$$

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet ou visible et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [122].

Les spectres UV-Vis représentent en général l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique [119] : un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée traverse la solution qui contient l'analyte, où une partie de cette lumière incidente (I_0) est absorbée par l'analyte en solution et une partie (I) traverse la solution. A partir de la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante [65].

Le rapport entre (I) et (I_0), c'est la transmittance, notée **Tr** est donnée par :

$$Tr = \frac{I}{I_0}$$

L'absorbance est définie par :

$$\text{Absorbance} = -\log Tr = \text{Log} \frac{I_0}{I}$$

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée [36].

II.2. LOI DE BEER—LAMBERT

Dans les méthodes spectrométriques, la concentration d'un composé est déterminée en mesurant la fraction de lumière absorbée lors de la traversée d'une épaisseur connue de solution [123]. L'absorbance, dans certaines conditions, est en fonction de la concentration, du trajet optique et du coefficient d'extinction molaire suivant la loi de Beer-Lambert [119] :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L C \quad (14)$$

A : Absorbance ;

ϵ : Le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$;

L : Le trajet optique (épaisseur de la cuve) en cm ;

C : La concentration de la solution étudiée ;

La valeur du coefficient ϵ dépend de la longueur d'onde, de la nature et la concentration du solvant, aussi dépend de la température [123].

De nombreux paramètres peuvent provoquer la déviation par rapport à cette loi. Elle n'est plus vérifiée quand la concentration devient trop élevée, quand une réaction modifie la composition ou le pH ou quand il reste des impuretés [119].

II. 3. APPAREILLAGE

Les spectromètres UV-VIS comprennent les éléments suivants : une source, un porte-échantillon, un monochromateur, un détecteur, un appareil de lecture.

Le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non pas juste après la source, afin d'éviter de détériorer des molécules fragiles avec tout le rayonnement UV de la source et de provoquer des fluorescences [120]. La spectrophotométrie dans l'UV-visible dérive de l'optique classique. Dans le visible, on utilise des lampes à filaments de tungstène et des éléments optiques en verre. Dans l'ultraviolet les lampes sont à décharge sous une pression moyenne d'hydrogène ou de deutérium et les éléments optiques sont en quartz [122].

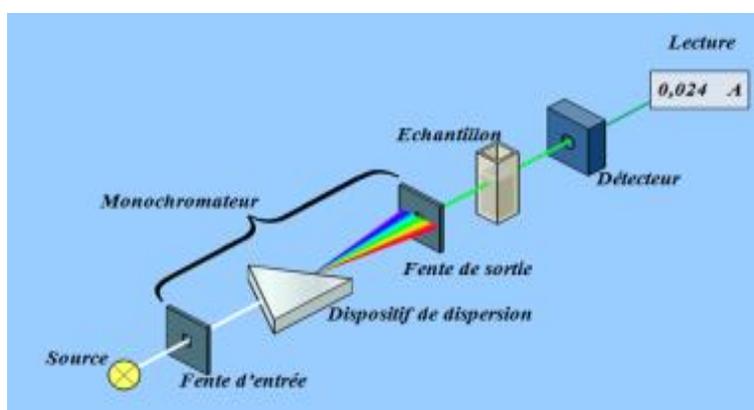


Figure 12 : les éléments du spectrophotomètre UV-Visible.

- ❖ Le monochromateur est généralement composé d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion (un prisme ou un réseau holographique par exemple) et d'une fente de sortie.
- ❖ Les détecteurs couramment employés sont des tubes photomultiplicateurs, et plus récemment, des photodiodes.
- ❖ La lecture de l'absorbance d'un échantillon est déterminée en mesurant l'intensité de la lumière atteignant le détecteur sans échantillon et l'intensité de la lumière atteignant le détecteur après avoir traversé l'échantillon.

II. 4. APPLICATIONS

Les mesures d'absorption par le spectromètre UV-Visible sont largement utilisées dans l'analyse qualitative et quantitative d'un très grand nombre d'espèces chimiques organiques et inorganiques [124], les spectres UV-Visibles servent très souvent à des dosages, ils ne permettent pas l'identification de la structure des composés [119].

La spectrométrie est utilisée principalement dans deux domaines [120]:

- ❖ en laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- ❖ en analyse industrielle pour déterminer la composition d'un échantillon, ou pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

La spectrométrie UV-Visible présente de nombreux avantages [119]:

- Un large domaine d'applications (chimie minérale, organique, biochimie....) ; 90 % des analyses médicales reposent sur la spectroscopie UV-Visible.
- Une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment des concentrations de 10^{-4} à 10^{-6} M, voir 10^{-7} M ou plus dans certain cas.
- Une grande précision : les erreurs ne dépassent pas 5 %.

Remarque :

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visibles de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type (SPECORD 210/plus) qui est montré dans la figure 13:

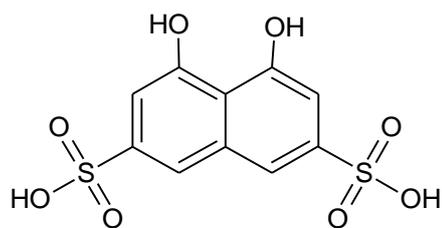


Figure 13: *spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus)*

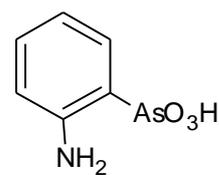
III. ARSENAZO :

Arsenazo III est le nom signifiant de sel disodique : acide 3,6-bis[(2-arsenophenyl)azo]-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalenedisulphonique. Ce dérivé bisazo d'acide chromotropique a été utilisé comme un colorant dans l'analyse photométrique d'ions métalliques depuis les années 1960 et continue à attirer l'attention. La détermination d'ions métalliques par photométrie dans le laboratoire, les échantillons environnementaux et les matériels biologiques sont justes quelques applications illustrées [125].

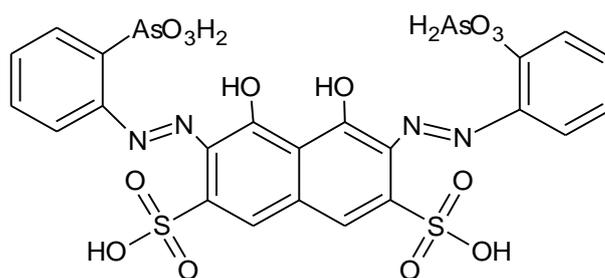
Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arzéneux- AsO_3H_2 . Parmi ces réactifs, en 1941 pour la première fois, a été synthétisé l'Arzénazo. Plusieurs analogues de l'Arzénazo ont été synthétisés; tels l'Arzénazo II qui est une double molécule d'Arzénazo et l'Arzénazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotropique et l'acide 3 o-aminophenylarzonique et de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis (azo-2) phenylarzonique Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible. L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [67].



Acide Chromotropique



Acide 3 o-aminophenylarzonique

**Figure14:** Structure de l'Arsenazo(III)

III. 1. PROPRIETES DE L'ARSENAZO (III)

L'Arzenazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées en chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années.

Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arzenazo III dépend du pH de milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré [67].

III. 2. REACTIONS DE L'ARSENAZO (III)

La réaction de l'Arsénazo (III) avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 4). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé en utilisant un spectrophotomètre, La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum [67].

Tableau 4: Colorations de divers complexes formés avec Arzénazo III

Elément	Condition de dosage	Couleur de complexe	Eléments interférents
réactif à blanc	HCl 4 - 10 N	Rosâtre-cramoisie	-
Th	HCl 0,01 – 10 N	Vert	Zr
U(IV)	HCl 0,05-10N	Vert	Th
Zr	HCl 0.2-10N	Vert	Th
UO ₂ ²⁺	pH= 1- 4	Vert	Zr, terres rares, Ca
Sc	pH=1-4	Violet	Th, Zr, U, Ca, Cu,
La et les lanthanides	pH = 3 - 4	Vert	Th, Zr, U, Ca et Cu
Bi	pH = 1,5 - 4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe(III)	pH = 1,5 - 3	Lilas-violet	Plusieurs éléments
Cu	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Ba	pH = 4,5 - 5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH = 4 – 5	Bleu	Plusieurs éléments

Pour la détermination des différents éléments, il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité, où l'excès d'Arzénazo (III) n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe, le tableau ci-dessous nous donne les conditions de sensibilités maximales (tableau 5) :

Tableau 5: Sensibilité de détermination des complexes d'Arsénazo III

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité µg/mL	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	9N HCl	λ665nm	0,01-0,02	0,5-1
<i>Zr</i>	9N HCl	λ665nm	0,01-0,02	0,5-1
<i>Hf</i>	9N HCl	λ665nm	0,02	1-2
<i>U(IV)</i>	4N HCl	λ670nm	0,02	1-2
<i>UO₂²⁺</i>	pH =2,0	λ665nm	0,02	1-2
<i>Sc</i>	pH =1,7	λ675nm	0,02	3-4
<i>La</i>	pH=3,0	λ655nm	0,02	1-2
<i>Ce</i>	pH=3,0	λ655nm	0,02	1-2
<i>Gd</i>	pH=3,0	λ655nm	0,02	1-2
<i>Tb</i>	pH=3,0	λ655nm	0,02	1-2
<i>Yb</i>	pH=3,0	λ655nm	0,02	1-2
<i>Zn</i>	pH=3,0	λ655nm	0,02	1-2
<i>Ca</i>	pH=5,0	λ655nm	0,02	3-5
<i>Pb</i>	pH=5,0	λ655nm	0,05-0,1	3-5

I. INTRODUCTION

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. A l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Les nanotechnologies pour les vivants et plus particulièrement l'utilisation de nanoparticules se situent à l'interface de trois grandes disciplines : la biologie, la physique, et la chimie. Ainsi, l'utilisation des nanotechnologies, et notamment de nanoparticules, dans le cadre plus spécifique de la médecine connaît actuellement de grands progrès et devrait permettre d'améliorer la détection précoce et le traitement de nombreuses pathologies (cancers, maladies auto-immunes ou infectieuses par exemple). Le développement de ce type de technologie constitue donc un enjeu majeur de santé publique [126].

Nanotechnologie, c'est une technologie innovante qui attire l'attention, l'utilisation de matériaux de taille nanométrique peut résoudre les problèmes environnementaux, tels que l'accélération de la coagulation des eaux usées, l'élimination des radionucléides du lait, l'adsorption de colorants organiques, l'assainissement du déversement de pétrole et l'élimination des métaux lourds polluants dans l'écosystème est d'un intérêt primordial en raison de leur toxicité [127,92].

II. LE FERROFLUIDE

II.1. Définition

Les fluides magnétiques, encore appelés ferrofluide, sont des suspensions colloïdales très stables de nanoparticules magnétiques dans un liquide porteur. 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 ainsi un comportement magnétique global et peut se déplacer et se déformer sous l'action d'un champ magnétique tout en restant monophasique [128,129]. Cette propriété classe les ferrofluides dans la catégorie des matériaux intelligents. Un ferrofluide conserve sa fluidité en champ magnétique élevé et les particules ne se séparent pas du liquide porteur (figure 15) [129].



Figure 15 : Schéma de ferrofluide magnétique.

Ces matériaux ont fait leur apparition vers 1966. La première méthode utilisée pour obtenir des ferrofluides stables a été développée par l'américain R.Rosenweig.

II.2. Propriétés magnétiques des ferrofluides

II.2.1. Propriétés magnétiques des particules

Du fait de leurs petites tailles, les nanoparticules ont des propriétés magnétiques spécifiques. En effet, chaque particule est considérée comme un monodomaine magnétique possédant un moment magnétique permanent μ . Son intensité est :

$$\mu = m_s V \quad (15)$$

Avec V le volume de la particule et m_s l'aimantation spécifique du matériau constituant les particules.

Le moment magnétique des particules est orienté dans des directions dites de facile aimantation qui coïncident en générale avec les axes cristallographiques. L'énergie à fournir pour passer d'un axe de facile aimantation à l'autre est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_a qui dépend de la nature du matériau, de la forme et de la taille des particules ainsi que de leur état d'agrégation.

$$E_a = KV \quad (16)$$

Avec V le volume de la particule et K la constante d'anisotropie [130].

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 (figure 16).

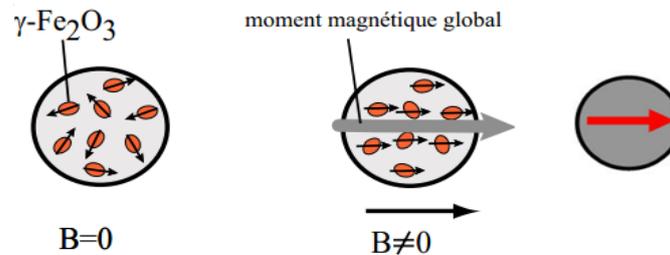


Figure 16: Particules sous champ magnétique, pour un champ nul, le moment des grains est aléatoire, pour un champ donné les grains acquièrent un moment magnétique homogène. Les interactions dipolaires magnétiques sont anisotropes : dans la direction du champ, les interactions sont attractives et perpendiculairement 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 [131] (figure 17).

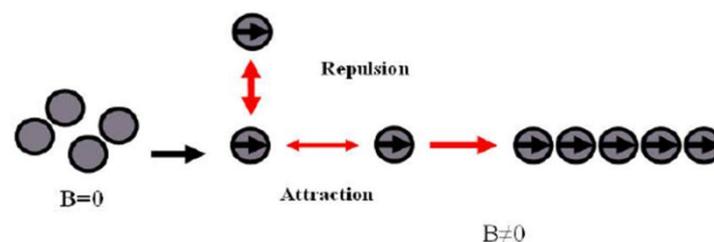


Figure 17: Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique.

II.2.2. Comportement magnétique du ferrofluide

Les particules magnétiques dans un liquide sont libres de leur mouvement. Leurs propriétés magnétiques confèrent au ferrofluide un comportement paramagnétique géant. Sous l'action d'un champ magnétique, les moments magnétiques des particules s'alignent parallèlement au champ soit en entraînant la particule au sein du solvant, soit en changeant d'axe de facile aimantation à l'intérieur de la particule en passant d'une direction de facile

aimantation à une autre. L'aimantation du système augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale en particule. Lorsque le champ est coupé, l'aimantation diminue sans hystérésis, ni rémanence à champ nul [130].

II.3. Stabilité colloïdale du ferrofluide

La stabilité d'un ferrofluide est liée à un subtil équilibre entre les forces attractives et répulsives agissant sur les particules. Il faut, en premier lieu, que le diamètre moyen des particules soit suffisamment petit ($D < 15\text{nm}$) pour éviter toute sédimentation naturelle des grains sous l'effet de la gravité.

Pour obtenir un ferrofluide stable, il faut éviter que les particules ne s'agglomèrent entre elles et ne conduisent à des agrégats susceptibles de sédimenter. Pour cela on impose des répulsions entre particules qui peuvent être soit de type stérique, soit de type électrostatique. La nature des répulsions dépend de choix du solvant dans lequel les particules seront dispersées :

- Quand le solvant est un solvant organique non polaire, des polymères ou des tensioactifs peuvent être adsorbés à la surface des particules. Ceux-ci créent un encombrement stérique qui maintient les particules à distance et évite leur agglomération. Le ferrofluide est alors dit surfacté.
- Quand le solvant est polaire (eau, alcool ...), des espèces chargées adsorbées sur les particules induisent des répulsions électrostatiques entre particules. Le ferrofluide est dit ionique.

II.3.1. Effet du pH

Dans l'eau, la surface des particules est fortement hydratée et possède des groupements hydroxylés ionisables à l'origine de la charge de surface des particules. Ces groupements possèdent des propriétés acido-basiques, ils changent de signes par addition de base ou d'acide. La densité superficielle de charge est donc contrôlée par le pH de la solution.

Le point de charge nulle (PCN) qui correspond au pH pour lequel on observe une inversion de la charge est une caractéristique de l'oxyde considéré, il est de l'ordre de 7,3 pour la maghémite. Au voisinage du PCN, les répulsions électrostatiques sont faibles pour assurer la stabilité du ferrofluide. Les particules s'agrègent, et on observe un précipité

magnétique (FLOC). En milieu acide ou basique, les particules sont chargées et en présence de contre-ions non flocculant, le ferrofluide est stable (SOL) (figure 18).

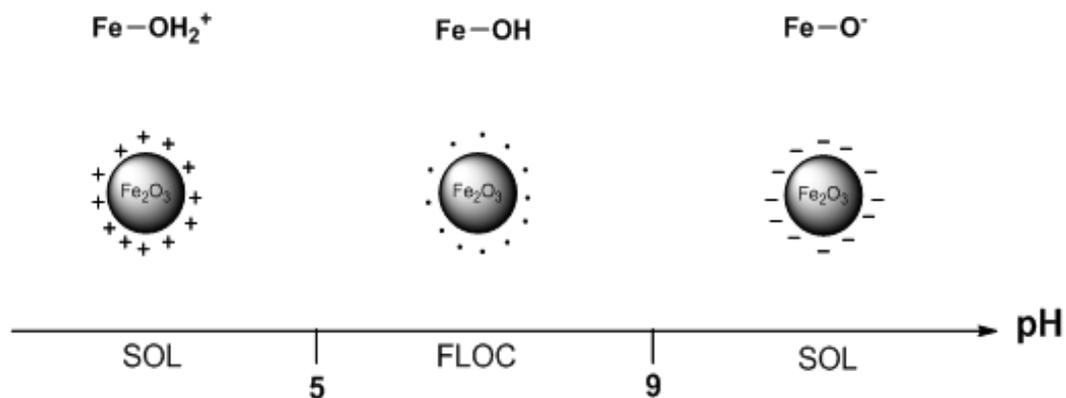


Figure 18: Domaine de stabilité d'un ferrofluide ionique non fonctionnalisé en fonction de pH

II.3.2. Effet de la nature des contre-ions

La nature des contre-ions compensant les charges structurales est fondamentale. Les ions très polarisants provoquent la floculation du ferrofluide en se condensant à la surface des particules et en neutralisant les charges de surface. Le caractère polarisant est d'autant plus marqué que l'ion est petit et chargé. Au contraire, les ions peu polarisants se condensent moins et permettent la stabilité du ferrofluide. Citons par exemple les ions nitrate NO_3^- , perchlorate ClO_4^- et tétraméthylammonium $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ [130].

III. Les nanoparticules magnétiques

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm [126].

Récemment, la taille nanométrique des matériaux a été utilisée pour l'extraction en phase solide des différents analytes dans des échantillons aqueux. Par rapport aux traditionnels matériaux de tailles micrométriques absorbants, les nanoparticules (NPs) offrent une surface beaucoup plus importante et un temps de diffusion plus court, qui se traduit par une extraction dynamique, rapide, et une capacité d'extraction élevée. Cependant, il y a

quelques difficultés lorsque les nanoparticules sont appliquées pour l'extraction des analytes cible dans un grand volume d'échantillons [132].

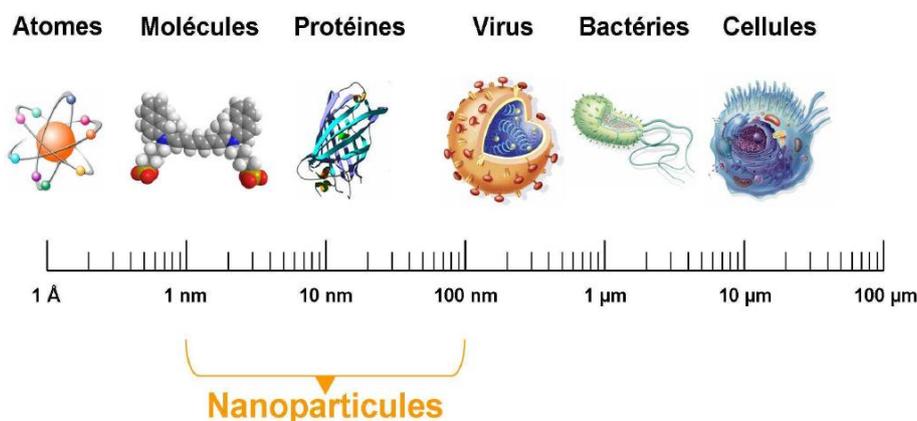


Figure 19: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

III.1. Les particules magnétiques

Les nanoparticules magnétiques considérées sont le plus souvent des oxydes de fer, constituées de nanoparticules magnétiques dispersées dans un solvant non magnétique, aqueux ou organique formant un **ferrofluide magnétique** [133].

Quatre oxydes de fer sont généralement formés dans les conditions réactionnelles : Fe_3O_4 (magnétite), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) et $\text{FeO}(\text{OH})$ (goethite). A partir de ces oxydes, seulement la magnétite et la maghémite sont magnétiques à aimantation. La maghémite est obtenue par l'oxydation chimique de la magnétite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est stable que dans des conditions très acides ou très basiques, des modifications de surfaces sont nécessaires pour augmenter le domaine de stabilité en milieu aqueux ou pour permettre la dispersion dans des solutions organiques. [134-136]

L'Hematite se cristallise dans un système rhomboédrique selon la figure 20 ci-dessous où les petites boules représentent Fe^{3+} , et coordonné à l'oxygène représenté par les grandes boules.

La magnétite cristallise dans un système cubique avec une structure dite spinelle (figure 21). Les petites boules représentent les sites tétraédriques Fe^{3+} (flèches vers le haut) et octaédrique Fe^{3+} et Fe^{2+} (flèches vers le bas), coordonné à l'oxygène (boules plus grosses) [134].

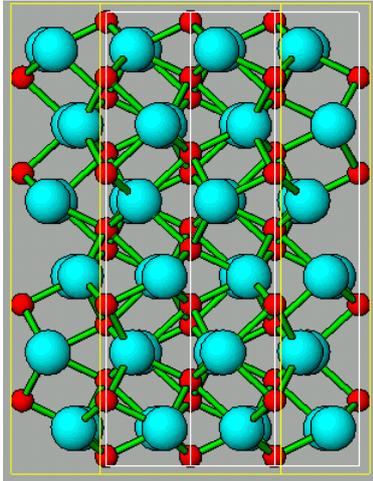


Figure 20: Structure cristallographique d'hématite

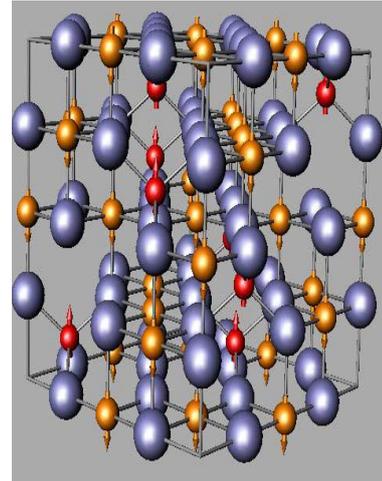


Figure 21: Structure cristallographique de magnétite

III.2. Synthèse des nanoparticules magnétiques d'oxyde du fer

- 90 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés à 50 ml de HCl 11M puis dilués dans 1,75 L d'eau.
- 357,5 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,2 M sont introduits dans le mélange.
- 800 mL d'ammoniaque 6,4 M est ensuite ajoutée très rapidement au mélange qui est agité vigoureusement pendant 30 minutes puis décanté sur des plaques magnétiques.
- Le précipité est lavé 4 fois à l'eau (pour éliminer l'excès d'ammoniaque). Le précipité noir obtenu, c'est la magnétite chargée négativement (anionique).
- Pour la transformation vers la forme cationique, on va ajouter un volume de 1L de HNO_3 2mole/L au précipité noir, et après 30 minutes d'agitation, la solution est décantée de nouveau.
- 161,5 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sont ajoutés au précipité cationique, l'ensemble est agité à l'ébullition pendant 30 minutes, puis décanté sur des plaques magnétiques (cette étape permet d'oxyder la magnétite en maghémite).
- Le précipité de maghémite est lavé en milieu acide avec un mélange composé de 1L d'eau et 180 mL de HNO_3 11mole/L, puis l'ensemble est décanté magnétiquement après 15 minutes d'agitation.
- La dernière étape, c'est un lavage successif à l'acétone (4 fois), puis à l'éther diéthylique (4 fois).
- Finalement le précipité est dispersé dans un volume d'eau contrôlé pour former une dispersion colloïdale stable [137,92].

III.3. Utilisation des nanoparticules magnétiques

Les nanoparticules (NPs) font aujourd'hui l'objet de nombreuses études en raison de leur énorme potentiel d'application dans le domaine biologique, la médecine, de la biologie moléculaire et de la chimie bio-inorganique, la catalyse, le transfert et le stockage d'information magnétique et comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM). De plus, la complexité croissante de ces applications entraîne la conception de nouveaux nanomatériaux et ainsi l'invention de nouvelles générations de NPs [138-140].

Quelques exemples d'utilisation des particules magnétiques: les particules magnétites peuvent accélérer la coagulation de purins, les polymères fonctionnalisés par un revêtement magnétique servent à éliminer les radionucléides du lait, l'extraction des colorants, des métaux lourds et l'assainissement de déversement du pétrole. L'utilisation du magnétisme en médecine suscite depuis l'antiquité les espoirs les plus fous. Il a acquis ces lettres de noblesse avec l'invention de l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) qui exploite le magnétisme nucléaire des tissus. Ces dernières années, la demande de matériaux absorbants magnétiques pour éliminer les polluants a reçu une attention considérable en raison de leur séparation facile après utilisation [135,141,142]. Ces composites magnétiques présentent les caractéristiques suivantes [127] :

- Ils combinent les propriétés d'adsorption des adsorbants tels que le charbon actif ou des argiles, avec les propriétés magnétiques des oxydes de fer.
- Ils peuvent être utilisés pour éliminer différents types de contaminants, par exemple des métaux ou des composés organiques de l'eau.
- Ils peuvent être retirés à partir du milieu par un procédé de séparation magnétique simple (Si un aimant est mis en contact avec la paroi extérieure du flacon, la suspension magnétique sera attirée par l'aimant et la solution est facilement séparée).

III.4. Extraction par les particules magnétiques

L'utilisation de matériaux magnétiques pour la séparation des polluants dans les effluents est une technologie innovante qui gagne l'attention. La technique de séparation magnétique a un objectif de fournir une efficacité optimale, moins coûteux, simplicité ; pour ces raisons, la séparation magnétique est une méthode prometteuse, qui peut être utilisée pour

des éliminations rapides des polluants de solutions des déchets dangereux. Dans les applications environnementales, la séparation magnétique peut être une méthode favorable pour une technique de purification parce qu'elle ne produit pas de contaminants tels que les flocculants, et la capacité de traiter une grande quantité des eaux usées dans un temps court [128,143]. De plus, cette approche est particulièrement adaptée lorsque le problème de la séparation est complexe : c'est à dire lorsque l'eau polluée contient des résidus solides qui excluent leur traitement dans la colonne en ce qui concerne les risques de remplissage [144].

Argonne National Laboratory (Chicago, Etats-Unis), est le premier à avoir développé le processus de **séparation chimique assistée magnétiquement** (MACS) : il s'agit d'un procédé dans lequel deux ou plusieurs matériaux sont séparés les uns des autres sur la base de leurs propriétés magnétiques. Les particules utilisées dans les processus MACS sont généralement de taille micromètre. Elles sont constituées de nanoparticules magnétites intégrées dans une microsphère polymère avec une plage de diamètre compris entre 0,1 et 25 μm . Ces microsphères sont de même types que le SIR dit (solvant des résines imprégnées), sauf qu'ils contiennent un matériau magnétique [128]. Ces nanoparticules peuvent être aussi utilisées directement pour les processus MACS, soit dispersées dans un solvant d'extraction, ou / et en particulier revêtu par espèce de complexation. [128,140]

Processus de MACS implique plusieurs étapes importantes [140] :

- l'imprégnation des microsphères magnétiques avec un agent d'extraction d'un métal dangereux.
- l'introduction des particules fonctionnalisées dans une matrice de déchets contenant ce métal.
- la séparation des particules métalliques de l'ensemble, grâce à un gradient magnétique.

Un système efficace MACS est caractérisé par une capacité d'extraction élevée et un gradient de champ magnétique minimal. Les particules doivent avoir un comportement superparamagnétique, c'est à dire qu'ils doivent être magnétisés à bas champ, mais de ne pas rester aimanté si le champ est coupé. Processus à bas prix est bien sûr un avantage, mais plus difficile à réaliser lorsque la spécificité est nécessaire. Si un composé spécial doit être extrait, les nanoparticules sont fonctionnalisées de manière très spécifique, par conséquent devient plus cher, et encore plus si le ligand devrait être commercialisé.

III.5. Les caractéristiques des particules magnétiques

Les premiers ferrofluides synthétisés étaient des particules de magnétite et de maghémite. Depuis, le savoir faire des chercheurs s'est étendu à la synthèse des différents types de ferrites mixtes obtenus en remplaçant les cations Fe^{2+} par d'autres cations divalents comme Co^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ou Ni^{2+} . Les propriétés magnétiques du matériau peuvent ainsi être ajustées selon l'objectif visé. Tous les métaux ferromagnétiques peuvent être également utilisés pour élaborer un ferrofluide (Fe, Co, Ni) [145,146].

Le contrôle de la taille de la polydispersité des particules est une des préoccupations majeurs, dans le domaine de la dépollution, ce problème est capital puisque plus les particules sont petites, plus leur surface spécifique est grande, et plus leur capacité d'adsorption est importante [140].

Lors de la synthèse, il est possible de modifier différents paramètres pour réduire la taille des particules. Par exemple, l'addition d'un agent complexant en début de synthèse a permis d'obtenir des particules maghémites et de ferrite de cobalt dont la taille varie de 3 à 10 nm selon la quantité de ligand ajouté [147]. La polydispersité des systèmes a pu être réduite en utilisant un procédé physico-chimique de tri en taille basé sur les propriétés thermodynamiques des ferrofluides [148].

IV. Fonctionnalisation des particules magnétiques

Le procédé de séparation magnétique, par rapport aux procédés traditionnels, est considéré comme une technique rapide et efficace pour séparer le sorbant de la solution aqueuse [141]. Un avantage des absorbants nanoparticules magnétiques pour l'extraction en phase solide est la possibilité d'attraction des nanoparticules à un champ magnétique dans le mode batch. Cela rend les nanoparticules magnétiques particulièrement adaptées pour l'extraction en phase solide où aucune centrifugation ou filtration de l'échantillon n'est nécessaire [133].

Il est souvent rapporté que la magnétite a une grande capacité de rétention des cations, et les nanoparticules d'oxyde ferrique peuvent être utilisées sans aucune modification de surface supplémentaire. Le pH dans ce cas, est un paramètre clé car il commande la densité de charge

de surface et donc le phénomène d'adsorption et la complexation de surface [140]. Cependant, leurs petites surfaces limitent l'efficacité d'adsorption de ces matériaux ou le petit nombre des sites d'adsorption, qui font un obstacle à leur application plus large. Pour surmonter ces limitations, et pour fournir à ces nanoparticules une bonne spécificité, certaines modifications de surfaces spécifiques peuvent être faites ou on peut préparer des composites magnétiques avec des matériaux différents, qui montrent d'excellentes propriétés d'adsorption [140,135]. La préparation de ces matériaux magnétiques exige plusieurs étapes de manipulation, de produits chimiques et de procédures spéciales [135].

V. Méthodes de fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques

Dans les applications environnementales, les systèmes magnétiques utilisés sont souvent des transporteurs commerciaux constitués de particules de magnétite dispersées dans une matrice, [144]. Comme ils peuvent être dispersés dans une solution aqueuse pour greffer à leur surface des ligands organiques hydrophiles comme les carboxylates [139]. Les nanoparticules magnétiques peuvent être modifiées des différentes manières, selon la nature et les propriétés des matériaux absorbants, de l'analyte, des conditions de système d'extraction, ...etc. Nunez et coll [149-152] ainsi que Kaminsky et coll [153-155] sont les premiers à avoir vu l'intérêt de la fonctionnalisation de particules magnétiques par des composés organophosphorés dans le cadre de la séparation chimique magnétiquement assistée (M.A.C.S). En s'inspirant des travaux utilisant des résines imprégnées, ils fonctionnalisent des particules d'oxyde de fer (Fe_3O_4). Les particules magnétiques 25 nm à 30 μm de diamètre, sont incorporées dans une matrice polymérique.

V.1. Revêtement des particules magnétiques

Cette méthode nous conduit à l'obtention d'une nanoparticule magnétique enrobée par une matière formant un matériau magnétique, un exemple de cette fonctionnalisation est les nanoparticules de maghémite revêtus par le citrate par cette technique:

Co-précipitation alcaline d'un mélange stoechiométrique aqueuse de FeCl_3 et FeCl_2 à partir de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Le résultat de la magnétite noir foncé (Fe_3O_4) a été ensuite agité dans l'acide nitrique, oxydé en maghémite par une solution bouillante de nitrate ferrique, et après lavage, dispersée dans l'eau conduisant à un fluide magnétique appelé acide ferrofluide. La valeur du pH de la suspension résultante est d'environ 2. A ce moment, les

nanoparticules sont chargées positivement avec les contre-ions nitrate. Les nanoparticules magnétiques ont ensuite été fonctionnalisées par l'ajout de citrate trisodique à l'acide ferrofluide, le mélange a été chauffé à 80°C et maintenu à cette température pendant 30 min avec une agitation continue. Après lavage avec l'acétone, les particules enrobées ont été dispersées dans l'eau pour obtenir un ferrofluide stable (dit ferrofluide citrate) avec une valeur de pH égale à environ 7,6. Les nanoparticules magnétiques ont été chauffés à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique concentré (12 mol L⁻¹) jusqu'à dissolution totale des nanoparticules en fer (III) a été atteint. La fraction volumique de matériau magnétique des ferrofluides a été déterminée à partir de la concentration en fer obtenue par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme [128].

V.2 Fonctionnalisation des polymères microsphères par des nanoparticules magnétiques

Les microparticules commerciales sont souvent constituées de particules de magnétites incorporées dans une matrice de polymère réticulé : tels que les particules magnétites à base de polyacrylamide, avec des diamètres compris entre 0,1 et 25 microns. Des nanoparticules revêtues d'une couche de polymère bifonctionnel ont été récemment utilisées comme agents d'extraction des composés organiques.

Trois principaux procédés de synthèse des microsphères magnétiques peuvent être utilisés :

- ❖ absorption d'une dispersion de magnétite dans des microsphères de polymère, en utilisant une technique d'évaporation de solvant,
- ❖ absorption d'une solution ferreuse ou ferrique dans les microsphères de polymère et de synthèse de la magnétite à l'intérieur de ces microsphères,
- ❖ synthèse des microsphères de polymère dans une dispersion de particules magnétiques afin de les emprisonner pendant le processus de polymérisation [140].

V.3. Préparation des composites magnétiques (l'argile et le charbon actif)

On peut préparer des composites magnétiques avec des matériaux différents tels que l'argile et le charbon actif, qui montrent d'excellentes propriétés d'adsorption par la méthode suivante : dissoudre FeCl₃ (7,8 g, 28 mmol) et FeSO₄ (3,9 g, 14 mmol) dans 400 mL de solution à 70°C. Ajouter l'adsorbant sélectionné, le charbon actif ou de l'argile (bentonite) à 3,3, 6,6 ou 9,9 g dans cet ordre pour obtenir les adsorbants suivants: rapports en poids d'oxyde de fer 1:1, 1.5:1 et 2:1. A cette suspension, on ajoute une solution de NaOH (100 mL, 5 mol/L) goutte à goutte pour précipiter les oxydes de fer. Laver les matières solides obtenues

avec l'eau distillée et les sécher dans un four à 100 ° C pendant 2 h. Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- 1- DEVEZ.A, caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques, a l'Engref, centre de Montpellier, (2004).
- 2- KOLENDOWSKIA, MAGAUD.H, MIGNE.V, PLUS.C, Détermination des concentrations prédites sans effet de 30 substances potentiellement dangereuses pour le compartiment aquatique, Rapport technique, Ineris, (2003).
- 3- MONBET.P, COQUERY.M, MORIN.A, Approches analytiques pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les milieux aquatiques, Rapport Technique, Ineris, (2003).
- 4- PANDA. N, DEVI. N, MISHRA. S, Solvent extraction of neodymium(III) from acidic nitrate medium using Cyanex 921 in kerosene, Journal Of Rare Earths, Vol. 30, No. 8, Aug. P. 794 (2012).
- 5- GOUAIDIA.L, Influence de la lithologie et des conditions climatiques sur la variation des paramètres physico-chimiques des eaux d'une nappe en zone semi aride, cas de nappe Meskina nord-est algérien, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- 6- ZGHEIB.S, Thèse de doctorat, Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire, Ecole national des ponts et chaussées, (2009).
- 7- BOURAS.O, thèse de doctorat, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Université de Limoges, (2003).
- 8- LACOURLY.G, Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser, Université d'Oxford.
- 9- JAMMET.H.P, La pollution radioactive de l'atmosphère, Département de la protection sanitaire, commissariat à l'énergie atomique Paris (France).
- 10-RAHMANI-SANI.A, HOSSEINI-BANDEGHARAEIA.A, HOSSEINIB.S, KHARGHANI.K, ZAREI.H, RASTEGAR.A, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid, Journal of Hazardous Materials 286 152–163 (2015).
- 11- PHILLIPS,D.H, WATSON,D.B, Distribution of uranium and thorium in dolomitic gravel fill and shale saprolite, Journal of Hazardous Materials 285 474–482 (2015).
- 12- LEMMOUCHI.M, thèse de magister, Propriétés réactives des triflates des lanthanides et des actinides, Université Al-Hadj Lakhder Batna, (2010).
- 13- CLAVERIE.M, Le thorium en milieu professionnel, Mai (2000).
- 14- ANIRUDHAN.T.S, SREEKUMARI.S.S, JALAJAMONY.S, An investigation into the adsorption of thorium (IV) from aqueous solutions by a carboxylate-functionalised graft copolymer derived from titanium dioxide-densified cellulose, Journal of Environmental Radioactivity 116 141-147 (2013).

Références bibliographiques

- 15- HUANG.H, DING.S, SU.D, LIU,N, WANG,J, TAN,M, FEI,J, High selective extraction for thorium(IV) with NTAamide in nitric acid solution: Synthesis, solvent extraction and structure studies, *Separation and Purification Technology* 138 65–70 (2014).
- 16- ANIRUDHAN.T.S, JALAJAMONY,S, Ethyl thiosemicarbazide intercalated organophilic calcined hydrotalcite as a potential sorbent for the removal of uranium(VI) and thorium(IV) ions from aqueous solutions *Journal of Environmental Sciences*, 25(4) 717–725 (2013).
- 17- KHAJEHA.M, PEDERSEN-BJERGAARD.S, BARKHORDAR.A, BOHLOOLIM, Application of hollow cylindrical wheat stem for electromembrane extraction of thorium in water samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137 328–332 (2015).
- 18- YANG.S.K, TAN.N, YAN.X.M, CHEN.F, LONG.W, LIN.Y.C, Thorium (IV) removal from aqueous medium by citric acid treated mangrove endophytic fungus *Fusarium* sp, *Marine Pollution Bulletin* 74 213–219 (2013).
- 19- NILCHIA, SHARIATI DEHAGHAN.T, SRASOULI GARMARODI.S, Kinetics, isotherm and thermodynamics for uranium and thorium ions adsorption from aqueous solutions by crystalline tin oxide nanoparticles, *Desalination* 321 67–71 (2013).
- 20- DERUELLE.O, thèse de doctorat, Mise au point d'un système de spectroscopie pour mesurer des sections efficaces neutroniques applicables à un possible développement du nucléaire comme source d'énergie, Université de Paris XI, (2002).
- 21- HENNER.P, GARCIA-SANCHEZ.L, Fichier radionucléide, Thorium 232 et environnement, Direction de l'environnement et de l'intervention, (2002).
- 22- GUILLEMIN.P, thèse de doctorat, Recherche de la haute conversion en cycle thorium dans les réacteurs CANDU et REP Développement des méthodes de simulation associées et étude de scénarios symbiotiques, Institut polytechnique de Grenoble, (2009).
- 23- CHANDRAMOULEESWARAN.S, RAMKUMAR.J, n-Benzoyl-n-phenylhydroxylamine impregnated Amberlite XAD-4 beads for selective removal of thorium, *Journal of Hazardous Materials* 280 514–523 (2014) .
- 24- METAXASA. M, KASSELOURI-RIGOPOULOU. V, GALIATSATOU. P, KONSTANTOPOULOU. C, OIKONOMOU. D, Thorium removal by different adsorbents, *Journal of Hazardous Materials* B97 71–82 (2003).
- 25- BERAD.P, Fichier radionucléide, Thorium 232 et ses descendants à l'équilibre, Département de protection de la santé de l'homme et de dosimétrie, (2001).
- 26- GUERRAA.D, VIANAB.R, AIROLDI.C, Adsorption of thorium cation on modified clays MTTZ derivative, *Journal of Hazardous Materials* 168 1504–1511 (2009).

Références bibliographiques

- 27- AKKAYA.R, Uranium and thorium adsorption from aqueous solution using a novel polyhydroxyethylmethacrylate-pumice composite, *Journal of Environmental Radioactivity* 120 58-63 (2013).
- 28- ANIRUDHAN.T, RIJITH.S, THARUN.A, Adsorptive removal of thorium (IV) from aqueous solutions using poly (methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: Process design and equilibrium studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 368 13–22 (2010).
- 29- ABBASIZADEH.S, REZA KESHTKAR.A, MOUSAVIAN.M, Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium(VI) and thorium(IV) removal from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 220 161–171 (2013).
- 30- XIAO.Y, LONG.Z, HUANG.X, FENG.Z, CUI.D, WANG.L, Study on non-saponification extraction process for rare earth separation, *Journal of rare earths*, 31 (5), P. 512 (2013).
- 31- TIAN.M, JIA.Q, LIAO.W, Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302, *Journal of rare earths*, 31 (6), P. 604 (2013).
- 32- EL-NADI.Y.A, Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: Synergistic extractive separation using organophosphorus reagents, *Hydrometallurgy* 119–120 23–29 (2012).
- 33- LI. Z, ZHANG. Z, JIANG.W, YU. M, ZHOU.Y, ZHAO.Y, CHAI.Z, Direct measurement of lanthanum uptake and distribution in internodal cells of *Chara*, *Plant Science* 174 496–501 (2008).
- 34- REKKAB. A. A, DIDI. M. A, VILLEMIN. D, samarium (III) removal by liquid–liquid and solid-phase extraction. kinetics and thermodynamics aspects, *Eur. Chem. Bull.*, 4(4), 190-195 (2015).
- 35- BEHDANI.F.N, RAFSANJANI.A.T, TORAB-MOSTAEDI.M, and Koochaki.S.M.A, Adsorption ability of oxidized multiwalled carbon nanotubes towards aqueous Ce(III) and Sm(III), *Iran, J. Chem. En.* 30 (2), 448-455 (2013).
- 36- SPEDDING.F., Prologe. H., GSCHNEIDER. K. A, Jr. EYRING. L, (Eds.), *Hand book on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam, p. XV (1978).
- 37- DEDOV. A .G, LOKTEV. A. S, MOISEEV.I .I, ABOUKAIS. A, LAMONIER. J. F, FILIMONOV. I. N, Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides unexpected synergistic effect of the oxide mixtures, *Appl. Catal. A: Gen.* 245 209–220 (2003).
- 38- TAKEDA.O, OKABE.T.H, UMETSU.Y, Recovery of neodymium from a mixture of magnet scrap and other scrap, *J. Alloys and Compounds.* 408–412 387–390 (2006).
- 39- ONODA.H, NAKAMURA.R, Recovery of neodymium from an iron-neodymium solution using phosphoric acid, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2) (2014).

Références bibliographiques

- 40- CEM. G, Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite, *J Radioanal Nucl Chem* 301 641–651(2014).
- 41- GLADYSZ-PLASKA.A, MAJDAN.M, PIKUS.S, Adsorption of lanthanides on mordenite from nitrate medium, *Journal of Colloid and Interface Science* 317 409–423 (2008).
- 42- OKABE.T.H, TAKEDA.O, FUKUDA.K, UMETSU.Y, Direct Extraction and Recovery of Neodymium Metal from Magnet Scrap, *Materials Transactions*, 44 (4) 798-801 (2003).
- 43- ONODA.H, NAKAMURA.R, Recovery of neodymium from an iron–neodymium solution using Phosphoric acid, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 1186–1190 (2014).
- 44- SZABADVARY. F, *Han book of the Chemistry and Physics of the Rare Earths*, Elsevier Science Publishers, 52, (1998).
- 45- ENGHAG.P, *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, Applications*, John Wiley and Sons, 485, (2004).
- 46- SHIRVANI-ARANI.S, AHMADI.S.J, BAHRAMI-SAMANI.A, GHANNADI-MARAGHEH.M, Synthesis of nano-pore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *analytica chimica acta* 623 82-08 (2008).
- 47- KUIL.L, YA-LAN.L, LI-YONG.Y, HUI.H, ZHI-YUAN.Y, XIU-LIANG.Z, ZHI-FANG.C, WEI-QUN.S, Electroextraction of samarium from Sm_2O_3 in chloride melts, *Electrochimica Acta* 129 401–409 (2014).
- 48- AMARA.A, thèse de doctorat, Extractions du Samarium (III), Cadmium (II) et Mercure (II). Aspects cinétiques et thermodynamiques. Optimisation des procédés, Université de Tlemcen, (2015).
- 49- BERNARD.J, thèse de doctorat, fonctionnalisation de copolymères evb-dvb par copolymérisation et Greffage du catéchol pour l'extraction en phase solide d'espèces Métalliques en milieu aqueux, Université du sud Toulon var (France), (2008).
- 50- ABDERRAHIM.O, thèse de doctorat, Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèniméthylène phosphonique, Université de Tlemcen, (2006).
- 51- BELBACHIR.K, thèse de magister, Extraction du Bi(II) et du Cu(II) par la résine XAD 1180 imprégnée par le D2EHPA. Optimisation du procédé, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, (2011).
- 52- KOLLER.E, livre, Aide-mémoire Génie chimique 3ème édition, Dunod, ISBN 978-2-10-054845-3, Paris (France), (2009).

Références bibliographiques

- 53- ZAOULI.F, mémoire de magister: Extraction liquide-solide de Zn(II) en milieu acétate par des résines Amberlite type XAD imprégnée d'extractant organophosphoré. Université AbouBekr Belkaid - Tlemcen, (2002).
- 54- DESJARDINS.R, livre, le traitement des eaux 2ème édition, ISBN 978-2-553-00643-2, Montréal (Canada), (1990).
- 55- SUN.L, et MEUNIER.F, Adsorption, Aspects théoriques, Technique d'ingénieur, J 2 730.
- 56- GHERBLI.N, thèse de doctorat, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Constantine, (2008).
- 57- BOURGOIS.J, DEBRAY.B, et LAFOREST.V, Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets, Technique d'ingénieur, G 2 070.
- 58- SLASLI.M, thèse de doctorat, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Université de Neuchâtel, (2002).
- 59- BARKA.N, thèse de doctorat, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO₂ supporté, Université Ibn Zohir, Agadir (2008).
- 60- BOUGDAH.N, thèse de Magister, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Université du 20 Août 55, Skikda, (2007).
- 61- PERCHE.F, thèse de doctorat, Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (2004).
- 62- AMIROUCHE.L, thèse de magister, Etude de pouvoir de sorption de Cuivre(II), de Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Université Mouloud Mammeri-Tizi-ouzou, (2011).
- 63- EL ARFAOUI BENAOMAR.A, thèse de doctorat, Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2010).
- 64- AL MARDINI.F, thèse de doctorat, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Université de Poitiers, (2008).
- 65- SAIDI.F, Mémoire de Magister, Extraction liquide – solide de Cadmium(II) par une résine organophosphorée, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2011).
- 66- MOURAD.K, Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en mono-solutés et en mélange sur charbon actif, Laboratoire du Génie des Procédés pour l'Environnement, Université d'Orléans.

Références bibliographiques

- 67- KADOUS.A, thèse de doctorat, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide-Liquide & membrane liquide supportée, Université de Tlemcen, (2011).
- 68- SHAOPING.H, KEMING.W.U, ZHANGJ.L, HUAXUE.H, HUAXUE.Y.F, Hydrometallurgy 10 (2) 847 (1988).
- 69- WOZNIAK.M, NOWOGROCKI.G, Acidites et complexes des acides (alkyl-et aminoalkyl-) phosphoniques- Acides aminoalkylphosphoniques, Talanta 26 1135-1141 (1979).
- 70- GRINENKO.S.B, BELOUSOV.V.M, NOSKOV.A.M, LYSOVA.N.N, BUGERENKO.E.F, CHERNYSHEV.E.A, KHIM.U, Zh. 49 136 (1983).
- 71- VERTINSKAYA.T.E, FADEEVA.V.I, MIL'CHENKO.D.V, TIKHOMIROVA.T.I, KUDRYAVTSEV.G.V, Zh. Sorption of titanium(IV) and thorium(V) on silica-based phosphonic sorbents, Anal, Khim. 41 1067-1071 (1986).
- 72- MARHOL.M, Ion-exchangers containing phosphorus in their functional group. Sorption of cations from nitric acid solutions and from acetate medium, J. Appl. Chem. 16 191 (1966).
- 73- KOKOTOV.Y.A, Ion-Exchangers and Ion Exchange (Ionity I, Ionnyi Obmen), Khimiya, Leningrad, Ch. 4 (1980).
- 75- KOPYLOVA.V.D, MEKVABISHVILI.T.V, GEFTER.E.L, Phosphor- Containing Ion Exchangers (Phosphorsoderzhashie Ionity), Voronezh University, (1992).
- 75- NACER.F, thèse de doctorat, Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), Université de Tlemcen, (2013).
- 76- DIDI.M.A, MAKHOUKHI.B, VILLEMIN.D, Synthèse d'extractants acides hexadecyl-et decyl-aminobiméthylènediphosphonique : application à l'extraction liquide-liquide de Ni(II), Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique Tlemcen et Université de Caen France, (2007).
- 77- MARY.P, thèse de doctorat, Génération de gouttes en micro-fluidique pour l'étude de la cellule unique, l'extraction liquide-liquide et la vectorisation, Université de Pierre et marie curie, Paris 6, (2010).
- 78- MONTEIL.C, BAR.N, MOREAU.B, RETOUX.R, BEE.A, TALBOT.D, ET VILLEMIN.D, Phosphonated Polyethylenimine-Coated Nanoparticles: Size- and Zeta-Potential-Adjustable Nanomaterials, Particle & Particle Systems Characterization, 31 (2) 219-227 (2014).
- 79- MONTEILA.C, BAR.N, RETOUX.R, HENRYC.J, BERNAY.B, VILLEMIN.D, Partially phosphonated polyethylenimine-coated nanoparticles as convenient support for enzyme immobilization in bioprocessing, Sensors and Actuators B 192 269– 274 (2014).
- 80- Lupasol Product Range, Preliminary Technical Informatio, BASF Aktiengesellschaft marketing specialty colorants, September (1996).
- 81- DELMAS.F, BASF.A.G, Germany; 221137 CAN 128: 273076, (1998).

Références bibliographiques

- 82- DELMAS.F, Solvent extraction for the 21st century, proceeding of ISEC'99, Barcelona, Spain, AN (2002):128243 CAN 136:266074, July 11-16 (1999).
- 83- EHLE.M, OPPENLAENDER.K, Ger. Offen, 121-128 CAN 124 :151521(1996).
- 84- LEROY.D, MARTINOT.L, MIGNOSIN.P, Complexation of uranyl ions by polypyrrole doped by sulfonated and phosphonated polyethyleneimine, Journal of Applied polymer science 88(2) 352-359, (2003).
- 85- HUBICKI.Z, HUNG.P, J. IND. Chem, 16 (2) 217, (1988).
- 86- KING.M.T, MITCHELL.R.S, US patent, 510257, CAN 81:110257, (1974).
- 87- TOKAIM, NAKA.G, IBARAKI.K, Jap. Patent, 495911, CAN 141:291261 (2004).
- 88- HASHIMOTO.K, Jap. Patent, 404050, CAN131:138410 (1999).
- 89- ZEEVAART.J.R, LOUW.K.A.W, KOLAR.I.Z, Arzneimittel Forschung, Biodistribution and Pharmacokinetics of Various Molecular Sized ^{117m}Sn(II)-Polyethyleneiminomethyl Phosphonate Complexes in the Normal Primate Model as Potential Selective Therapeutic Bone Agents, 54(6) 340-347, (2004).
- 90- ZEEVAART.J.R et coll, A thermodynamic approach, using speciation studies, towards the evaluation and design of bone-seeking radiopharmaceuticals as illustrated for ^{117m}Sn(II)-PEI-MP Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry, 257 (1) 83-91, (2003).
- 91- JARVIS.V.N, ZEEVAART.J.R, WAGENER.J.M, Metal-ion speciation in blood plasma incorporating the water-soluble polymer, polyethyleneimine functionalised with methylenephosphonate groups, in therapeutic radiopharmaceuticals, J. Radiochimica Acta 90 237-246, (2002).
- 92- NGOMSIK.A, A.BEE.A, TALBOT.D, COTE.G, Magnetic solid-liquid extraction of Eu(III), La(III), Ni(II) and Co(II) with maghemite nanoparticles Separation and Purification Technology 86 1-8 (2012).
- 93- VILLEMIN.D, MOREAU.B, ELBILALI.A, DIDI.M.A, KAID.M, Jaffres PA Green synthesis of poly (amino methylene phosphonic) acids. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem 185:2511-2519 (2010).
- 94- KAID.M, DIDI.M.A, VILLEMIN.D, Poly (aminomethylenephosphonic) acid for solvent extraction of metal ions. Sci Study Res Chem Chem Eng Biotech Food Ind 12: 269-280 (2011).
- 95- ABDERRAHIM.O, DIDI.M.A, MOREAU.B, VILLEMIN.D, A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid. Solv Extr Ion Exch 24:943-955 (2006).
- 96- ABDERRAHIM.O, FERRAH.N, DIDI.M.A, VILLEMIN.D, Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. Desalination 269: 17-24 (2011).

Références bibliographiques

- 97- ABDERRAHIM.O, DIDI.M.A, VILLEMIN.D, Polyethyleneimine methylenephosphonic acid for the solid-phase sorption of lead(II). *Anal Lett* 42:1233–1244 (2009).
- 98- ABDERRAHIM.O, DIDI.M.A, VILLEMIN.D, A new sorbent for uranium extraction: polyethyleniminephenylphosphonamidic acid. *J Radioanal Nucl Chem* 279(1):237–244 (2009).
- 99- ABDERRAHIM.O, DIDI.M.A, KADOUS.A, VILLEMIN.D, Comparative study of uranium (VI) extraction between Lewatit TP 260, polyethyleniminephenylphosphonamidic acid & diaminotriphosphonic acid grafted polystyrene divinyl benzene resins. *Int J Eng Res Appl* 3(1): 431–436 (2013).
- 100- REFFAS.A, thèse de doctorat, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université de Constatine, (2010).
- 101- MUZATTIZ.J.G.B, thèse de doctorat, Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés, L'Universite de Toulouse, (2010).
- 102- SEKIRIFA.M.L, thèse de doctorat, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Annaba, (2013).
- 103- DENEUVE.A, thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation de supports catalyseurs nano-macro à base de carbone et carbure de silicium. Application à l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire, Université de Strasbourg, (2010).
- 104- AIZPURU.A, Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon. *Biotechnology and Bioengineering*, 83(4) 479-488 (2003).
- 105- BANSODE.R.R, Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 90(2) 175-184 (2003).
- 106- BAGREEV,A.and BANDOSZ.T.J, On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Absorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(3) 530-538 (2005).
- 107- CUI.H, TURN.S.Q, and REESE.M.A, Removal of sulfur compounds from utility pipelinted synthetic natural gas usng modified activated activated carbons. *Catalysis Today*, 139(4) 274-279 (2009).
- 108- ZHANG.F.S, NRIAGU.J.O, and ITOH.H, Mercury removal from water using activated corbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, 39 389-395 (2005).
- 109- YARDIM.M.F, Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere*, 52(5) 1518-1521 (2003).

Références bibliographiques

- 110- MAMOGLU.M, and TEKIR.O, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228(1-3) 108-113 (2008).
- 111- KOBAY.M, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96 (13) 1518-1521 (2005).
- 112- MOHAN.D, Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and interface Science*, 310 (1) 57-73 (2007).
- 113- AYRAL.C, thèse de doctorat, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Université de Toulouse, (2009).
- 114- ATHEBA.G.P, thèse de doctorat, traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, Université de METZ, (2009).
- 115- KROUN.J, thèse de doctorat, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Université de Toulouse, (2010).
- 116- MAKHOUKHI.B, thèse de doctorat, Modification de la bentonite par divers sels organiques – Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, Université de Tlemcen, (2008).
- 117- BAYLOCQ-FERRIER.D, BAILLET-GUFFROY.A, PELLERIN.F, BRUN.S, Méthodes d'analyse quantitative, technique d'ingénieur, PE300.
- 118- ROUESSAC.F, ROUESSAC.A, ET CRUCHE.D, livre, Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes ; Dunod, 6^{ème} édition, Paris (France), (2004).
- 119- YONA.R, thèse de doctorat, Etude des interactions des dérivés de la Thioflavine T avec les agrégats amyloïdes, Université de Toulouse, (2009).
- 120- Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Génie de procédés, Ecole des mines de Saint-Etienne
- 121- MOUFFOK.S, thèse de magister, Etude des métabolites secondaires de *centaurea pubescens* ssp. *Omphalotricha* (Asteraceae), Université Hadj Lakhdar Batna, (2011).
- 122- NAMIESNIK.J, SZEFER.P, livre, Analytical Measurements in Aquatic Environments. Edition Taylor & Francis Group, New York 263 (2010).

Références bibliographiques

- 123- WAGNER.J, Analyse de l'uranium et des éléments transuraniens, technique d'ingénieur: p. 3 720.
- 124- BEDIMERAD.N.M, thèse de magister, Etude spectrométrique des complexes de cuivre(II) avec des ligands dérivés de l'hydrazide, Université AbouBekr Belkaid-Tlemcen, (2008).
- 125- KACZMAREK.G, MEINRATH.S, KUFELNICKI.L.A, The interaction of arsenazo III with Nd(III): a chemometric and metrological analysis. *J Solut Chem* 37 933–946 (2008).
- 126- GOUTAYER.M, thèse de doctorat, Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques, étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence, Université pierre et marie curie, (2008).
- 127- MIRAOUI.A, DIDI.M.A, Villemin.D, Neodymium (III) removal by functionalized magnetic Nanoparticles, *J Radioanal Nucl Chem* 307 963–971 (2016).
- 128- CECILE.G, thèse de doctorat : Colloïdes magnétiques : auto-organisation et applications biologiques ; ParisVI, (2004).
- 129- MASSART.R, PERZYNSKI.R, liquides magnétiques ou ferrofluide. *Technique de l'ingénieur, traité génie chimique* (1995).
- 130- NGOMSIK.A, thèse de doctorat, Nouveau concept de séparation à base de nanoparticules magnétiques, Paris VI, (2006).
- 131- LAETITIA.C.T, thèse de doctorat : cinétique de réactions ligand-récepteur en surface - étude fondée sur l'utilisation de colloïdes magnétiques ; ParisVI, (2006).
- 132- BAGHBAN.N, SHABANI.M, DADFARNIA.S, Solid phase extraction and determination of trace amounts of cadmium with cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles/flame atomic absorption, Yazd University.
- 133- Caroline.D, thèse de doctorat : spectroscopie raman et microfluidique : application à la diffusion raman exaltée de surface ; BORDEAUX I, (2009).
- 134- LUIZ.C.A, OLIVEIRA.R.V, ROCHEL.M.L, RIOS.R.A, FABRIS.J.D, magnetic particle technology: a simple preparation of magnetic composites for the adsorption of water contaminants, Argentina.
- 135- KLOTZ.M, AYRAL.A, GUIZARD.C, MENAGER.C, CABUIL.V, Silica coating on colloidal maghemite particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 220 357–361, (1999).
- 136- MENAGER.C, SANDRE.O, MANGILI.J, CABUIL.V, Preparation and swelling of hydrophilic magnetic microgels, *Polymer*, 45 2475–2481, (2004).
- 137- IDRIS.A, ISMAIL.N, HASSAN.N, MISRAN.E, NGOMSIK A, Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution. *J Ind Eng Chem* 18:1582–1589 (2012).
- 138- CIUCULESCU.E, thèse de doctorat, Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type cœur-coquille, Université de Toulouse III, (2007).

Références bibliographiques

- 139-GEORGELIN.T, MOREAU.B, BAR.N, VILLEMINE.D, CABUIL.V, HORNER.O, Functionalization of γ -Fe₂O₃nanoparticles through the grafting of an organophosphorous ligand, *J. Sensors and Actuators B: Chemical*, 134 451–454, (2008).
- 140- NGOMSIK.A, BEE.A, DRAYE.M, COTE.G, CABUIL.V, Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review, *J. comptes rendus chimie*, 8 963–970, (2005).
- 141- CHEN.L, HUANG.Y, HUANG.L, LIU.B, WANG.G, YU.S, 290: p. 675–684, (2011).
- 142- GAZEAU.F, WILHELM.C, nanoparticules et stimuli magnétiques pour l'imagerie médicale et la thérapie, *nanomagnetism for medical imaging and therapy*, Université Paris Diderot, (2012).
- 143- NGOMSIK.A, BEE.A, SIAUGUE.J.M, TALBOT.D, CABUIL.V, COTE.G, Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272, 166 1043–1049, (2009).
- 144- ROCHER.V, SIAUGUE.J.M, CABUIL.V, BEE.A, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads, 42 1290 – 1298, (2008).
- 145- NEVEU.S, BEE.A, ROBINEAU.M, TALBOT.D, Size-selective chemical synthesis of tartrate stabilized cobalt ferrite ionic magnetic fluid. *Journal of colloid and interface science*, 255 (2) 293-298 (2002).
- 146- MEYER.M, Synthèse et propriété d'organisation de particules plaquettaires d'hydroxyde de nickel disperses par voie électrostatique, in *Ecole doctorale 388*, Université de Pierre et Marie Curie (Paris VI) : Paris: p. 158 (2003).
- 147- BEE.A, MASSART.R, NEVEU.S, Synthesis of very fine maghemite particles, *journal of magnetism and magnetic materials*, 149 (1-2): p. 6-9, (1995).
- 148- LEFEBURE.S, DUBOIS.E, CABUIL.V, NEVEU.S, MASSART.R, Monodisperse magnetic nanoparticles: preparation and dispersion in water and oil. *Journal of materials research*, 13 (10): p. 2975-2981, (1998).
- 149- DILEK.F.B, ERBAY.A, YETYS.U, Ni(II) biosorption by Polyporous versicolor. *Process Biochemistry*, 37(7) p.723-726 (2002).
- 150- OZDEMIE.G, CEYHAN.N, MANAV.E, Utilization of an exopolysaccharide produced by *Chryseomonas luteola* TEM 05in alginate beads for adsorption of cadmium and cobalt ions. *Bioresource Technology*, 96(15) 1677-1682 (2005).
- 151- PADMAVATHY.V, VASUDEVAN.P, DHINGRA.S.C, Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast. *Process Biochemistry*, 38(10) 1389-1395 (2003).
- 152- AKHTAR.N, IQBAL.J, IQBAL.M, Removal and recovery of nickel(II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana* :characterization studies. *Journal of Hazardous Materials*, 108(1-2) 85-94 (2004).
- 153- ABU AL-RUB.F.A, EL-NAAS.M.H, BENYAHIA.F, ASHOUR.I, Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochemistry*, 39(11) 1767-1773 (2004).

Références bibliographiques

- 154- SARANGI. K, REDDY. B. R, DAS. R. P, Extraction studies of cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co(II) / Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. *Hydrometallurgy*, 52, 253-265 (1999).
- 155- CHONG.A.M.Y, WONG.Y.S, TAM.N.F.Y, Performance of different microalgal species in removing nickel and zinc from industrial wastewater. *Chemosphere*, 41 251-257 (2000).

Protocole Expérimental

Προτόκοιο Επείρimentaλ

I. INTRODUCTION

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

Dans ce travail, on s'est intéressé à :

A- La synthèse d'extractants solides à base des particules magnétiques utilisées dans notre étude (PM-PAEMFP, Charbon actif magnétique, bentonite magnétique).

B- La caractérisation de ces extractants par FTIR, ATG, DSC, DRX.

C- L'extraction en phase solide des métaux (Th (IV), Nd (III), Sm (III)) par les extractants magnétiques rapportées précédemment.

La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – solide. Les métaux sont analysés par spectrophotométrie UV/visible. Plusieurs tests d'extractions ont été réalisés pour étudier les effets des paramètres suivants sur la sorption de thorium et néodyme:

- *Effet du temps d'agitation,*
- *Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en cation métallique,*
- *Effet du pH initial de la phase aqueuse,*
- *Effet de la force ionique de la phase aqueuse,*

Ainsi que les paramètres suivants sur la désorption des métaux retenus par les extractants magnétiques :

- *Effet de la nature de l'éluant,*
- *Effet de la concentration de l'éluant,*
- *Cinétique d'éluion.*

II. PRODUITS CHIMIQUES

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont :

- Sel du thorium Th (NO₃)₄ . 4 H₂O, (FLUKA).
- Sel de Néodyme Nd (NO₃)₃ (Sigma-Aldrich).
- Sel de Samarium Sm (NO₃)₃.6H₂O (Sigma-Aldrich).
- Les polyéthylènimines Lupasol P, SK et WF (BASF).
- Le formaldéhyde 35% (Merck),
- L'acide phosphoreux H₃PO₃, 98% (Across Organic)
- FeCl₂. 4H₂O (Sigma-Aldrich).
- FeCl₃. 6H₂O (Panreac)
- NH₄OH (Sigma-Aldrich)
- HNO₃ et Fe (NO₃)₂ (Sigma-Aldrich)
- Nitrate de potassium, (MERCK).
- Chlorure de potassium, 99.5%, (PROLABO).
- Nitrate de sodium NaNO₃, (Merck)
- Nitrate d'ammonium NH₄NO₃
- Thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃
- Acide chlorhydrique HCl, 37%, (ORGANICS).
- Acide sulfurique H₂SO₄, 95%, (FLUKA).
- Acide nitrique HNO₃, 60 %, (CHEMINOVA).
- Acide acétique CH₃ COOH, (RIEDEL DEHAEN).
- Hydroxyde de sodium NaOH, (SIGMA)
- Acétone, (RIEDEL DE HAEN).
- Arsénazo(III) (MERCK).

III. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE

- Micro burette, Micro pipette de volumes variables 5-.50, 20 - 200 et 100 - 1000 µL
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa),
- Un spectrophotomètre d'absorption atomique UV-Visible type (SPECORD 210/plus) a été utilisé pour le dosage des métaux étudiés,
- L'analyse thermogravimétrique est effectuée par SDT Q600 thermogravimétric analyzer, à une vitesse de chauffe 20°C/min sous atmosphère d'azote.

- Les spectres Infrarouge à transformée de Fourier sont réalisés sur un Cary 630 FTIR d'Agilent Technologies.
- Les pesées sont faites sur une balance analytique électronique type Balance analytique (KERN ABS),
- Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type (KIKAWERKE TC-2), pour la réalisation des expériences de température,
- L'agitation est faite avec un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type Agitateur multiposte (Haier),
- Un aimant permanent pour la récupération des extractants magnétiques dans la phase aqueuse.
- Vortex de marque (IKA).

- Le TEM est de marque Jeol 2100.

- DRX est de marque Bruker D8.

IV. SYNTHÈSES DES EXTRACTANTS SOLIDES MAGNÉTIQUES

IV.1. Synthèse des PMs-PAEMFP

Dans cette étude, la synthèse des **PMs-PAEMFP** se fait par deux méthodes différentes.

a- 1^{ère} méthode (PMs-PAEMFP)

On mélange 150 mL du ferrofluide et 30 mL du polymère avec un rapport massique $\frac{m_{\text{polymère}}}{m_{\text{ferrofluide}}} = 13,5\%$. Le mélange est chauffé à 50°C pendant 40 minutes. Puis un volume de 50 mL de méthanol est ajouté au mélange qui est agité pendant 30 minutes (sans chauffage) « le chauffage et l'agitation sont faits par un rota-vapeur ». Le mélange est décanté sur des plaques magnétiques, et on a l'apparition d'une couleur jaune qui est expliquée par l'excès du polymère. Le précipité est séché dans l'étuve à 50°C pendant 24h, après le séchage on obtient un matériau solide qui va être broyé et passé dans un tamis 0,63 mm, où on aura deux tailles différentes une taille fine <0,63mm et une taille plus grosse > 0,63 mm.

b- 2^{ème} méthode (PMs-PAEMFP)

5 mL de ferrofluide sont ajoutés délicatement à 10 mL de PAEMFP dans l'eau où le pH est ajusté à 2,0 par l'acide nitrique concentré, sous agitation vigoureuse pendant 5 minutes. Le mélange est rendu basique par l'ajout d'hydroxyde de sodium jusqu'à l'apparition d'un précipité. Le surnageant contenant l'excès de polymère est éliminé et le précipité est redispersé dans une solution d'acide nitrique diluée. Dans un deuxième temps, le mélange est concentré par l'évaporation de l'eau et on ajoute l'acétone pour observer la floculation des PMs-PAEMFP.

—

Figure 22 : greffage de polymère sur les nanoparticules magnétiques Fe₂O₃@ PAEMFP

IV.2 Synthèse des extractants magnétiques (la bentonite magnétique et le charbon actif magnétique)

Pour préparer les extractants magnétiques (la bentonite magnétique et le charbon actif magnétique) on suit la méthode suivante : on dissout FeCl₃ (7,8 g, 28 mmol) et FeSO₄ (3,9 g, 14 mmol) dans 400 mL de solution à 70°C. On ajoute l'adsorbant sélectionné, le charbon actif ou la bentonite à 3,3, 6,6 ou 9,9 g dans cet ordre pour obtenir l'adsorbant suivant: rapports en poids d'oxyde de fer 1:1, 1.5:1 et 2:1. A cette suspension, on ajoute une solution de NaOH (100 mL, 5 mol/L) goutte à goutte pour précipiter les oxydes de fer. On lave les matières solides obtenues avec l'eau distillée et les sèchent dans un four à 100 ° C pendant 2 h. Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.

V. PREPARATION DES SOLUTIONS

V.1. Préparation de la solution mère de thorium à 10^{-2} mol/L

Il a été préparé une solution du Thorium à 10^{-2} M à partir de laquelle toutes les autres solutions diluées de Thorium ont été préparées. Une masse bien déterminée a été pesée (0,552 g), mise dans une fiole jaugée de 100 mL et ensuite remplie avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

V.2. Préparation d'une solution mère de Néodyme à 10^{-2} mol/L

Dans une fiole jaugée de 1 L, une masse de 3,3025 g de Nitrate de Néodyme ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$) est dissoute dans l'eau distillée.

V.3. Préparation de la solution d'ArzénazoIII

Pour la préparation de la solution d'ArzénazoIII à 10^{-3} M, une masse de 0,008 g a été pesée, mise dans une fiole jaugée de 10 mL, puis complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée.

VI. EXTRACTION DES METAUX

L'extraction des métaux à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-solide est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (4 mL) est mis en contact avec une quantité, pesée sur une balance analytique, de l'extractant sélectionné pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH_i , ...etc.

A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées par un aimant. Des prélèvements de 100 μL de métal sont dosés par spectrométrie d'absorption UV-Visible après l'ajout de 2mL de tampon correspondant à chaque métal et 100 μL d'Arzénazo.

Notons que toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante. Le schéma général est représenté dans les figures suivantes :

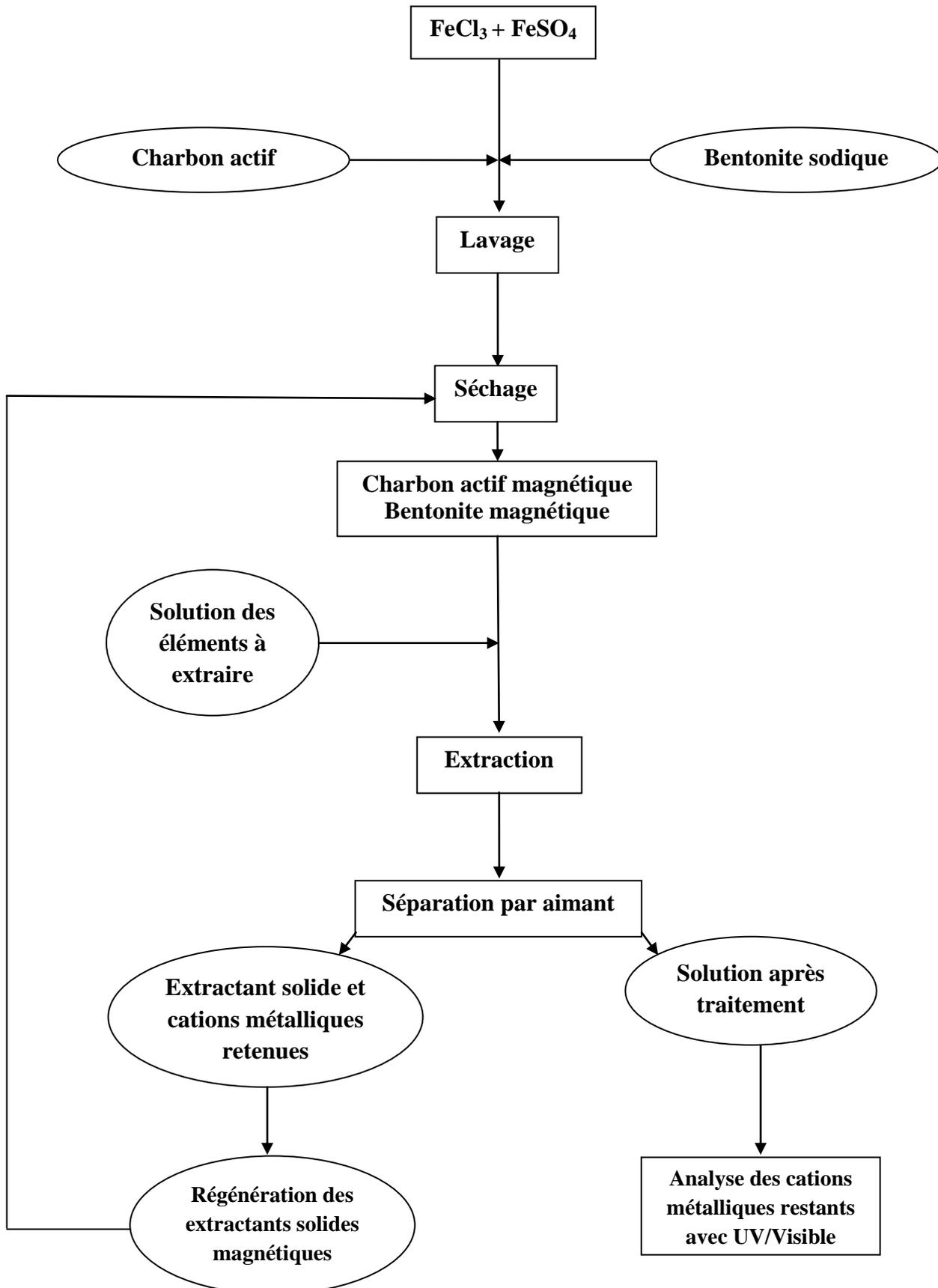


Figure 23 : Protocole générale (Fonctionnalisation, extraction)

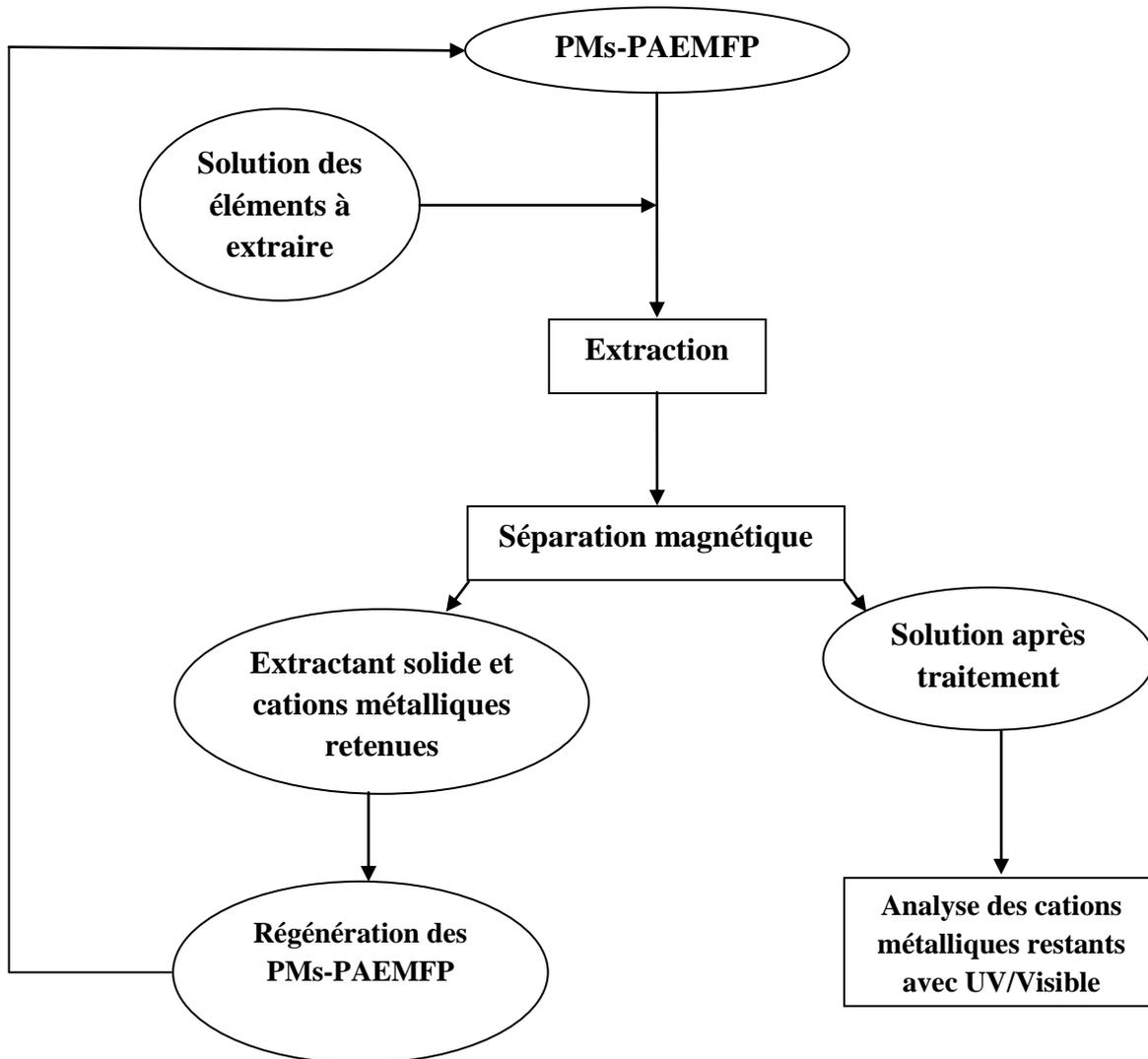


Figure 24 : Procédé d'extraction liquide-solide par les PMs-PAEMFP

VII. ANALYSE

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé, est du type (Specord 210/plus), muni de deux cellules (référence et mesure) en quartz et de 1 cm de trajet optique.

Les complexes formés entre le Thorium / Arzénazo et le Néodyme / Arzénazo (III) présentent deux bandes d'absorption maximales dans le visible, une à 653 nm et l'autre à 665 nm respectivement.

La quantification des métaux avant et après extraction par les extractants magnétiques, a été suivie par spectrométrie d'absorption UV-Visible en utilisant la courbe d'étalonnage.

Tableau 6: méthode d'analyse des métaux avec l'Arzénazo III

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité µg/mL	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1
<i>Nd</i>	pH=3.6	$\lambda = 653\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Sm</i>	pH=3.6	$\lambda = 653\text{nm}$	0,02	1-2

VIII. ETUDE SUR L'EXTRACTION PAR LES EXTRACTANTS MAGNETIQUES

VIII.1 ETUDE CINETIQUE DE L'EXTRACTION

Dans des erlenmeyers, on introduit la même quantité de l'extractant sélectionné (0,01g).

On verse dans chaque erlenmeyer 4 mL de la solution contenant le cation à extraire, et on applique une agitation de 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes. Des prélèvements sont effectués pendant des durées de temps bien définies. On calcule le rendement d'extraction pour chaque intervalle de temps, et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps.

IX. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION DES METAUX

IX. 1. Etude de la concentration initiale du thorium

Divers solutions du Th(IV), Nd (III) et Sm (III) à concentrations différentes (entre 10^{-6}M et 10^{-2}M), ont été préparées dans des erlenmeyers et mélangées chacune avec la même

masse de l'extractant magnétique (0,01g). Après le temps d'équilibre, des prélèvements sont faits pour chaque solution, et on les analyse à l'UV visible.

IX. 2. Influence du pH

L'extraction du Thorium, Néodyme ou Samarium est réalisée à partir de plusieurs solutions ayant les mêmes concentrations mais à des pH initiaux différents, allant de 1 jusqu'à 10. L'ajustement du pH se fait par l'ajout de l'acide nitrique ou l'hydroxyde de sodium.

La concentration du Thorium est de (10^{-4} M), le Néodyme et le Samarium sont de (10^{-3} M). Le temps d'agitation est maintenu constant et la vitesse d'agitation est fixée à 250 tpm avec les mêmes volumes (4 mL), et la même masse de l'extractant sélectionné (0,01g), mais à des pH initiaux différents.

IX. 3. Effet de la force ionique

Des extractions de Th(IV), Nd(III) et Sm (III), à partir de solutions de mêmes concentrations et de même volume (4mL), la même masse de l'extractant solide (0,01g), mais avec des quantités différentes de sels : NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sont réalisées sous une forte agitation 250 tours par minute pendant le temps d'équilibre déterminé, puis des prélèvements sont effectués pour analyser par UV visible.

X. ETUDE DE L'ELUTION

X.1. Saturation des extractants

Dans un erlenmeyer on introduit une quantité de l'extractant magnétique (2 g), et on ajoute 100 mL de la solution de nitrate du thorium 10^{-4} M, de nitrate de néodyme 10^{-3} M et de nitrate de samarium 10^{-3} M. Le mélange est mis sous agitation (250 tpm) pendant 3h. Une fois atteint le temps d'équilibre les deux phases: liquide et solide sont séparées par un aimant permanent pour récupérer l'extractant saturé en métaux. Après le séchage de la phase solide, l'extractant magnétique saturé sera prêt pour l'étude d'élution.

X. 2. Effet de la nature de l'éluant

Dans des erlenmeyers on met une quantité de l'extractant magnétique saturé (0,01g), et dans chaque erlenmeyer on ajoute 4mL des solutions suivantes : HCl, CH₃COOH, HNO₃, H₂SO₄, avec une concentration de 0,5 M. Les mélanges sont mis sous agitation pendant 3 h sur un banc vibrant, ensuite on sépare les deux phases. Un volume de 100 µl de la phase aqueuse est analysé par UV visible après ajout de 100 µL d'Arzénazo et 2 mL de la solution de HCl pour le thorium et 2 mL de tampon pH=3,6 pour le néodyme et le samarium.

X. 3. Effet de la concentration de l'éluant

Après la détermination de l'éluant le plus efficace, on introduit dans des erlenmeyers, une masse de l'extractant saturé (0,01g), et on ajoute 4mL de l'éluant à chaque erlenmeyer à différents concentrations de 0,1M à 10 M, des prélèvements ont été faits dans des tubes pour l'analyse avec l'UV/Visible, après agitation sur un banc vibrant pendant 3h.

Cinétique d'élution

L'étude de la concentration de l'éluant nous permet de déterminer la molarité de l'acide la plus faible pour atteindre le meilleur rendement d'élution. La cinétique de l'élution est l'étude qui nous donne le temps nécessaire pour avoir ce rendement. Dans des erlenmeyers, on introduit une masse de l'extractant saturé (0,01g) et 4 mL de l'acide sélectionné à une concentration déterminée, des prélèvements sont effectués pendant des instants de temps bien définis.

Résultats & Discussions

Résultats & Discussions

I. INTRODUCTION

Notre travail porte sur l'extraction de Th(IV), Nd(III) et Sm(III) à partir d'une solution nitrée en utilisant des extractants solides, synthétisés et caractérisés au sein de notre laboratoire. L'analyse des métaux est effectuée avec la technique spectrophotométrique dans l'UV-visible en utilisant l'Arzenazo (III) comme agent complexant.

II. CARACTERISATION TECHNIQUE

II.1. Caractérisation de la poly(aminoéthylène N-méthyl 1-acide formique, 1-acide phosphonique) (PAEMFP)

La caractérisation du polymère s'est faite par RMN et IRFT :

RMN ^1H : 2.80–3.40 (m, $\text{CH}_2\text{-N}$); RMN ^{13}C : 43.0–45.60 (m, $\text{N-CH}_2\text{-P}$), 47.60–51.60 et 50.60–54.60 (m, $\text{CH}_2\text{-P}$); 175–178 (s, C(O)OH); RMN ^{31}P : 7.80;

IRIF (cm^{-1}): 3707-3665 ($\nu_{\text{C-OH}}$), 2973-2826 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2076-2053 ($\nu_{\text{P-OH}}$), 1477 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1176 ($\nu_{\text{P=O}}$), 1018 ($\nu_{\text{P-O}}$).

Analyse du polymère linéaire $(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_5\text{P})_x$ calculé: C 26.52; H 4.42; N 7.73%, trouvé: C 26.08; H 4.25; N 7.16%.

II.2. Caractérisation du PMS-PAEMFP

Cet extractant est synthétisé par deux méthodes différentes, rapportées dans le chapitre précédent; la caractérisation est représentée comme suit :

II.2.1. Caractérisation PMS-PAEMFP (1^{ère} méthode)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) de cet extractant est réalisée par l'appareil Perkin Elmer TGA-7 Thermogravimetric analyzer, à une vitesse de chauffe de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote.

Le spectre infrarouge est obtenu par IRTF Perkin Elmer 16 PC spectrometer.

a- Analyse thermogravimétrique

La quantité de polymère greffée sur les particules magnétiques est déduite par l'analyse TG. Concernant le ferrofluide magnétique, une perte de masse de 5,1% est observée dans un intervalle de température entre 30-200°C et de 5,9% pour les particules magnétiques greffées sur le polymère dans le même intervalle de température ; cette perte de masse est due à l'évaporation correspondant à l'eau hygroscopique. 200 à 900°C, une perte de masse de 9,5% apparaît pour le ferrofluide et 13,8% pour les particules magnétiques greffées par le polymère qui est liée à la décomposition thermique du produit. Les résultats de l'ATG dans la figure 25, nous permet de déduire la quantité de polymère greffée sur les particules magnétiques qui correspond à 4,3%.

b-IRTF

Le spectre IR des nanoparticules magnétiques modifiées nous montre des bandes d'absorptions caractéristiques des deux composants inorganiques et organiques. Une large bande à 1032 et 1075 cm^{-1} est attribuées à la formation de Fe-O-P, qui confirme le greffage de polymères sur la surface des nanoparticules magnétiques. Le greffage est effectué seulement par cette fonction (figure25).

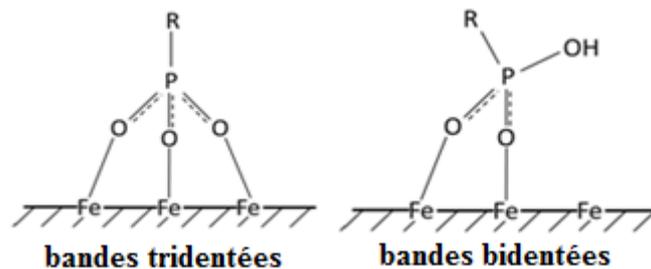


Figure 25 : Liaisons covalentes entre le fer et l'oxygène

II.2.2. Caractérisation PMs-PAEMFP (2^{ème} méthode)

a- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique de PMs-PAEMFP montre deux pertes de masse importante : une entre 30°C et 200°C correspondant l'évaporation à l'eau hygroscopique, et la deuxième perte correspond à la décomposition thermique de produit compris entre 200°C et 1300°C. 44,62 % de polymère est greffé sur les particules magnétiques, déduit par l'ATG de ferrofluide et le PMs-PAEMFP.

b-IRTF

Le spectre infrarouge de $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ confirme le greffage du polymère sur les particules magnétiques. Une large bande observée à 1006-1056 cm^{-1} est attribuée à la formation de Fe-O-P. Le greffage de polymère sur les particules magnétiques se fait par une liaison covalente bidentée ou tridentée entre le fer, l'oxygène et le fer. Le greffage de polymère sur les particules magnétiques est bien illustré dans l'image MET de la maghémite (ferrofluide) et le $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ (figure 26).

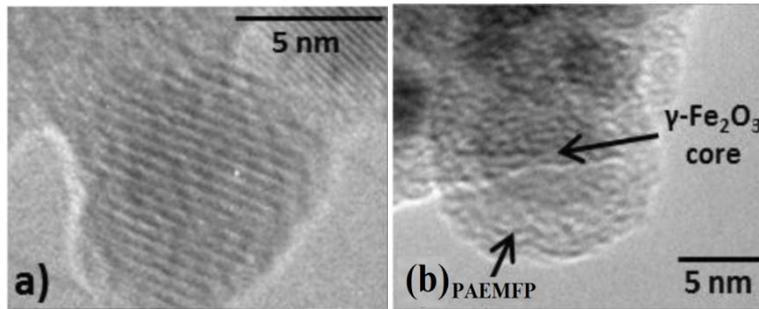


Figure 26 : l'image MET de a) PAEMFP, b) $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$

II.3. Caractérisation du charbon actif magnétique

a- Analyse thermogravimétrique

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

b- Analyses BET (Surface spécifique)

Les valeurs de la surface spécifique mesurées pour les trois échantillons montrent une différence importante (voir Tableau 7).

Tableau 7 : les surfaces spécifiques des composites (BET)

Composites	Analyses BET (Surface spécifique) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V micropores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Oxyde de Fer	66	0,010
Le charbon actif	933	0,264
Le charbon actif magnétique	658	0,177

On peut observer à partir du tableau 7 que la surface spécifique et le volume des micropores sont affectés par la présence de l'oxyde de fer dans le charbon actif magnétique. On constate que le surface spécifique diminue de 933 à 658 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et on remarque aussi une diminution du volume des micropores de 0,264 à 0,177 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$; dans les deux cas, la réduction de 30 % correspond à la présence d'oxyde de fer dans le charbon actif magnétique (30% d'oxyde de fer et 70% de charbon actif).

c- Caractérisation par (DRX) de l'échantillon

L'analyse de diffraction des rayons X de l'oxyde de Fe pur suggère la présence d'une phase cubique d'oxyde de fer ($d= 2,50; 2,91; 2,07; 1,60; 3,20 \text{ \AA}$) qui peut être liée à la présence de la maghémite et aussi un peu de magnétite. Pour le charbon actif magnétique, ces pics apparaissent plus larges suggérant une cristallite d'une petite taille (25 nm pour l'oxyde de fer et 16 nm pour le charbon actif magnétique, obtenu par l'équation de Scherrer). Des faibles diffractions des pics $d=2,45$ et $2,70 \text{ \AA}$ sont observées qui pourraient être liées à la présence de petites quantités de goethite et aussi quelques hématites.

d- MEB

La morphologie de charbon actif magnétique, de charbon actif et d'oxyde de fer est étudiée par MEB. Les micrographies de ces matériaux sont données par la figure 27. Les figures 27a et 27b montrent un aperçu général du charbon actif magnétique. On peut observer de petits agrégats qui apparaissent plus lumineux, supportés sur la surface sombre du charbon actif. Les figures 27c et 27d montrent les tailles d'oxyde de fer et de charbon actif.

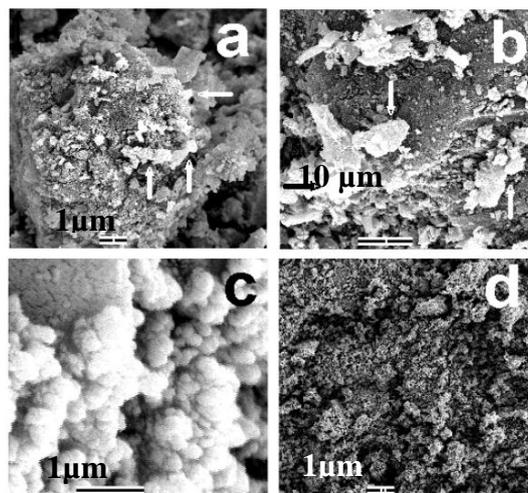


Figure 27: MEB micrographies (a) le charbon actif magnétique, (b) le détail du charbon actif magnétique, (c) l'oxyde de fer et (d) le charbon actif.

II.4. Caractérisation de la bentonite magnétique

La quantité de produit intercalé est déduite à partir de l'analyse thermogravimétrique de la bentonite magnétique. Concernant la bentonite sodique, des pertes de masse observées sont : 1,128% dans un intervalle de température 59,61-123,15 °C, 1,982 % entre 472,48–591,97 °C et une augmentation de 1,708 % entre 873,61-880,48°C en raison de l'adsorption de l'azote. Pour la bentonite magnétique, des pertes de masse sont observées : 6,362 % entre 39,00-121,43 °C, 1.187 % entre 171,24-231,34°C, 1.077 % entre 301,82-396,74 °C et 1,50 % entre 567,71-664,01 °C. Les faibles valeurs de perte de poids montrent une bonne stabilité thermique pour la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

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

La courbe d'ATG de la bentonite présente deux départs d'eau, une à basse température (inférieure à 110 ° C) correspondant à l'eau hygroscopique, la seconde à 470-540 ° C correspondant à la perte d'eau structurale. Selon les données de la littérature [1], on peut attribuer les différentes pertes de masse aux différents types d'interactions entre l'eau et la bentonite :

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

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

❖ La morphologie de la bentonite magnétique, de la bentonite et d'oxyde de fer est étudiée par MEB. Les micrographies de ces matériaux sont présentés sur la figure 28. On peut observer sur la figure 28a une vue générale de la bentonite magnétique et une vue détaillée dans la figure 28b montrant les deux matériaux avec des textures complètement différentes. Les figures 28c et 28d montrent respectivement les détails d'oxyde de fer et de la bentonite sodique.

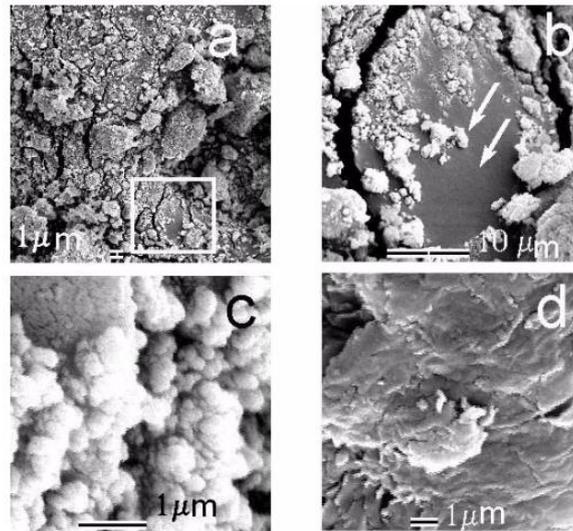


Figure 28: MEB micrographies (a) la bentonite magnétique, (b) le détail de la bentonite magnétique, (c) l'oxyde de fer et (d) la bentonite sodique.

III. EXTRACTION ET PROCEDURE D'ANALYSE

Le procédé d'extraction liquide-solide utilisé pour cette étude est effectué par un mélange de 4 mL de la solution aqueuse contenant l'élément à extraire avec une concentration connue, et 0,01 g de chaque extractant utilisé, sous une forte agitation (250 tpm). Les deux phases liquides et solides sont séparées, la phase solide est régénérée pour d'autres applications et la phase liquide est analysée par le spectromètre UV-Visible. Le rendement d'extraction est donné par l'équation (1) :

$$\text{Rendement d'extraction \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

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

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot \frac{M}{m} \quad (2)$$

Où :

- C_0 : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mol/L),
- C_e : la concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L),
- V : le volume de la solution aqueuse (4 mL),
- M : la masse molaire de métal,
- m : la masse de l'extractant solide (0,01g).

Le rendement d'éluion est calculé par l'équation (3) :

$$\text{Rendement d'élution (\%)} = \frac{C_{elution}}{C_i - C_e} * 100 \quad (3)$$

Où $C_{elution}$ est la concentration de métal après traitement par les acides.

Pour doser les différents métaux étudiés, plusieurs solutions de chaque métal à différentes concentrations sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de chaque métal. Pour chaque solution, on mesure l'absorbance à la longueur d'onde d'absorption qui correspond à chaque métal par spectrophotométrie UV-Visible. La courbe d'étalonnage de chaque métal est représentée dans la figure 29:

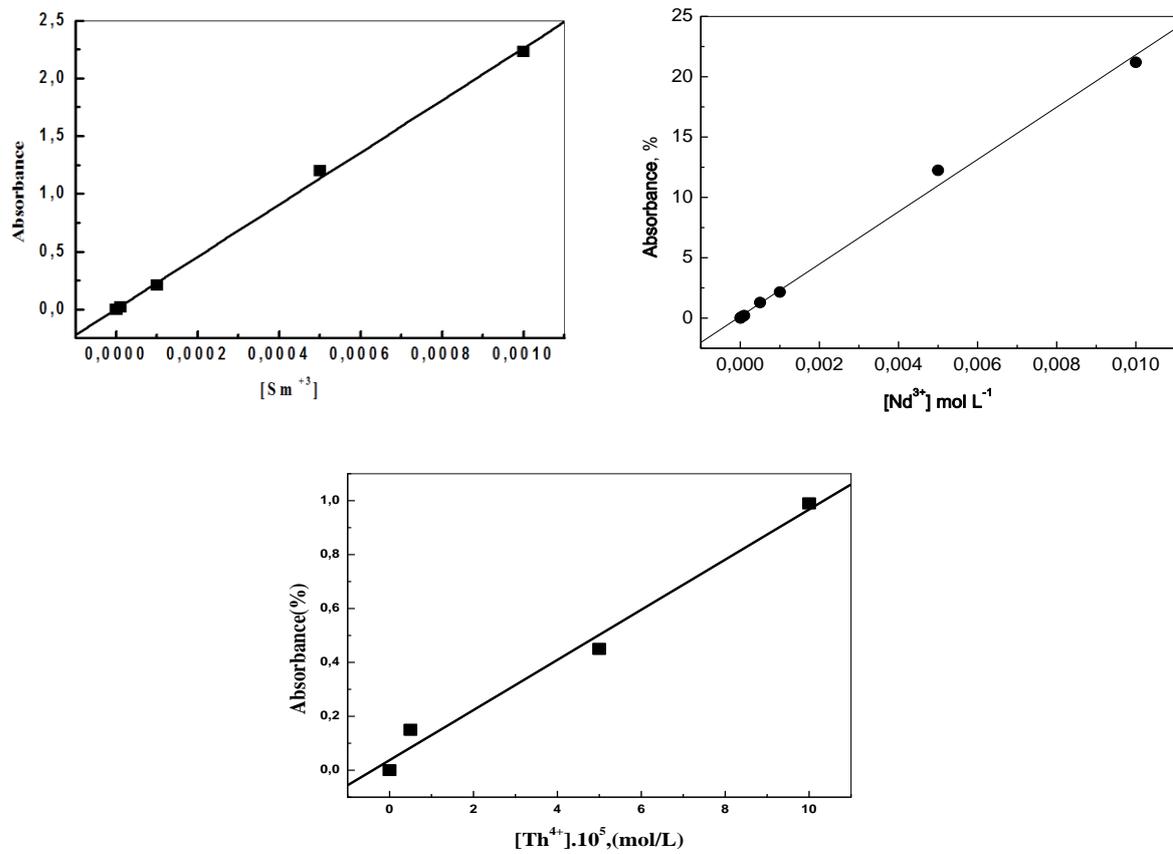


Figure 29: Courbes d'étalonnage des métaux étudiés

Tableau 8: Les équations de régression et les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage

Métaux	λ_{\max}	Equation de régression	R
Nd(III)	653nm	Abs= 2170 [Nd ³⁺] + 0,119	0.997
Th(IV)	665nm	Abs=9302,01 [Th ⁴⁺] + 0,0307	0.992
Sm (III)	653nm	Abs= 2257[Sm ³⁺] + 0,003	0,999

A. EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE DU NEODYME PAR PMS-PAEMFP, PMS-PAEMFP, CHARBON ACTIF MAGNETIQUE, ET BENTONITE SODIQUE.

I. Extraction de néodyme par PMS-PAEMFP

Dans cette partie, l'extraction de néodyme à partir des solutions nitrées est faite par des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par le poly(aminoéthylène N-methyl 1-acide formique, 1-acide phosphonique), avec deux tailles différentes: fines particules <0,63 mm de diamètre et larges particules >0.63 mm de diamètre (figure 30). Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique est menée.



Fines particules < 0,63mm



Larges particules >0,63mm

Figure 30: Les deux tailles de particules magnétiques

I.1. Effet du temps de contact

Pour effectuer cette étude, on fixe la concentration initiale de néodyme à 10⁻⁴ M, la valeur initiale de pH et la quantité de particules magnétiques (0,01g). Le temps d'équilibre

est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.

La figure 31 montre l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps. Un premier aperçu de l'évolution du processus d'extraction montre l'augmentation du rendement d'extraction en fonction du temps, où le temps nécessaire pour extraire le maximum de néodyme est de 30 minutes pour les deux tailles. Ce court temps de contact est très intéressant dans l'extraction liquide-solide, parce que dans la littérature la plupart des études sont effectués par extraction liquide-liquide, tels que les études citées dans les références [2-7].

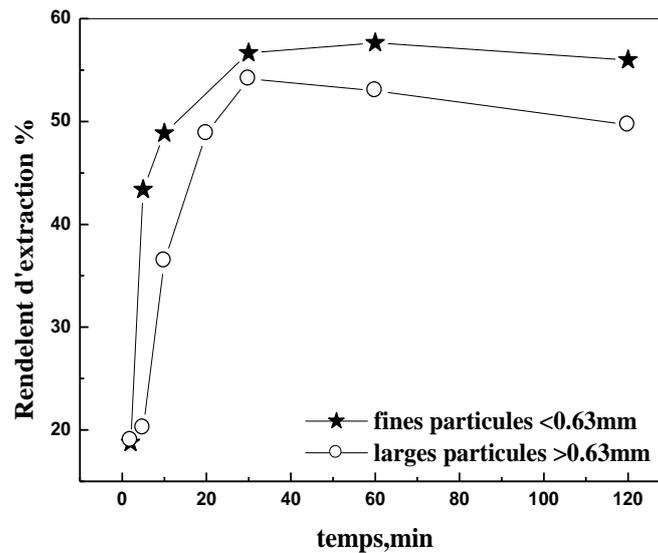


Figure 31 : Extraction de Nd (III) par larges et fines particules en fonction du temps
 $[\text{Nd(III)}]_0=10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\text{Ø} = 250 \text{ tpm}$

I.2. Effet de pH initial de la solution

La variation du pH est très important, affectant la concentration et la procédure de récupération du métal, qui est associée à la formation de complexes métalliques solubles et par la suite leur stabilité dans des solutions aqueuses. Il est bien connu que la charge de surface d'adsorbant peut être modifiée par le changement du pH de la solution et l'espèce chimique [7]. Pour étudier cet effet, des solutions de néodyme sont préparées à différents pH. La quantité de particules magnétiques, la concentration initiale et le temps de contact sont maintenus constants. La figure 32 illustre le rendement d'extraction en fonction du pH initial, où l'efficacité d'extraction augmente rapidement avec l'augmentation du pH initial. L'extraction atteint son maximum autour de pH 7,0 pour les fines particules et 6,0 pour les larges particules, cela est dû à des conditions favorables à la formation d'un complexe de néodyme avec les particules magnétiques dans ces pH [8].

La diminution progressive de la rétention des ions néodyme à faible pH est due à la compétition entre l'hydrogène et le néodyme sur les sites de sorption des particules magnétiques et à la protonation des groupes actifs [9-11]. La déprotonation lors de l'augmentation de pH renvoie l'approche favorable des cations [12].

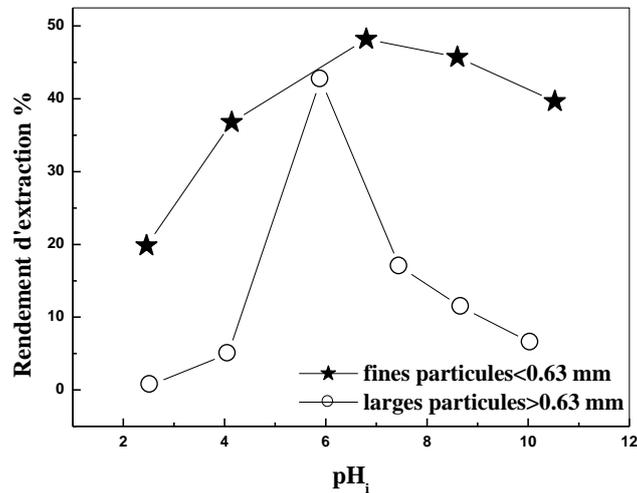


Figure 32: Extraction de Nd (III) par larges et fines particules en fonction de pH_i

$[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

Cependant, une diminution progressive est observée dans le rendement d'extraction à un pH supérieur à 7,0 pour les particules fines et 6,0 pour les grosses particules, cela est dû à la formation de l'hydroxyde de néodyme qui rend l'adsorption de Nd (III) par l'intermédiaire du mécanisme d'échange d'ions difficile (figure33) [13].

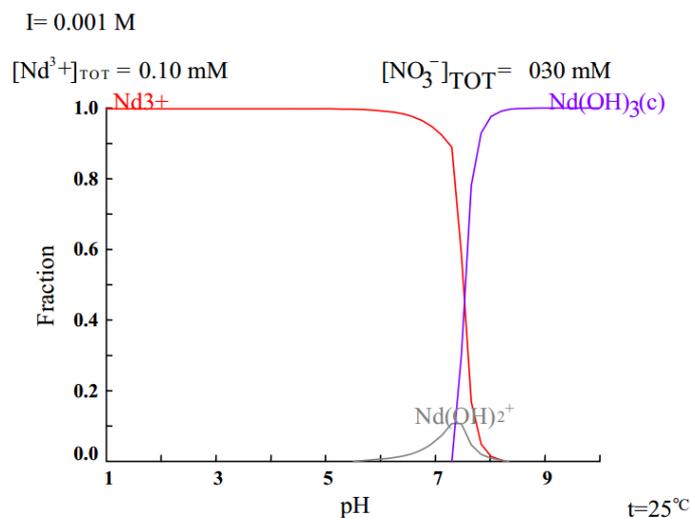


Figure 33 : Distribution des complexes formés en phase aqueuse à différents pH, donnée par MEDUSA.

I.3. Effet de la force ionique

En général, la plupart des métaux dans la nature et dans les décharges sont mélangés avec d'autres composés chimiques et se retrouvent dans de nombreuses formes en fonction de leurs origines (minerais). Cette étude montre l'influence de la force ionique et de la présence de l'anion nitrate sur le rendement d'extraction. La figure 34 montre l'effet négatif de l'ajout des ions de NaNO_3 ; cette diminution de rendement est expliquée par une compétitivité dans l'extraction entre Nd^{3+} et Na^+ . La figure 34 illustre aussi l'augmentation du rendement d'extraction de Nd(III) par l'addition d'une grande quantité de nitrate de sodium. Il est attribué à l'effet d'ion commun qui fait baisser la solubilité de Nd (III) [11].

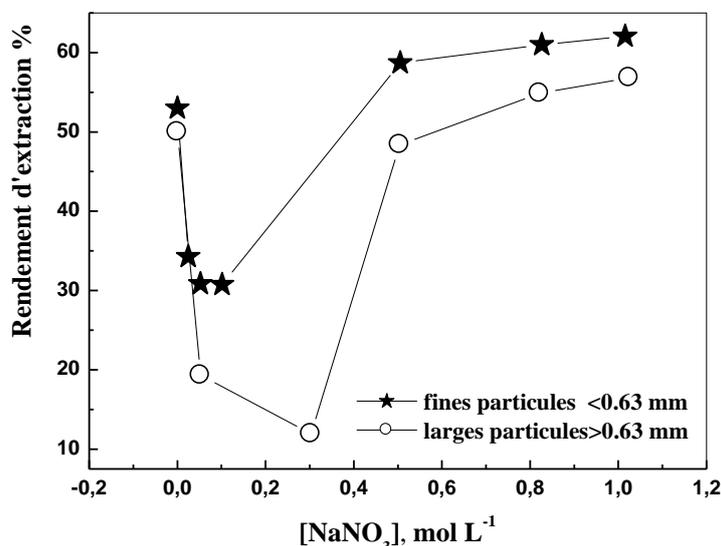


Figure 34: Extraction de Nd (III) par larges et fines particules en fonction de $[\text{NaNO}_3]$

$[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

I.4. Effet de la concentration initiale en néodyme (III)

Diverses solutions de Nd (III) à différentes concentrations ont été préparées dans des Erlenmeyers et mélangées chacune avec la même masse de nanoparticules magnétiques (0,01 g). La quantité de Nd (III) absorbée par unité de masse des particules magnétiques a augmenté avec la concentration initiale de métal (figure 35); cette dernière montre que les capacités de sorption maximales pour les ions métalliques sont atteintes à une concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, ce qui correspond à 25 mg.g^{-1} pour les grosses particules et 23 mg.g^{-1} pour les fines particules.

Après les résultats obtenus dans cette étude, l'extraction de néodyme est faite par échange d'ion, le mécanisme de sorption est représenté sur la figure 36.

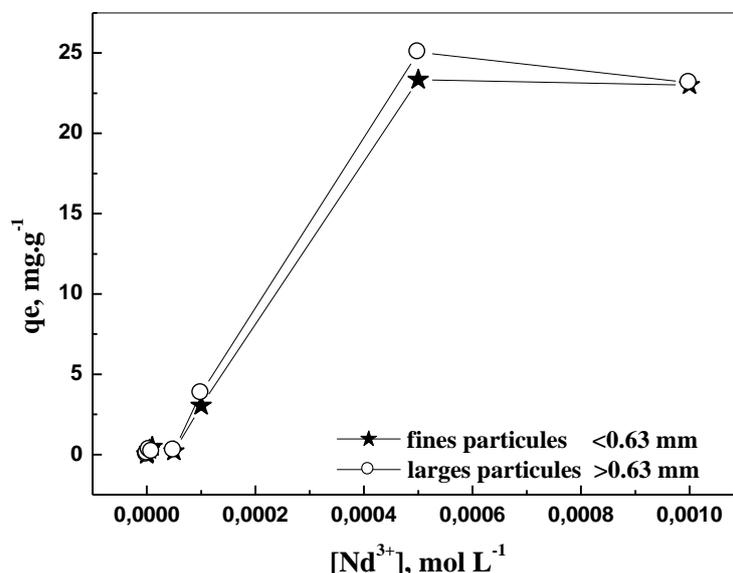


Figure 35: Extraction de Nd (III) par larges et fines particules en fonction de $[\text{Nd}^{3+}]$
 $w = 0,01\text{ g}$, $V = 4\text{ mL}$, $\varnothing = 250\text{ tpm}$

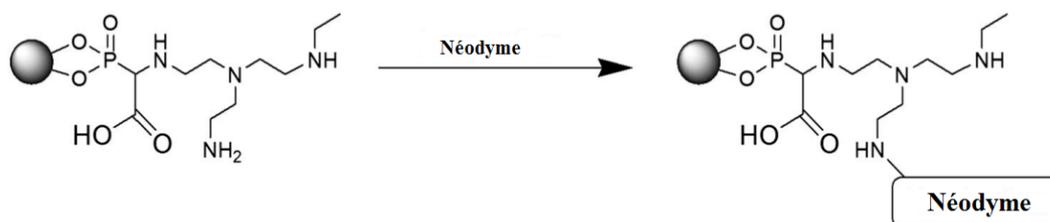


Figure 36: Mécanisme d'adsorption de néodyme par PMs-PAEMFP

I.5. Régénération de l'extractant PMs-PAEMFP

Pour réaliser cette étude, les particules magnétiques sont saturées avec la solution de néodyme, le rendement d'élution est calculé par l'équation (3). On met une quantité de particules magnétiques saturés ($0,01\text{ g}$), et dans chaque flacon, on ajoute 4 mL des acides suivants: CH_3COOH , H_2SO_4 , HNO_3 , et HCl avec une concentration de $0,5\text{ M}$ pour chacun. La figure 37 montre que l'acide acétique a un effet très important sur la désorption de néodyme (III), lequel a été choisi pour la procédure d'élution.

La cinétique d'éluion (figure 38) montre que la désorption de néodyme est stable entre 2 et 60 minutes pour les particules fines, à partir de 60 à 120 minutes le rendement d'éluion augmente de 87 à 100%. Concernant les grosses particules, le rendement d'éluion augmente avec l'augmentation du temps, de 45 à 90 % durant 120 minutes.

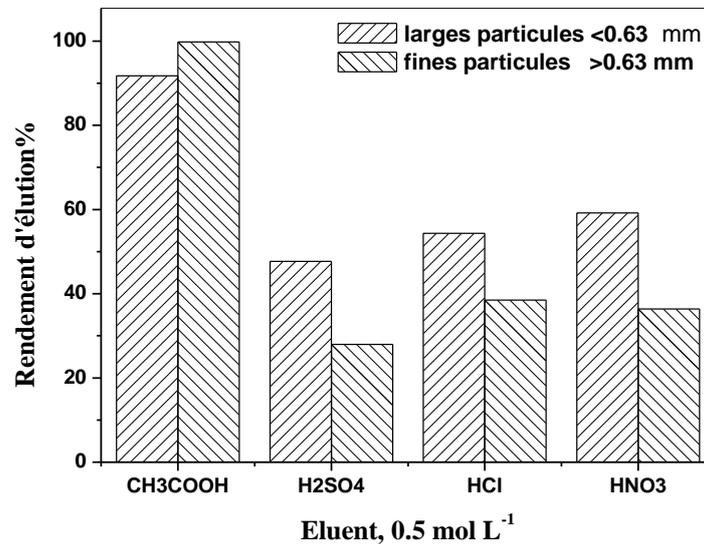


Figure 37: Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'éluion

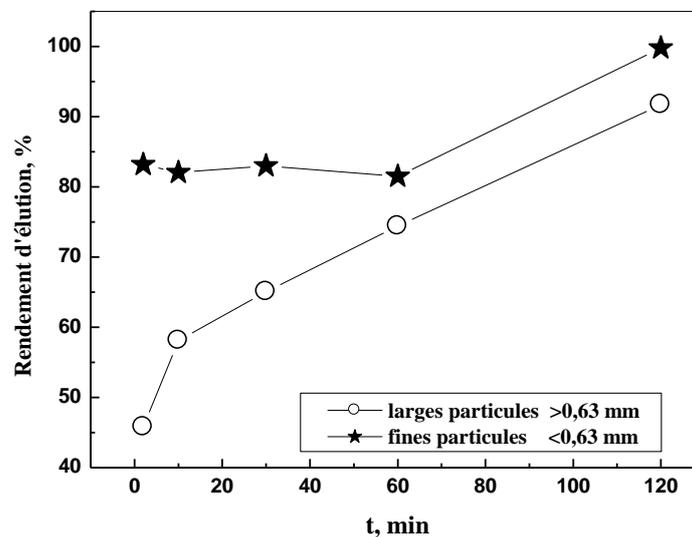


Figure 38 : Effet du temps de contact sur la désorption de Nd(III). V=4 mL, [CH₃COOH]=0,5 mol L⁻¹

II. Extraction de néodyme par $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$

Dans cette partie de la thèse, l'extraction en phase solide du cation Nd(III) à partir d'une solution synthétique de nitrate de néodyme(III) est réalisée par les particules magnétiques fonctionnalisées par la poly(aminoéthylène N-méthyl 1-acide formique, 1-acide phosphonique) en suivant une deuxième méthode citée dans le chapitre précédent.

II.1. Effet du pH initial de la solution

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse sur la rétention de Nd (III) a été réalisée en variant le pH de 2,0 à 9,2 par l'ajout soit d'une solution de l'acide nitrique ou de la base NaOH. La figure 39 montre l'évolution d'extraction de Nd (III) en fonction du pH. Cette figure montre que :

- ❖ l'efficacité de l'extractant augmente avec la diminution de l'acidité de la phase aqueuse d'un pH = 2,0 à un pH = 7,0.
- ❖ La meilleure sorption est observée à un pH compris entre 6,0 et 8,2.
- ❖ A des pH supérieurs à 8,2, l'efficacité de cet extractant diminue.

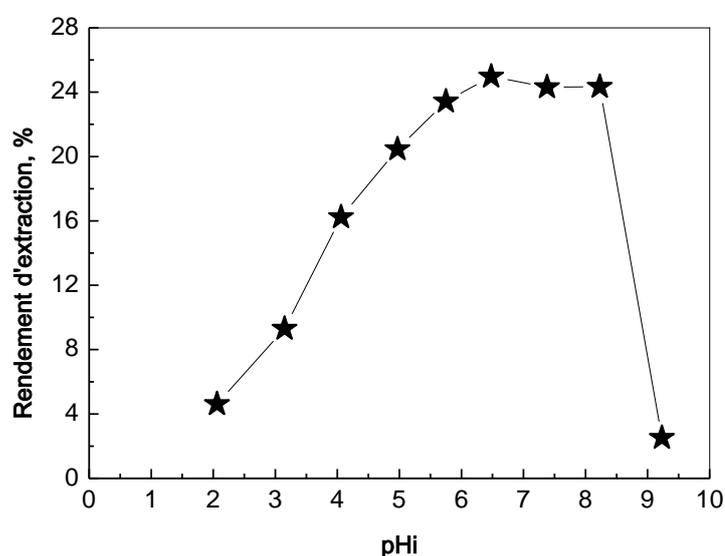


Figure 39 : Rendement d'extraction de néodyme par $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$ en fonction de pHi,

$$[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, m = 0,01 \text{ g}, V = 4 \text{ mL}, \varnothing = 250 \text{ tpm}$$

Ces constatations peuvent être attribuées au comportement de l'extractant vis-à-vis du changement du pH en phase aqueuse : en milieu acide, les doublets électroniques (doublets libres) des atomes d'azote des fonctions amines et du groupement P=O sont plus protonés, ce qui les rend insensible à une possible coordination avec le cation Nd (III), ainsi l'acidité des groupements O-H est bloquée par la présence d'un acide plus fort (HNO₃), rendant impossible un éventuel échange cationique entre les H⁺ de l'extractant et le Nd(III). Ces résultats sont aussi expliqués par le comportement du cation Nd(III): l'apparition de nouvelles espèces de Nd(III) en phase aqueuse à des pH différents, le diagramme de prédominance des espèces tracé à l'aide du logiciel MEDUSA (figure 33), montre qu'à des pH > 8,0 le néodyme se présente sous la forme d'hydroxyde, une forme neutre, stable et insensible à une extraction par échange cationique [14].

II.2. Effet du temps de contact

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'échange entre Nd³⁺ en phase aqueuse et le PMs-PAEMFP (phase solide) est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges PMs-PAEMFP - solution de Nd(III) sont soumis à une agitation mécanique pendant des durées de temps différentes et déterminées. Le rendement d'extraction en fonction du temps est porté sur la figure 40. Le temps nécessaire pour atteindre le meilleur rendement est de 50 minutes. Pour cet extractant, on remarque une désorption après 50 minutes d'agitation et qui correspond au maximum d'extraction. Le phénomène de désorption est dû probablement à une dissolution des complexes formés entre le PMs-PAEMFP et Nd(III) dans la phase aqueuse [15].

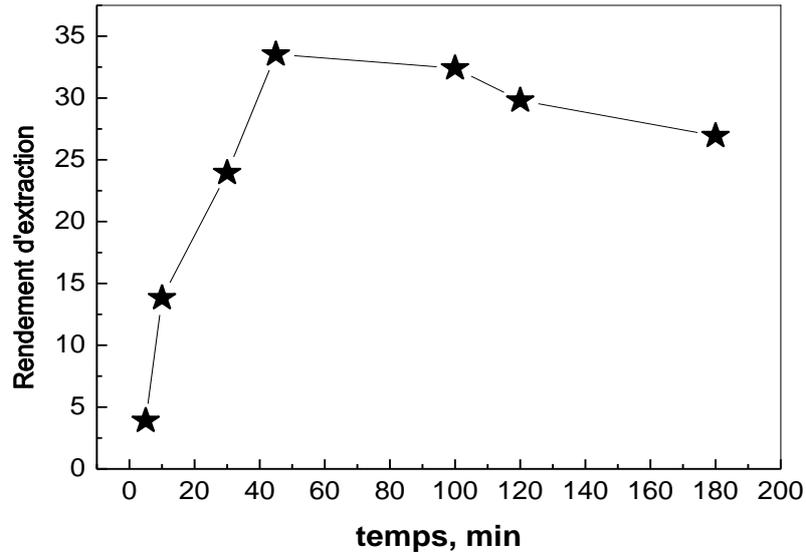


Figure 40 : Rendement d'extraction de néodyme par PMs-PAEMFP en fonction du temps, $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

II.3. Etude cinétique de sorption des ions Nd(III)

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et de la diffusion intra-particule ont été étudiés afin de savoir le mécanisme du processus de sorption des ions Nd(III) par le PMs-PAEMFP.

La forme linéaire du modèle de pseudo-premier ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K t \quad (4)$$

La forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 K} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Où, q_e la quantité de Nd(III) adsorbée, q_t : la quantité de Nd(III) adsorbée à l'instant t .

K est la constante de vitesse de sorption de chaque modèle.

a- Modèle du pseudo premier ordre

La figure 41 représente le modèle cinétique du pseudo-premier ordre d'extraction de Nd(III) par PMs-PAEMFP. Les paramètres de l'équation de pseudo premier ordre sont rapportés dans le tableau 8.

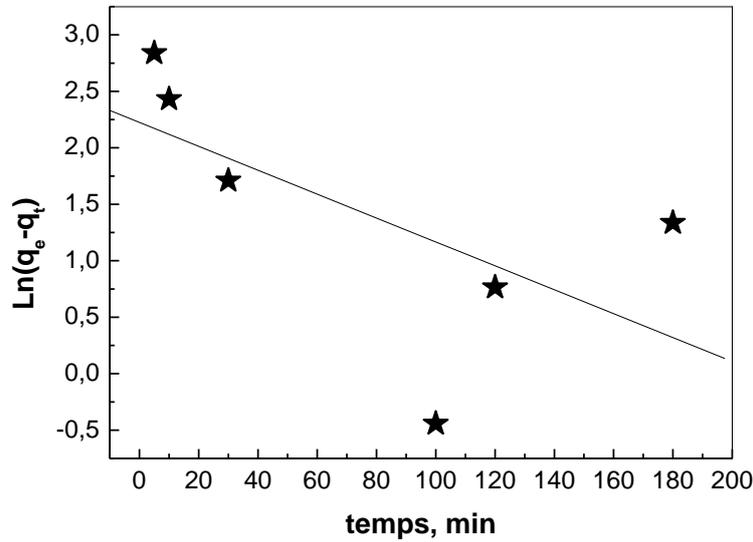


Figure 41 : Modèle cinétique pseudo-premier ordre à la sorption des ions Nd(III) par PMs-PAEMFP

b- Modèle du pseudo second ordre

Les paramètres de l'équation de pseudo-second ordre sont rapportés dans le tableau 9 (La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e), la constante de vitesse, le coefficient de corrélation (R)). La figure 42 représente le modèle cinétique du pseudo-second ordre de d'extraction de Nd(III) par PMs-PAEMFP.

Tableau 9 : Paramètres cinétiques de sorption de Nd(III) dans le PMs-PAEMFP.

	q_e (exp.), mg.g ⁻¹	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second order
<u>PMs-PAEMFP</u>	19,34	R =0,629 q_e (calc.)= 9,25 mg.g ⁻¹ K_1 =0,01	R = 0,988 q_e (calc.)= 16,66 mg.g ⁻¹ K_2 =0,048

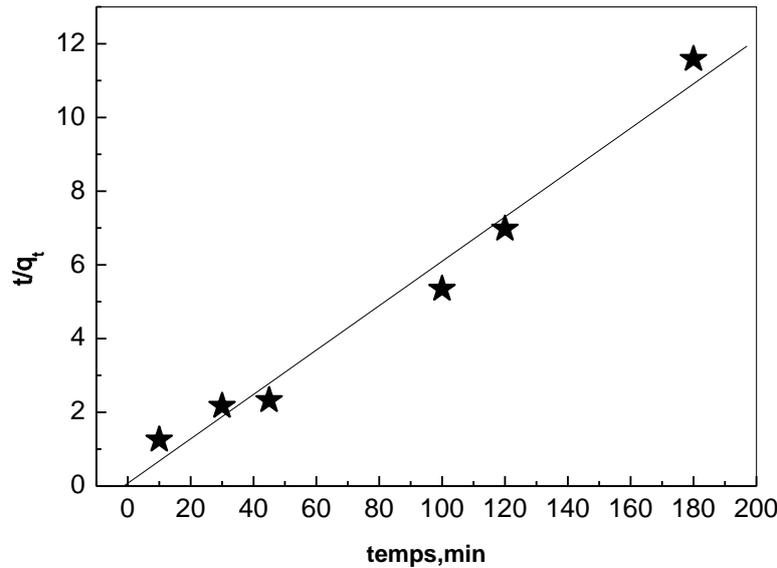


Figure 42 Modèle cinétique pseudo-seconde-ordre à la sorption des ions Nd(III) par PMs-PAEMFP

D'après le tableau 8, et d'après les coefficients de corrélation des deux modèles, les résultats de pseudo-second ordre montrent clairement que les données expérimentales coïncident avec ceux attendus. La valeur théorique (calculée) de la capacité de rétention à l'équilibre ($q_e=16,66$) est très proche de celle trouvée expérimentalement ($q_e=19,34$). On peut admettre que la cinétique d'adsorption des ions Nd(III) sur les PMs-PAEMFP est représentée par une cinétique du pseudo second ordre.

c- Application du modèle de Boyd

La relation de Boyd et coll, représente un modèle de diffusion intra-particulaire comme suit [16]:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{e^{x=1+\frac{x}{1!}+\frac{x^2}{2!}+\frac{x^3}{3!}+\dots, -\infty < x < \infty}} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{r^2}t\right) \quad (6)$$

où, D est le coefficient de diffusion intra-particules et r est le rayon de la particule. Pour des courtes durées (quand q_t/q_e est inférieur à 0,3), l'équation 6 peut être réduite à l'équation 7.

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} \quad (7)$$

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

La propriété importante de cette équation est: si la diffusion intraparticulaire est l'étape de limitation de vitesse, la courbe linéaire de q_t en fonction de $t^{1/2}$ passe par l'origine. D'autre part, si la courbe ne passe pas par l'origine, la diffusion intraparticulaire n'est pas une étape limitante [17]. Alors l'équation (7) est modifiée en [18]:

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} + S \quad (8)$$

où S est une constante qui explique l'effet de couche limite.

La courbe de la relation de Boyd pour la sorption à une concentration 10^{-3} M par $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ est représentée dans la figure 43. D'après cette figure, il en résulte que la diffusion intra-particulaire se produit en 2 étapes. Le premier palier (1^{ère} étape) est attribué à une diffusion des ions Nd(III) au sein des macro-pores de $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion des ions dans les micropores de $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$. Cependant, la courbe de la relation de Boyd ne passe pas par l'origine, donc on peut dire que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Nd(III) par le $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$. Les constantes de diffusion intra-particulaire et les coefficients de régression pour les deux étapes (k) et R sont donnés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Paramètres de modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de néodyme.

	Etape 1	Etape 2
$\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$	$R = 0,987$	$R = 0,939$
	$K_{ID} = 3,541 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0,5}$	$K_{ID} = 0,573 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0,5}$

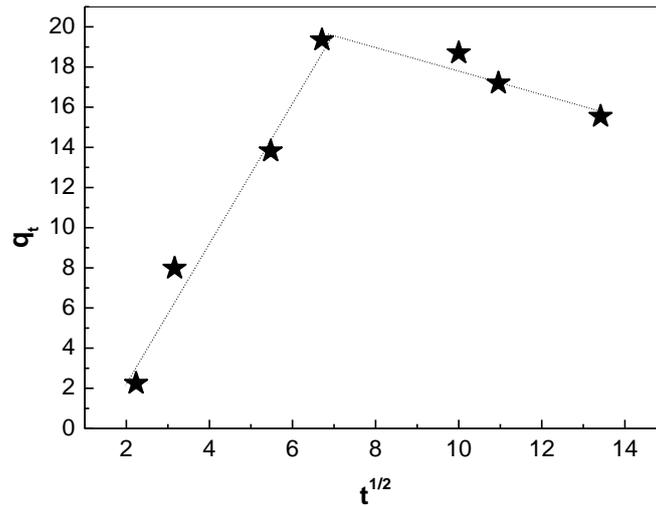


Figure 43 : Application du modèle de Boyd à la sorption des ions Nd(III) par PMs-PAEMFP

II.4. Etude de la diffusion des ions Nd(III)

La diffusion des ions métalliques de la phase liquide (solution) vers la phase solide (extractant) inclut plusieurs étapes [19] :

- ✚ Diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant (diffusion à travers le film liquide), si les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (9) :

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (9)$$

F c'est le nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (10)$$

- ✚ Diffusion des ions de la surface des grains de l'extractant vers ces pores (diffusion intraparticulaire), si le processus de sorption est contrôlé par cette diffusion, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (11)

$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (11)$$

Diffusion des ions métalliques sur les sites actifs de l'extractant (réaction chimique), si la réaction chimique avec les groupes fonctionnels des polymères contrôle le processus de diffusion, l'expression (12) est envisagée :

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (12)$$

Où t est le temps et K est la constante de vitesse.

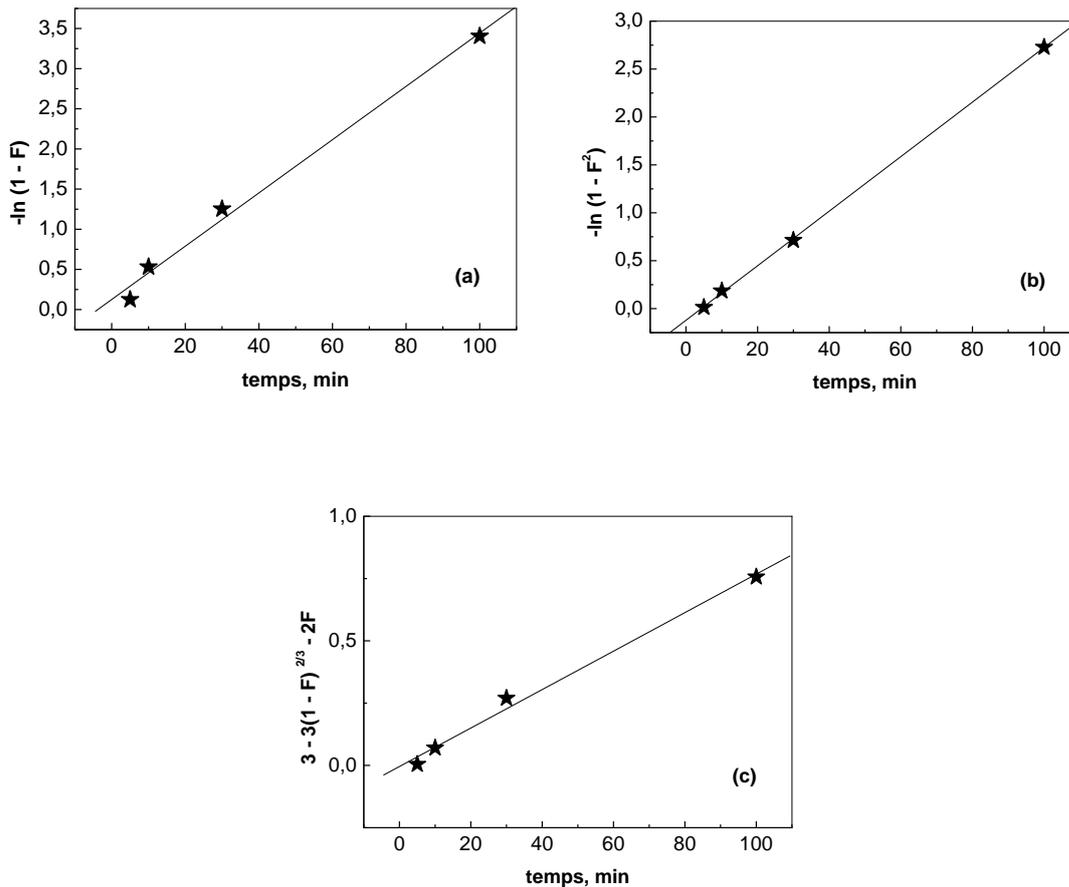


Figure 44 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption de Nd(III) par PMs-PAEMFP, $[Nd(III)]_0=10^{-3}$ mol L⁻¹, m = 0.01 g, V = 4 mL, Ø = 250 tpm :

(a) diffusion à travers le film liquide, (b) la diffusion intraparticulaire, (c) la réaction chimique

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de l'adsorption de Nd(III) sur les PMs-PAEMFP sont rapportés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Paramètres cinétiques de la diffusion de Nd(III) dans le PMs-PAEMFP

$[Nd^{3+}] = 10^{-3} M$	diffusion à travers le Film Eq.9	diffusion intraparticulaire Eq.11	réaction chimique Eq.12
<u>PMs-PAEMFP</u>	$K = 0,033 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,995$	$K = 0,028 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,999$	$K = 0,007 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,995$

D’après le tracé linéaire des trois modèles de diffusion (figure 44), et d’après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 10, on constate que les trois modèles de diffusion s’appliquent convenablement dans notre cas (confirmer par les coefficients de régression), donc la vitesse d’adsorption est contrôlée par les trois étapes de diffusion ce qui implique qu’il n’y a pas une étape limitante.

II.5. Effet de la concentration initiale en Nd(III)

L’influence de la concentration initiale de Nd(III) a été étudiée en variant les concentrations initiales de Nd(III) en phase aqueuse de $10^{-5} M$ à $10^{-2} M$. La figure 45 montre la variation de la capacité de sorption des ions de Nd(III) en fonction de la concentration initiale sur le PMs-PAEMFP. La quantité retenue de Nd(III) augmente avec l’augmentation de la concentration initiale et atteint une valeur maximale de 66,29 mg/g. Cette capacité de rétention est très importante pour le PMs-PAEMFP par rapport à d’autres extractants connus dans la littérature [2-7].

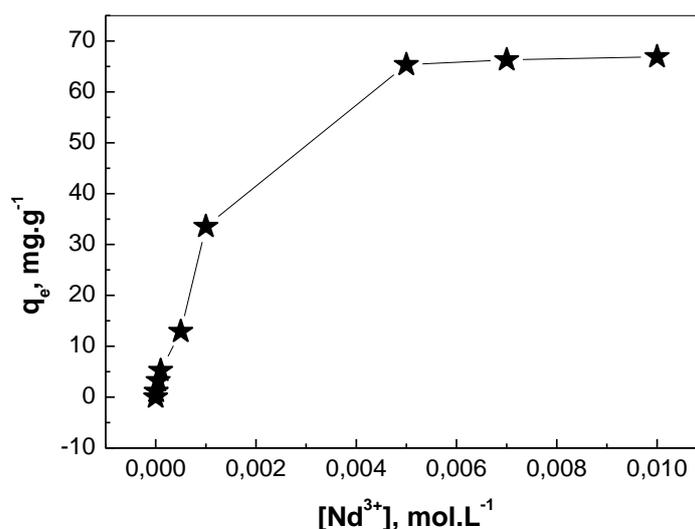


Figure 45 : La capacité de sorption de néodyme par PMs-PAEMFP en fonction de $[Nd^{3+}]$,
 $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

II.6. Isotherme d'adsorption des ions Nd(III)

Deux modèles d'adsorption sont testés dans cette étude: l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich. L'isotherme de Langmuir est basée sur la supposition de formation d'une monocouche d'ions Nd(III) à la surface de l'extractant.

L'expression linéaire de ce modèle est donnée par la relation (13) [20].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (13)$$

Où q_m (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant et K_L (L/mol) est le coefficient de la chaleur d'adsorption. q_m et K_L peuvent être déterminés à partir de l'équation de la droite qui donne C_e/q_e en fonction C_e (figure 46).

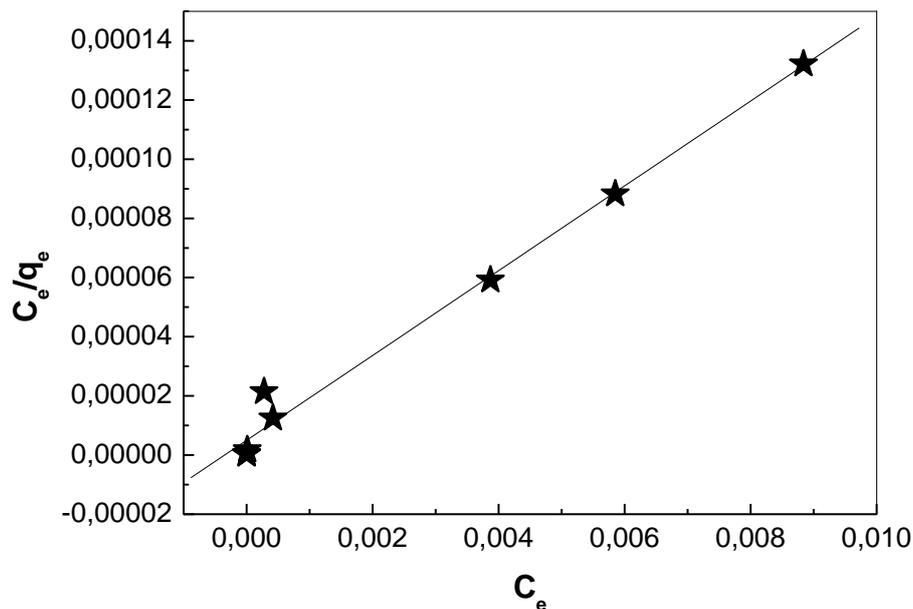


Figure 46 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Nd(III) sur les PMs-PAEMFP, $V = 4$ mL, $\emptyset = 250$ tpm.

Le modèle d'adsorption de Freundlich est régit par l'équation linéaire suivante, et est représenté dans la figure 47 :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + n \text{Ln}C_e \quad (14)$$

Où K_F et n sont les constantes de Freundlich.

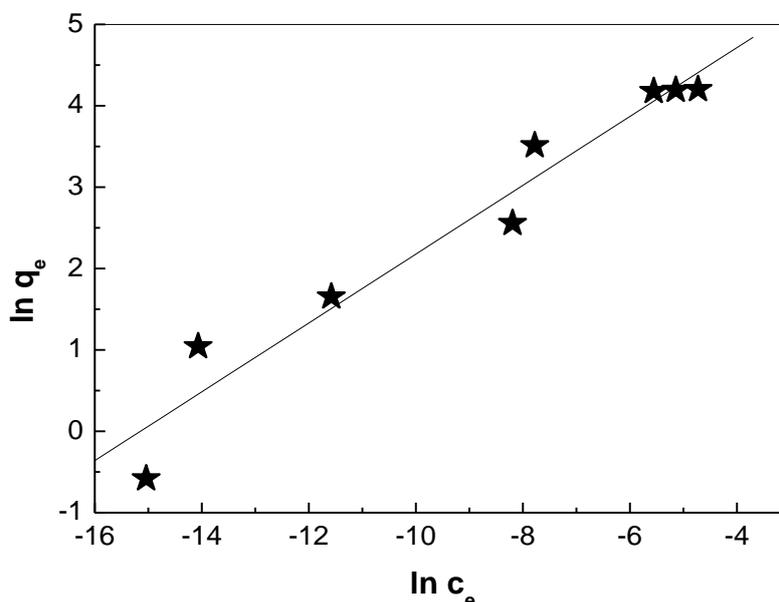


Figure 47 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Nd(III) sur les polymères PMS-PAEMFP, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

D'après les figures 46 et 47, et d'après les résultats du tableau 12, il apparaît clairement que les données expérimentales coïncident avec les données théoriques du modèle de Langmuir. La capacité de sorption maximale trouvée théoriquement $q_m = 71,42 \text{ mg.g}^{-1}$ est proche de celle trouvée expérimentalement $66,29 \text{ mg.g}^{-1}$. Le coefficient de corrélation R confirme que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption de Nd(III) sur PMS-PAEMFP.

Tableau 12 : Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich

	q_m (exp.), mg.g^{-1}	Langmuir isotherme	Freundlich isotherme
<u>PMS-PAEMFP</u>	66,29	$R = 0,993$ $q_m = 71,42 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L = 2800$	$R = 0,973$ $K_F = 605,46$ $n = 0,423$

II.7. Effet de la force ionique

La courbe représentant le rendement de l'extraction du Nd(III) en fonction de la quantité des sels ajoutés à la phase aqueuse (NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (figure 48)

montre que plus la concentration en sel augmente et plus le rendement d'extraction diminue.

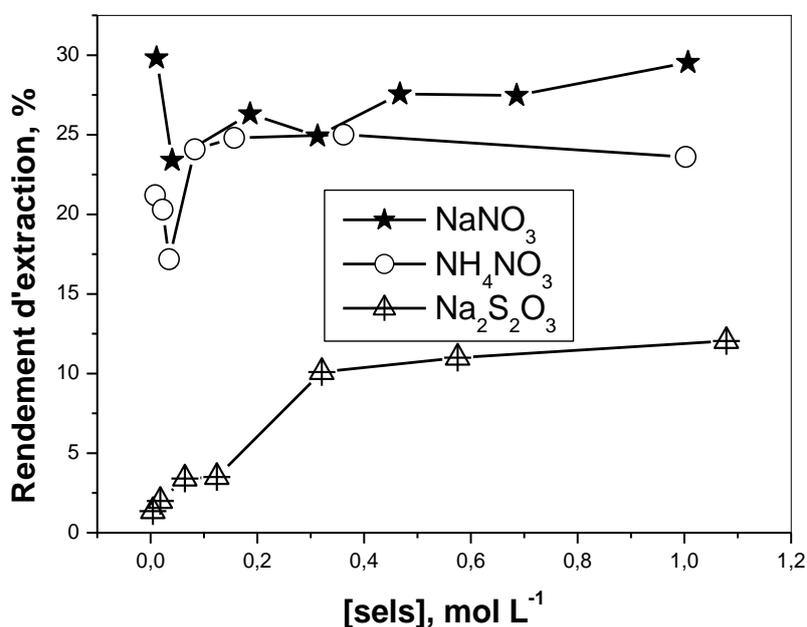


Figure 48 : Effet de la force ionique sur la sorption de Nd(III), $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$,
 $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

II.8. Régénération de l'extractant PMS-PAEMFP

L'élution des ions de néodyme (III) adsorbés par le **PMS-PAEMFP** est réalisée par les agents éluants suivants: l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide acétique à la concentration de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. La figure 49 montre que le rendement d'élution maximal de 98,94% est obtenu avec CH_3COOH . La figure 50 montre la cinétique d'élution, la désorption atteint sa valeur maximale après 120 minutes d'agitation.

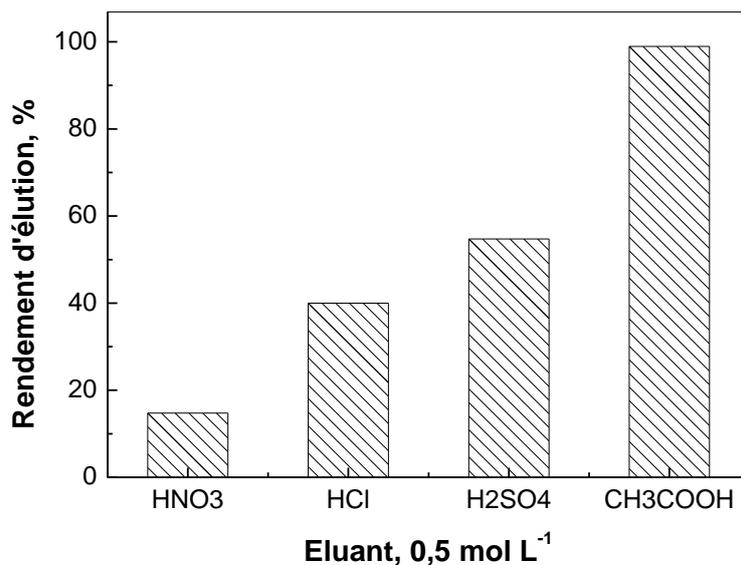


Figure 49 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution

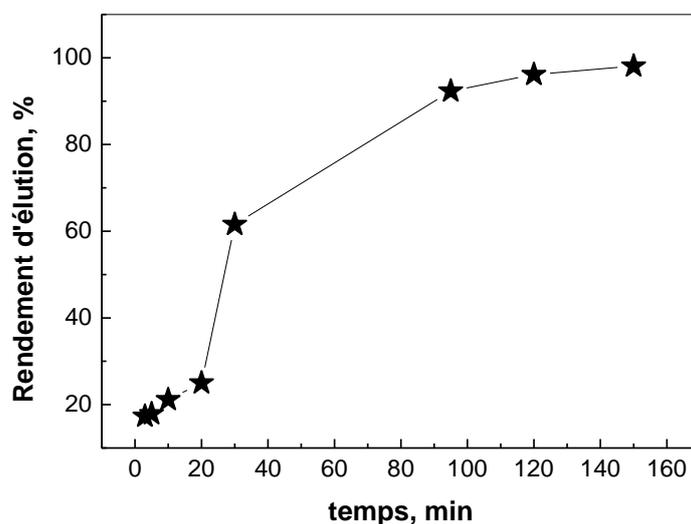


Figure 50 : Effet de temps de contact sur la désorption de Nd(III).

$$V=4 \text{ mL}, [\text{CH}_3\text{COOH}]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

III. Extraction de néodyme par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique

Dans cette partie, l'extraction de néodyme, à partir d'une solution nitrée, est effectuée par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique. Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique est menée.

III.1. Effet de pH initial de la solution

L'effet du pH sur l'extraction des ions Nd(III) a été effectué en préparant des solutions de Nd(III) à différents pH qui varient entre 2,0 et 9,2. Une masse de 0,01 g de charbon actif

magnétique ou de la bentonite sodique est mise en contact avec un volume de 4 mL de la solution de Nd^{3+} . La figure 51 illustre le rendement d'extraction en fonction de pH initial. Cette courbe montre que le rendement d'extraction augmente avec la diminution de l'acidité de milieu, ces résultats sont attribués à une compétition entre les ions métalliques et les protons du milieu acide. La meilleure rétention des ions Nd(III) est obtenue dans l'intervalle de pH_i allant de 3,1 à 9,2 pour le charbon actif magnétique et à $\text{pH}_i=9,2$ pour la bentonite sodique.

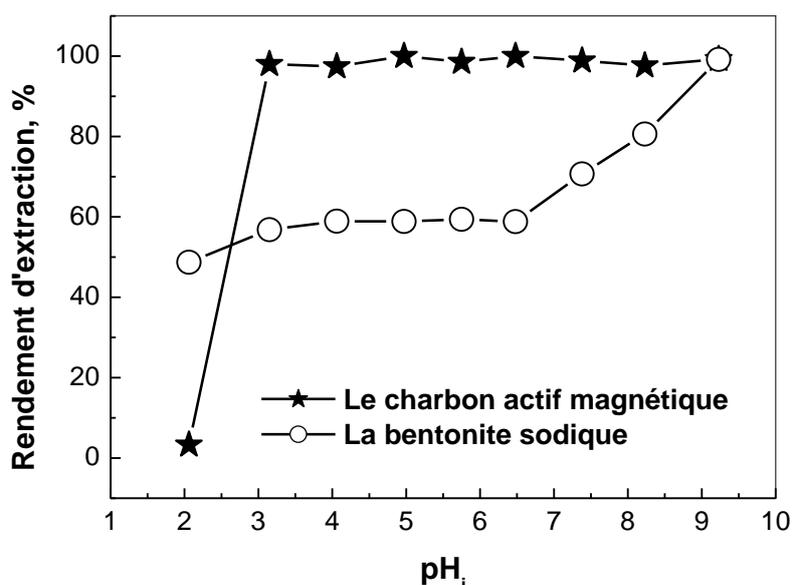


Figure 51 : Rendement d'extraction de néodyme par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique en fonction de pH_i ,

$$[\text{Nd(III)}]_0=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, m = 0,01 \text{ g}, V = 4 \text{ mL}, \varnothing = 250 \text{ tpm}.$$

III.2. Effet du temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint, est nécessaire pour la suite de notre étude. Le temps entre les deux phases joue le rôle de facteur limitant parce que la sorption est un procédé de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide. Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant. Pour le charbon actif magnétique, il est de 100 minutes, et de 60 minutes pour la bentonite sodique.

La figure 52 montre que le processus de sorption de Nd(III) peut être séparé en trois étapes. La première étape ($0 < t < 50$ mn) pour le charbon actif magnétique et ($0 < t < 10$ mn) pour la bentonite sodique, présente une cinétique de sorption très rapide due au gradient de concentration important établi entre la solution et l'extractant, de la disponibilité des sites fonctionnels, en outre, la force motrice à la première étape est remarquable, paramètre indispensable pour empêcher les limitations diffusionnelles au tour de la phase solide. Durant la deuxième étape ($50 < t < 100$ min) pour le charbon actif magnétique et ($10 < t < 60$ min) pour la bentonite sodique, la cinétique de sorption devient lente ce qui est probablement dû à la présence des limitations diffusionnelles, l'apparition de plusieurs mécanismes de sorption [21] et à la répulsion entre les ions Nd^{3+} dans l'extractant. Dans la troisième étape ($t > 100$ min) pour le charbon actif magnétique et ($t > 60$ min) pour la bentonite sodique, le processus de sorption atteint l'équilibre.

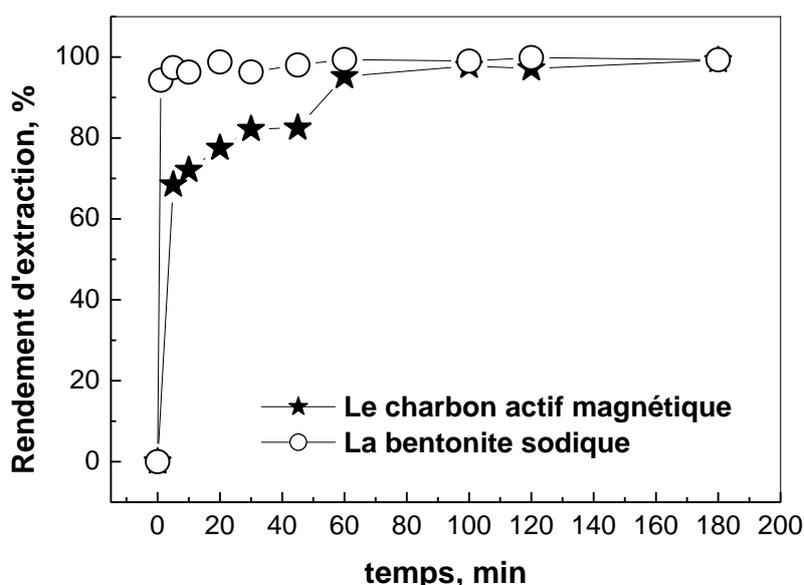


Figure 52 : Rendement d'extraction de néodyme par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique en fonction du temps,

$$[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, m = 0,01 \text{ g}, V = 4 \text{ mL}, \varnothing = 250 \text{ tpm}.$$

III.3. Etude cinétique de sorption des ions Nd(III)

Pour déterminer le mécanisme de sorption et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention, on applique les modèles cinétiques de sorption. Deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude: le modèle de pseudo-premier ordre (éq.4) et le modèle de pseudo-second ordre (éq. 5). Les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 13,

sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations 4 et 5.

D'après les figures 53 et 54, et d'après les résultats du tableau 13, l'extraction de néodyme par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique suit le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de corrélation obtenus, 0,998 pour le charbon actif magnétique et 0,999 pour la bentonite sodique et les valeurs de q_e théorique calculée, confirment notre conclusion.

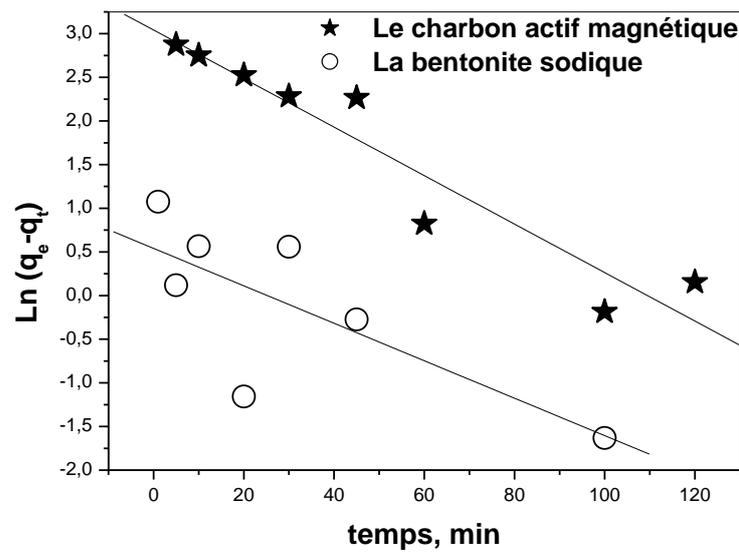


Figure 53 : Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre à la sorption des ions Nd(III) par le charbon magnétique et la bentonite sodique.

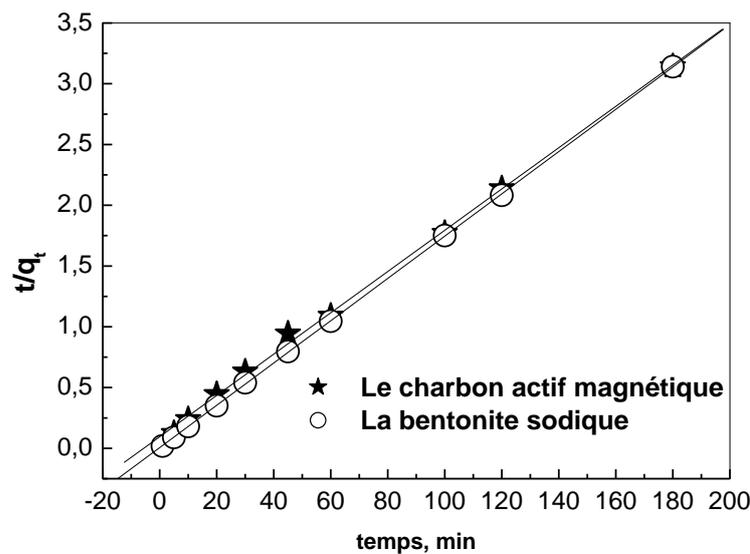


Figure 54 : Modèle cinétique de pseudo-seconde-ordre à la sorption des ions Nd(III) par le charbon magnétique et la bentonite sodique.

Tableau 13 : Paramètres cinétiques de sorption de Nd(III) par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique.

	q_e (exp.), mg.g^{-1}	Pseudo-premier order	Pseudo-second order
Le charbon actif magnétique	57,23	R =0,954 $q_e(\text{calc.})= 20,92 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1=0,021$	R = 0,998 $q_e(\text{calc.})= 58,82 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2=0,003$
La bentonite sodique	57,62	R =0,749 $q_e(\text{calc.})= 1,716 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1=0,021$	R =0,999 $q_e(\text{calc.})=58,89\text{mg.g}^{-1}$ $K_2=0,057$

III.4. Application du modèle de Boyd

Le modèle de Boyd est donné par l'équation 8. La figure 55 montre le tracé logarithmique de la relation de Boyd. D'après cette figure on déduit que la diffusion intra-particulaire est produite en 2 étapes. La courbe de la relation de Boyd ne passe pas par l'origine, donc la diffusion intra-particule n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Nd(III). Le premier palier montre que la diffusion intra-particulaire au sein des macro-pores se déroule plus rapidement que la diffusion à travers le film, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion des ions dans les micropores.

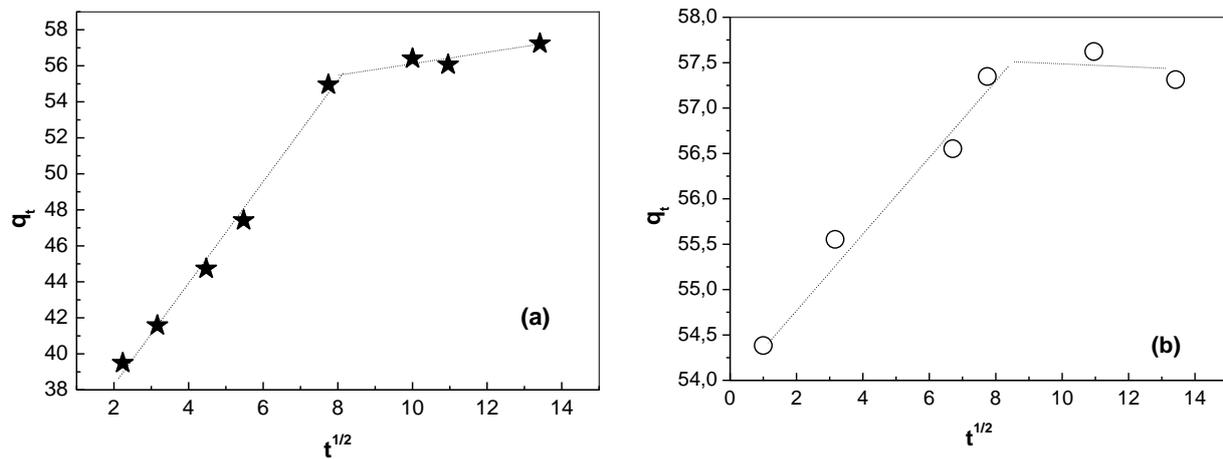


Figure 55 : Application de modèle de Boyd à la sorption des ions Nd(III) par le charbon actif magnétique (a) et la bentonite sodique (b).

III.5. Etude de la diffusion des ions Nd(III)

Afin d'identifier l'étape déterminante dans la diffusion des ions Nd(III) dans le charbon actif magnétique et la bentonite sodique, on considère les trois modèles diffusionnels déjà décrits par les équations (9, 11 et 12). La figure 56 montre le tracé linéaire des trois modèles de diffusion. Les paramètres cinétiques, coefficients de régression de l'adsorption de Nd(III) sur le charbon actif magnétique et la bentonite sodique sont rapportés dans le tableau 14. En comparant les coefficients de corrélation des trois modèles pour les deux extractants, on constate que la vitesse d'adsorption est limitée par les deux étapes de diffusion : la diffusion à travers le film liquide et la diffusion intraparticule.

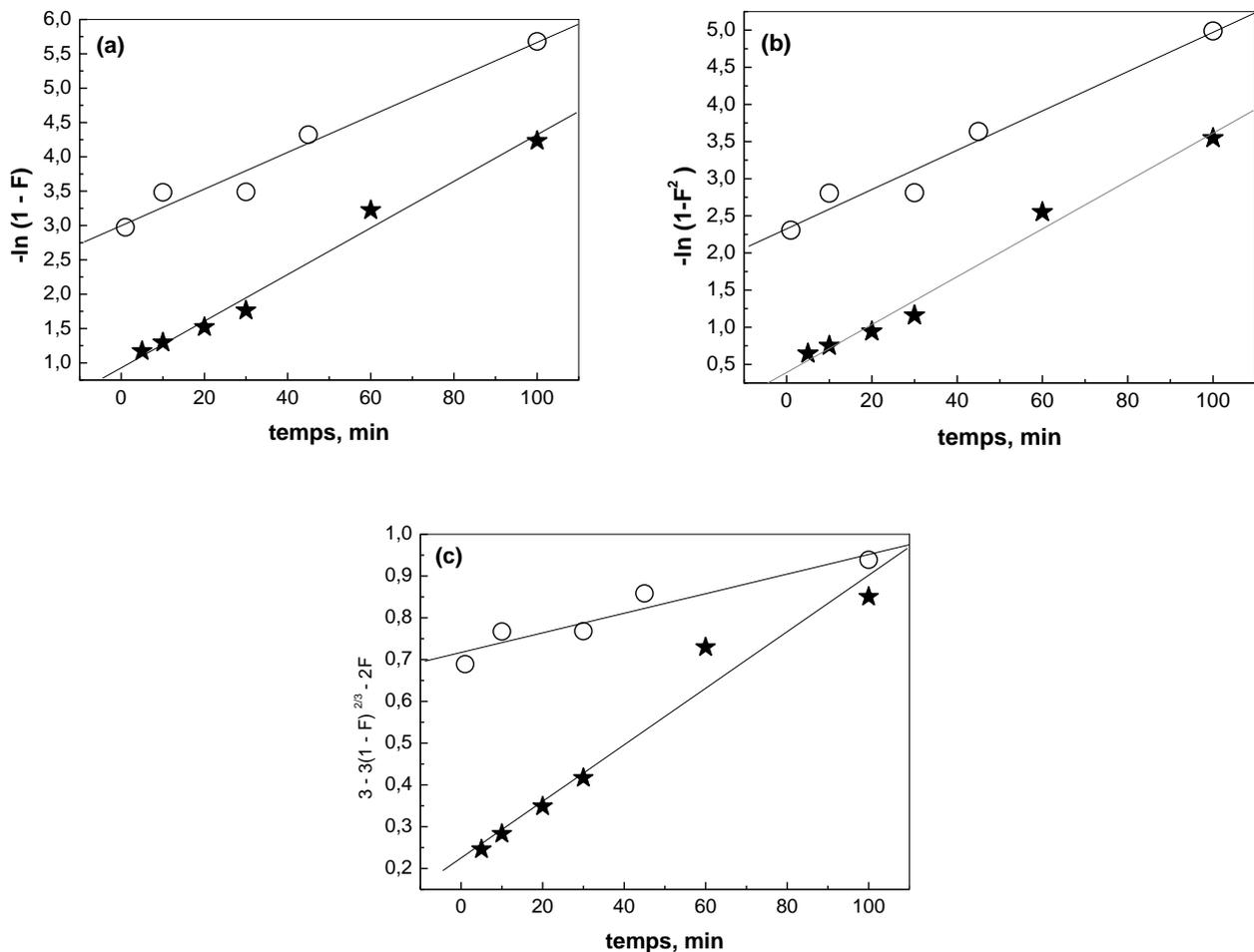


Figure 56 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption de Nd(III) par le charbon actif magnétique (★) et la bentonite sodique (○), (a) diffusion à travers le film liquide, (b) la diffusion intra-particule, (c) la réaction chimique.

Tableau 14 : Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de néodyme

$[\text{Nd}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$	diffusion à travers le film Eq.9	diffusion intraparticule Eq.11	réaction chimique Eq.12
Le charbon actif magnétique	$K = 0,033 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,991$	$K = 0,032 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,991$	$K = 0,006 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,979$
La bentonite sodique	$K = 0,026 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,981$	$K = 0,026 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,981$	$K = 0,002 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,951$

III.6. Effet de la concentration initiale en Nd(III)

Pour réaliser cette étude, des solutions de néodyme (III) à des concentration initiales différentes, allant de $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ à 10^{-2} M , ont été préparées. 4 mL de chaque solution est mis en contact avec une masse constante (0,01g) de charbon actif magnétique ou de bentonite sodique. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 57. La courbe montre que la capacité de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Nd(III). A une concentration de 10^{-2} M , la capacité de sorption atteint $528 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le charbon actif magnétique et $503 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour la bentonite sodique. La valeur trouvée de la capacité de sorption de Nd(III), montre que le charbon actif magnétique et la bentonite sodique sont plus efficaces que plusieurs autres extractants cités dans la littérature [2-7].

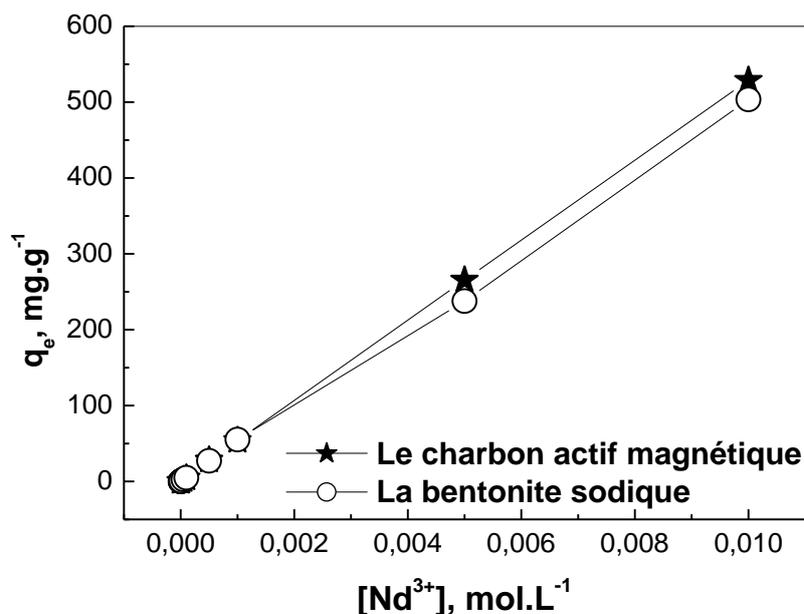


Figure 57 : La capacité de sorption de néodyme par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique en fonction de $[Nd^{3+}]$, $m = 0,01$ g, $V = 4$ mL, $\varnothing = 250$ μ m

III.7. Isotherme d'adsorption des ions Nd(III)

Pour mieux interpréter les données de l'effet de la concentration initiale en Nd(III), les modèles de Langmuir et Freundlich sont utilisés (Equations 13 et 14). Les figures 58 et 59 montrent respectivement l'isotherme de Langmuir et Freundlich pour les deux extractants, charbon actif magnétique et la bentonite sodique. En comparant les coefficients de corrélation (Tableau 15), on remarque que l'isotherme de Freundlich, décrit mieux l'adsorption de Nd(III) par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique.

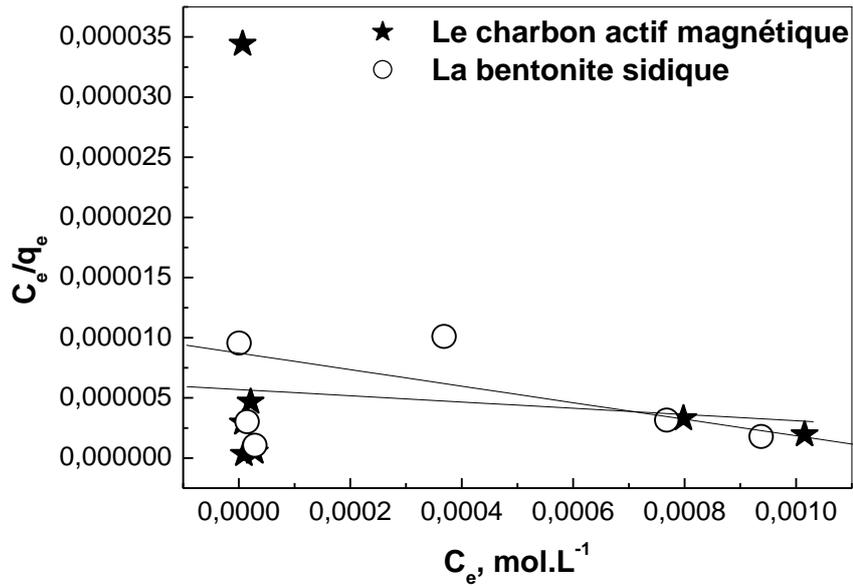


Figure 58 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Nd(III) sur le charbon actif magnétique et la bentonite sodique

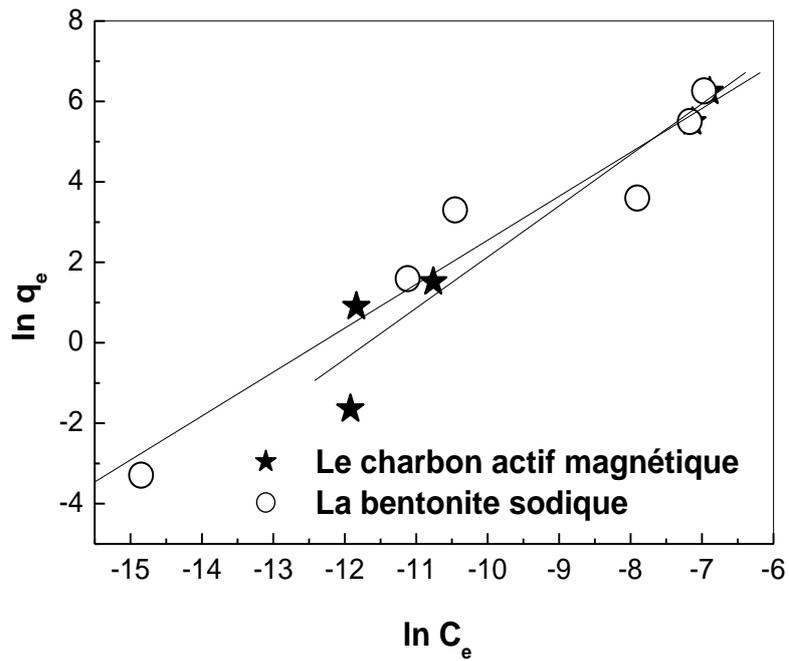


Figure 59: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Nd(III) sur le charbon actif magnétique et la bentonite sodique

Tableau15 : Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich

	isotherme Langmuir	isotherme Freundlich
Le charbon actif magnétique	R = 0,254	R =0,961 K _F = 2757954,94 n=1,269
La bentonite sodique	R =0,268	R =0,968 K _F = 707858,858 n=1,092

III.8. Effet de la force ionique de la phase aqueuse

L'influence de la force ionique sur l'extraction de Nd(III) par le charbon actif et la bentonite sodique est suivie par la variation de la concentration des sels (NaNO₃, NH₄NO₃, Na₂S₂O₃). Les figures 60 et 61 montrent que plus la concentration en sels augmente et plus le rendement d'extraction en néodyme diminue. Ce résultat est attribué à une compétitivité entre les cations Na⁺ ou NH₄⁺ dont la concentration augmente de plus en plus dans la phase liquide et les cations Nd³⁺ lors de l'extraction [22].

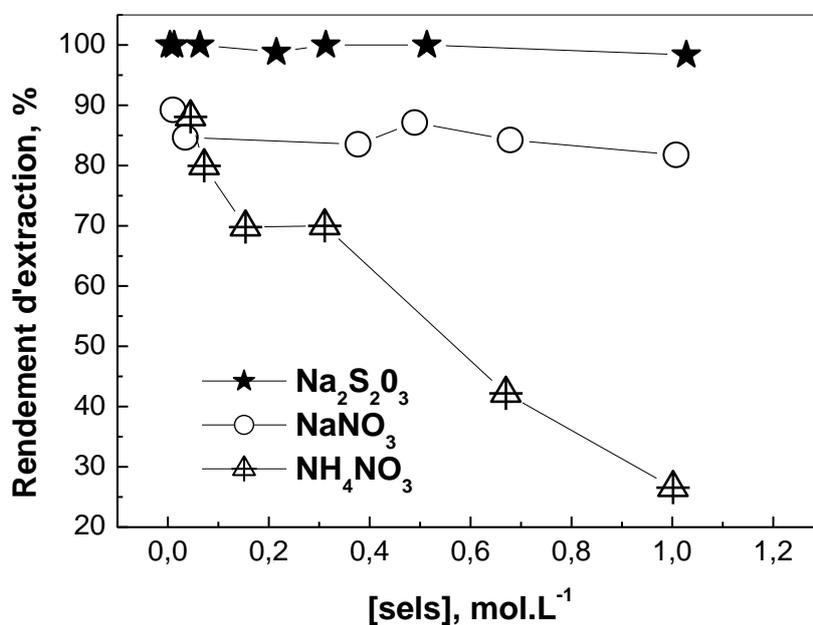


Figure 60 : Effet de la force ionique sur la sorption de Nd(III) par le charbon actif magnétique, [Nd(III)]₀=10⁻³ mol.L⁻¹, m = 0,01 g, V = 4 mL, Ø = 250 tpm

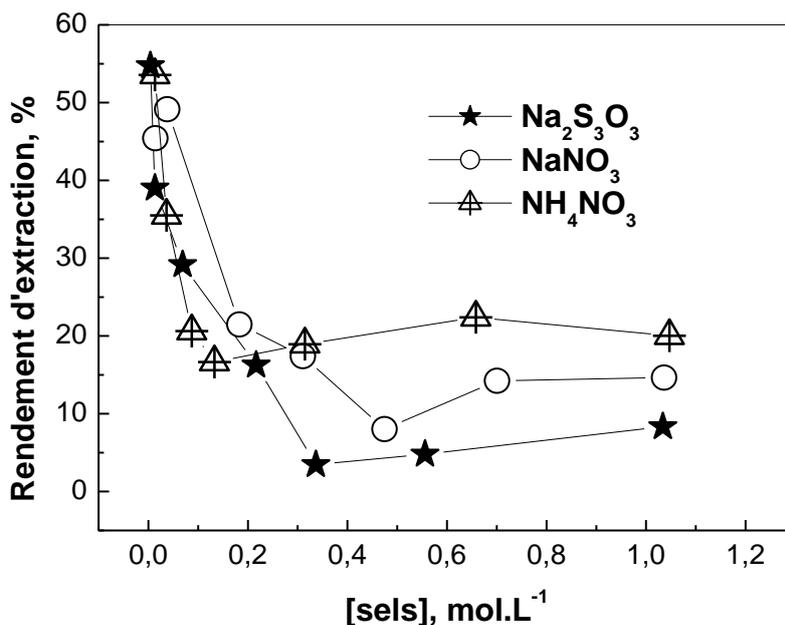


Figure 61 : Effet de la force ionique sur la sorption de Nd(III) par la bentonite sodique, $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\varnothing = 250 \text{ }\mu\text{m}$

III.9. Régénération du charbon actif magnétique

Après avoir saturé le charbon actif magnétique en Nd(III), une étude de la possibilité de régénérer le charbon actif magnétique est effectuée. Pour l'éluion de Nd(III), on a choisi de tester les acides HCl, HNO₃, H₂SO₄ et CH₃COOH, à la même concentration de 0,5 M et suivant le même mode opératoire décrit précédemment. Le rendement d'éluion de chaque acide est calculé par l'équation (3), puis est représenté dans la figure 62.

D'après le diagramme de la figure 62, on remarque que dans les mêmes conditions opératoires, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide acétique sont les meilleurs éluants avec un pourcentage de récupération de 100% en une seule étape. Pour plus approfondir l'étude d'éluion, la cinétique d'éluion est réalisée afin d'optimiser cette étude. La figure 63 montre la cinétique d'éluion des trois meilleurs éluants.

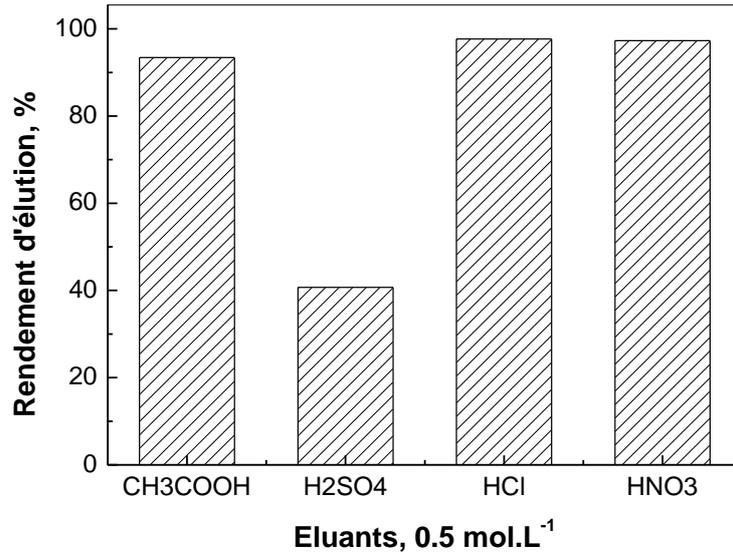


Figure 62 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'éluion

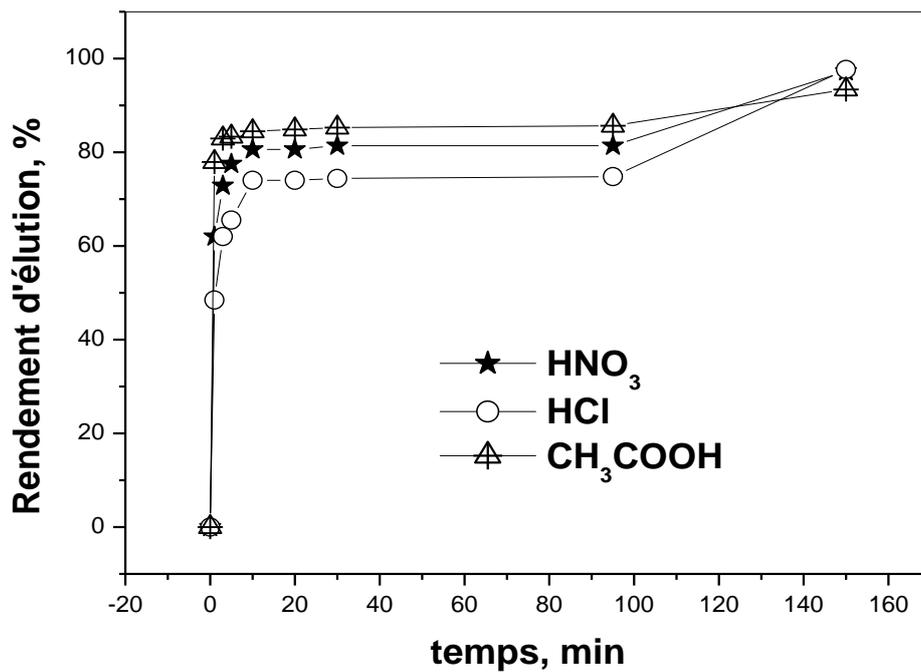


Figure 63: Effet de temps de contact sur la désorption de Nd(III).

D'après cette étude, on constate que la désorption de Nd(III) est très rapide, où elle atteint une valeur de 80% après 10 minutes d'agitation pour les trois acides, entre 10 et 100 minutes le rendement d'éluion est stable puis il atteint sa valeur maximale à 150 minutes (100%). La désorption de Nd(III) par les trois acides se comporte de la même manière.

B. EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE DU THORIUM PAR LE PMS-PAEMFP, LE $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$, LE CHARBON ACTIF MAGNETIQUE, LA BENTONITE MAGNETIQUE ET LA BENTONITE SODIQUE

I. Extraction de thorium par le PMS –PAEMFP, le $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$, et le charbon actif magnétique

L'extraction du Th(IV) à partir d'une solution de nitrate de thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, est réalisée par agitation sur un banc vibrant 250 tpm, de 0,01 g de l'extractant sélectionné et 4 mL de solution de thorium. Une étude paramétrique est réalisée afin d'optimiser les conditions d'extraction.

I.1. Effet de pH initial de la solution

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Th(IV) par les extractants magnétiques a été réalisée en variant le pH entre 2,0 et 7,0. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 64 ci-dessous :

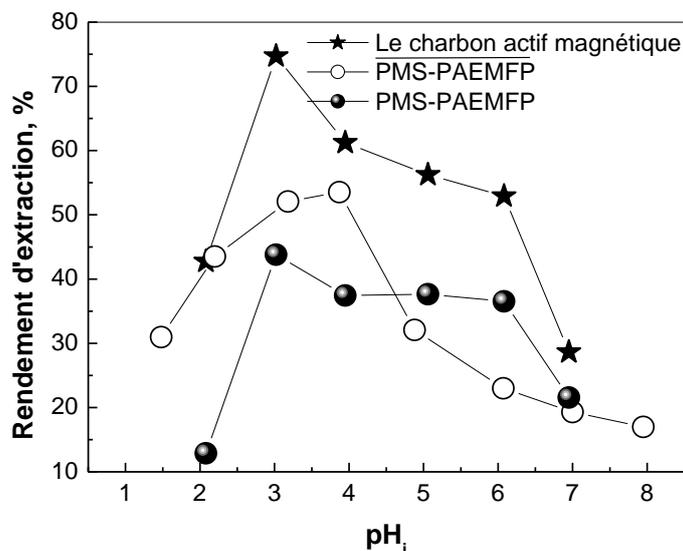


Figure 64 : Rendement d'extraction de thorium par le charbon actif magnétique, $\text{PMS} - \text{PAEMFP}$ et $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$ en fonction de pH_i , $[\text{Th}(\text{IV})]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

D'après la figure 64 on remarque que le rendement d'extraction augmente rapidement avec l'augmentation de pH initial. Il atteint une valeur maximale de 74,71% pour le charbon actif magnétique à un $\text{pH}=3,02$, de 53,54% pour le $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$ à un $\text{pH}=3,87$ et de

43,78% à un pH=3,02 pour le PM₅ –PAEMFP. Lorsque le pH dépasse ces valeurs maximales, le rendement d'extraction diminue.

Ces résultats montrent que le pH initial de la phase aqueuse est un facteur très important pour l'adsorption des molécules de thorium par les extractants magnétiques. Le pH agit sur la prédominance des espèces de l'ion de thorium présent en solution et sur la forme acide ou basique de notre extractant.

A un pH très acide, le milieu aqueux est riche en ion H₃O⁺ et les groupements fonctionnels actifs pour la complexation du thorium sont figés par protonation (ne peuvent pas former de liaison et aussi l'échange de leur proton avec les espèces ioniques de la phase aqueuse).

Lorsque le pH de milieu augmente, le rendement de sorption croit car les sites actifs sont moins bloqués par les protons et l'adsorption des ions thorium est plus probable que les ions H₃O⁺. Après les valeurs maximales de chaque extractant, on observe une diminution de rendement d'extraction, ces résultats sont expliqués par l'apparition de la forme hydroxyde de thorium (figure 65), une forme insensible à une extraction par échange cationique [23-25,14].

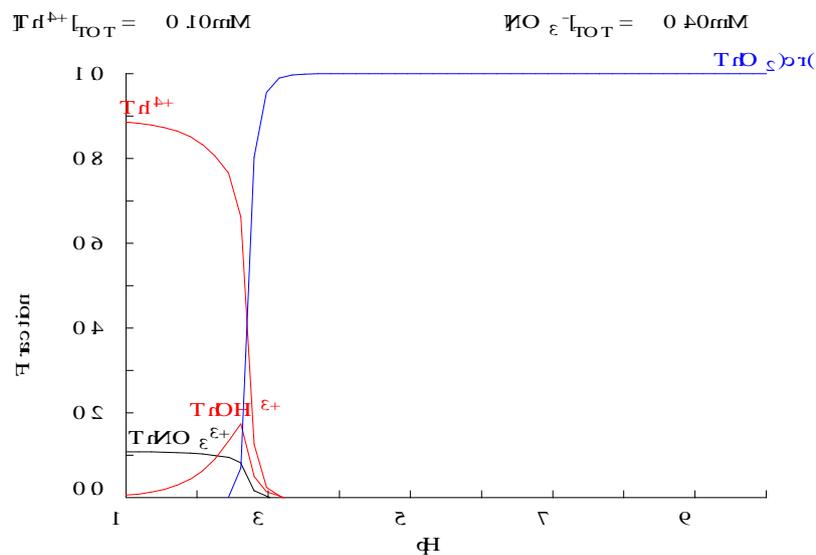


Figure 65 : Distribution des complexes formés en phase aqueuse à différents pH

I.2. Effet du temps de contact

Le temps d'équilibre est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Th^{4+} entre la phase aqueuse et la phase solide; cet effet est parmi les paramètres les plus importants pour l'extraction. On peut le déterminer expérimentalement où des extractions extractant-solution de Th(IV) sont réalisées pendant différentes durées du temps allant de 5 jusqu'à 180 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 66:

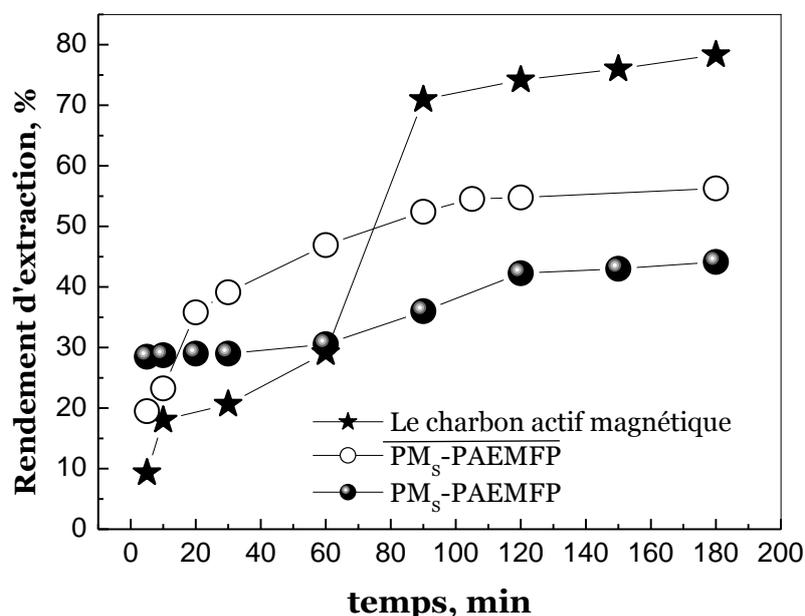


Figure 66 : Rendement d'extraction de thorium par le charbon actif magnétique, PM_5 -PAEMFP et $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$ en fonction de temps, $[\text{Th(IV)}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

La figure 66 montre que le rendement d'extraction de Th (IV) par les trois extractants magnétiques. Le charbon actif magnétique et le PM_5 -PAEMFP atteignent des valeurs maximales (74,18% et 42,47 % respectivement) après 120 minutes d'agitation. Le temps d'équilibre pour $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$ est de 105 minutes avec un rendement de 54,51 %.

I.3. Etude cinétique de sorption des ions Th(IV)

Cette étude est basée sur les résultats de l'effet du temps de contact afin de déterminer le mécanisme de sorption de thorium par les extractants solides, où deux modèles cinétiques sont testés: le modèle de pseudo-premier ordre (éq.4), le modèle de pseudo-second ordre (éq. 5). Les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 16 sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des figures 67 et 68.

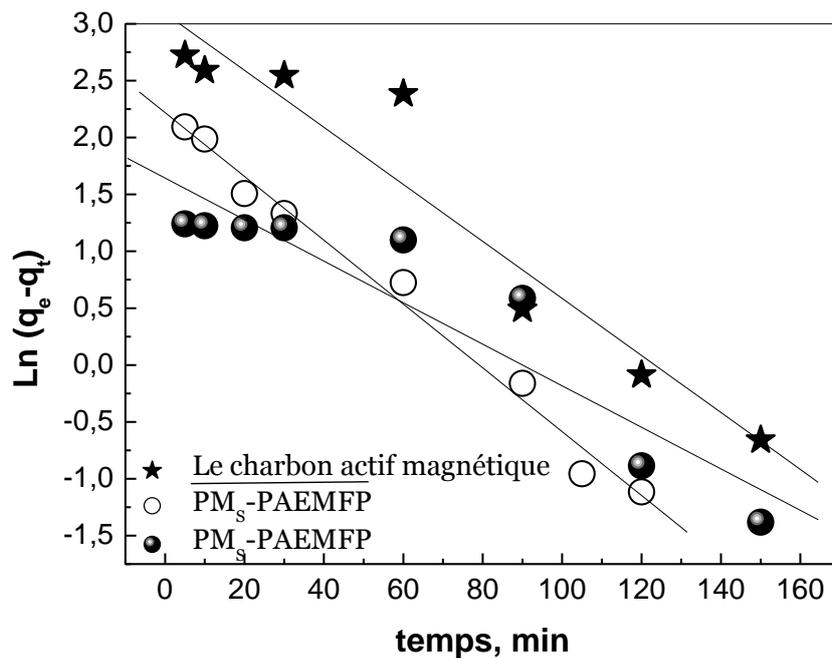


Figure 67 : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre à la sorption des ions Th(IV) par le charbon magnétique et PM₅-PAEMFP et PM₅-PAEMFP.

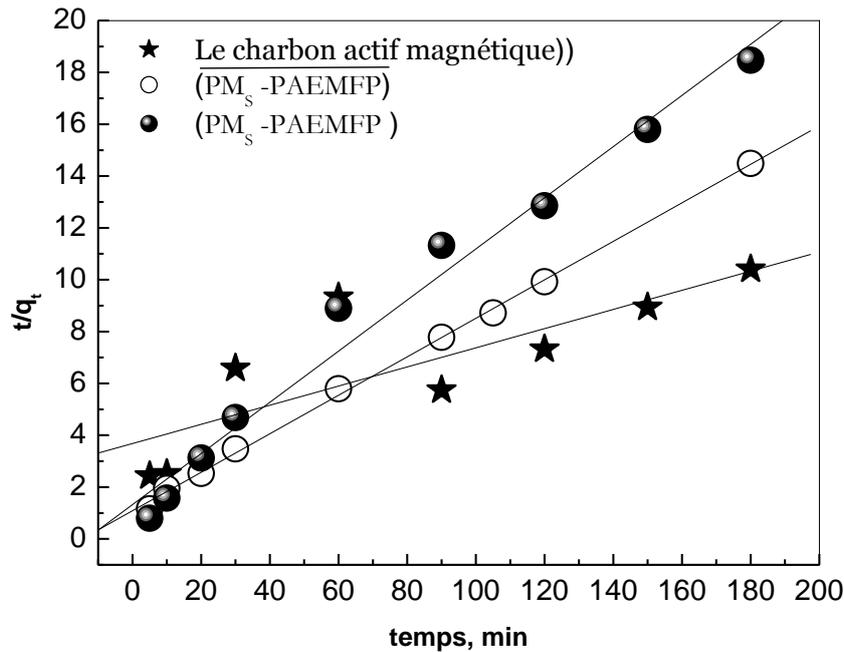


Figure 68 : Modèle cinétique de pseudo-seconde ordre à la sorption des ions Th(IV) par le charbon magnétique et PM₅-PAEMFP et $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$.

Tableau 16 : Paramètres cinétiques de sorption de Th(III)

	q _e (exp.), mg.g ⁻¹	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Le charbon actif magnétique	17,29	R =0,961 q _e (calc.)= 22,02 mg.g ⁻¹ K ₁ =0,025	R = 0,808 q _e (calc.)= 27,02mg.g ⁻¹ K ₂ =0,0003
$\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$	12,42	R =0,993 q _e (calc.)= 9,19 mg.g ⁻¹ K ₁ =0,028	R =0,999 q _e (calc.)=13,51mg.g ⁻¹ K ₂ =0,005
PM ₅ -PAEMFP	9,74	R =0,933 q _e (calc.)= 5,17 mg.g ⁻¹ K ₁ =0,018	R =0,990 q _e (calc.)=10,20mg.g ⁻¹ K ₂ =0,007

D'après les figures 67 et 68, et d'après les résultats du tableau 15, l'extraction de thorium par le charbon actif magnétique suit le modèle de pseudo-premier ordre. Le coefficient de corrélation est plus important que dans le cas du pseudo-premier ordre; même la valeur théorique de q_e trouvée est proche de celle trouvée expérimentalement. Par contre, la cinétique de sorption suit le modèle du pseudo-seconde ordre dans le cas de $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$ et PM₅-PAEMFP, les coefficients de corrélation obtenus, les valeurs de q_e théoriques calculées (tableau 15), confirment notre conclusion.

I.4. Application du modèle de Boyd

La figure 69 montre le tracé logarithmique de la relation de Boyd donnée par l'équation 8. D'après cette figure on déduit que la diffusion intra-particulaire est produite en 3 étapes. La courbe de la relation de Boyd ne passe pas par l'origine, donc la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Th(IV). Le premier palier représente le transfert des ions de Th(IV) à travers le film liquide, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion intraparticulaire des ions dans les micropores ; la troisième partie linéaire indique la saturation du processus d'adsorption [26].

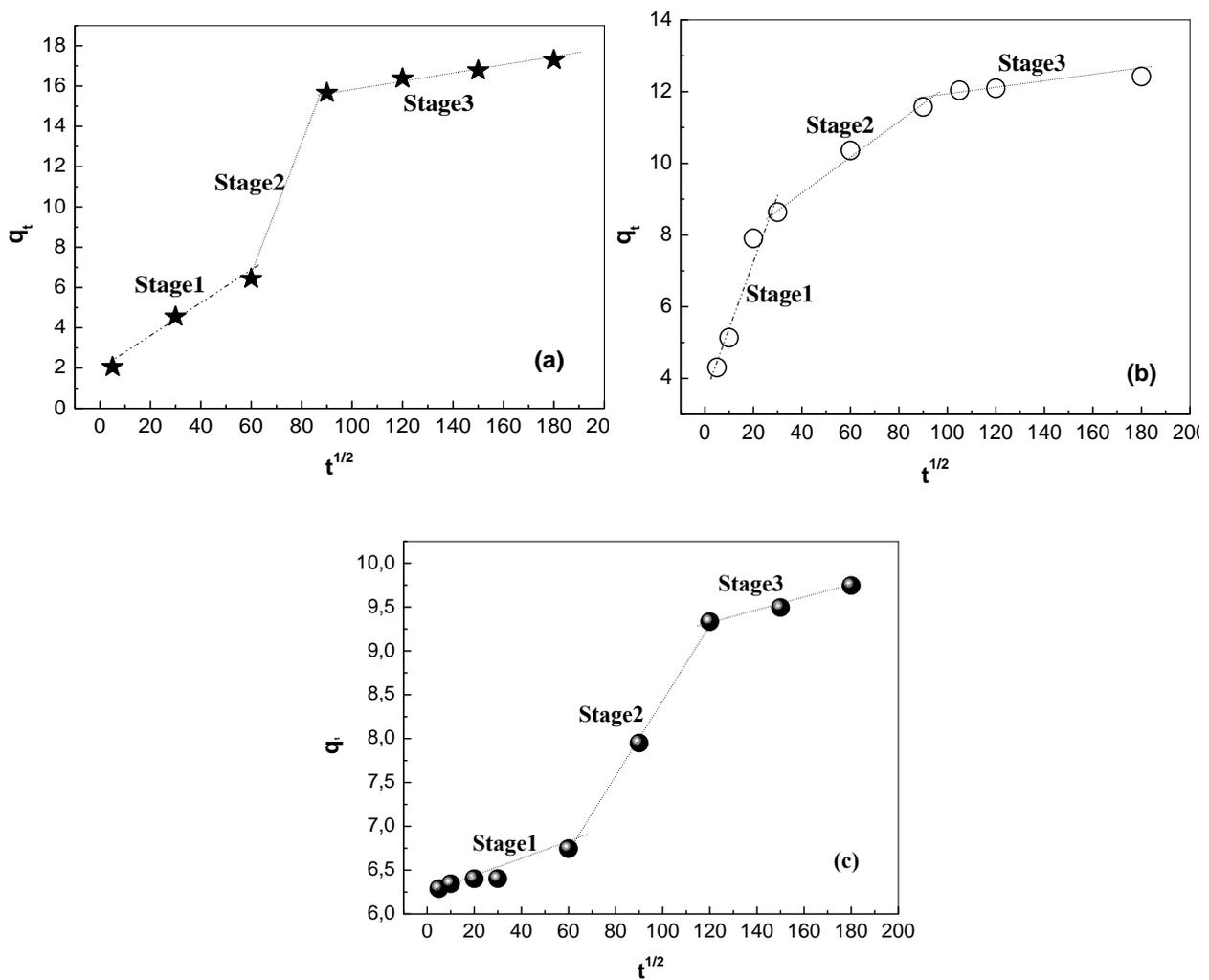


Figure 69 : Application du modèle de Boyd à la sorption des ions Th(IV) par le charbon actif magnétique (a), PM_5 -PAEMFP (b) et PM_5 -PAEMFP (c).

I.5. Etude de la diffusion des ions Th(IV)

Dans le but de déterminer l'étape déterminante dans le processus d'extraction de thorium (IV) par les trois extractants solides magnétiques, et en se basant sur les résultats obtenus dans l'étude cinétique, l'application des équations 9, 11 et 12, des trois modèles de diffusion (la diffusion à travers le film liquide, la diffusion intraparticulaire et la réaction chimique), sont représentées dans la figure 70. Après avoir testé ces trois modèles de diffusion et d'après les coefficients de corrélation des trois droites (tableau 17), on peut conclure que le processus d'adsorption du Th(IV) dans nos conditions de travail est contrôlé par les trois modèles d'adsorption pour le $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$ et $\text{PM}_5\text{-PAEMFP}$, et par les deux modèles de diffusion pour le charbon actif magnétique.

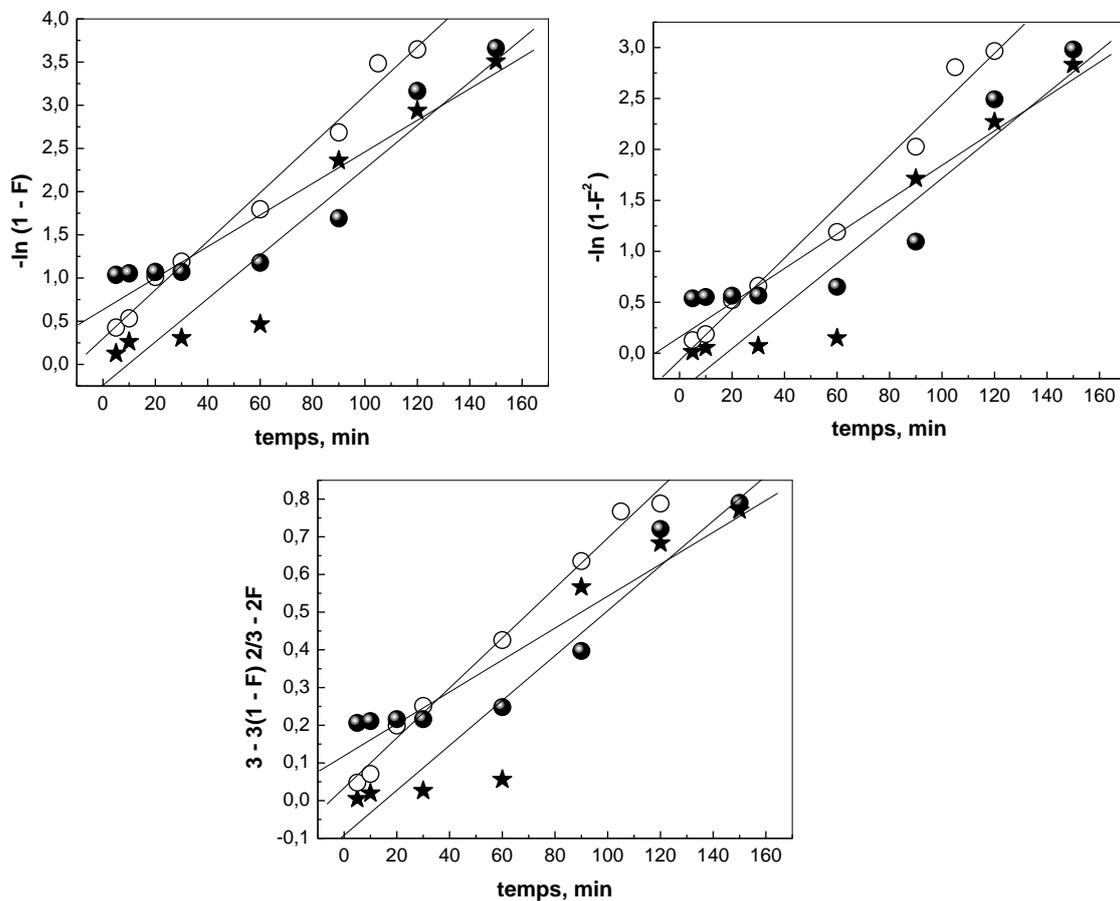


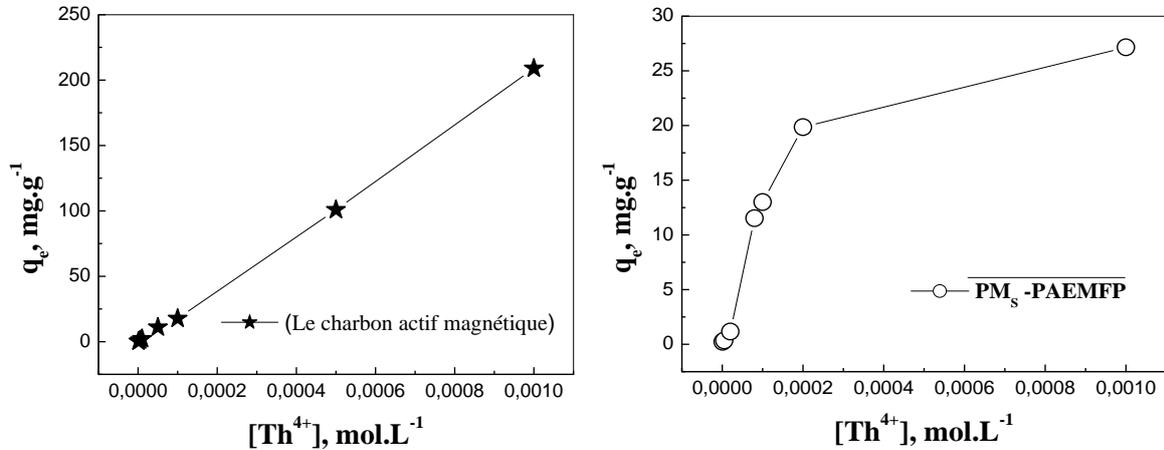
Figure 70 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption de Th(IV) par le charbon actif magnétique (★), $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$ (○) et $\text{PM}_5\text{-PAEMFP}$ (●).

Tableau 17 : Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de thorium (IV)

$[\text{Th}^{4+}] = 10^{-4} \text{ M}$	diffusion à travers le film Eq.9	diffusion intraparticule Eq.11	réaction chimique Eq.12
Le charbon actif magnétique	$K = 0,025 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,961$	$K = 0,020 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,956$	$K = 0,006 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,950$
$\overline{\text{PM}_s\text{-PAEMFP}}$	$K = 0,028 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,993$	$K = 0,025 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,991$	$K = 0,006 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,995$
$\text{PM}_s\text{-PAEMFP}$	$K = 0,018 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,933$	$K = 0,016 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,928$	$K = 0,004 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,945$

I.6. Effet de la concentration initiale en Th(IV)

Pour étudier cet effet, des solutions de Th (IV) ont été préparées en variant la concentration initiale de Th (IV), entre 10^{-6} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Tandis que tous les autres paramètres opératoires sont maintenus constants. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 71.



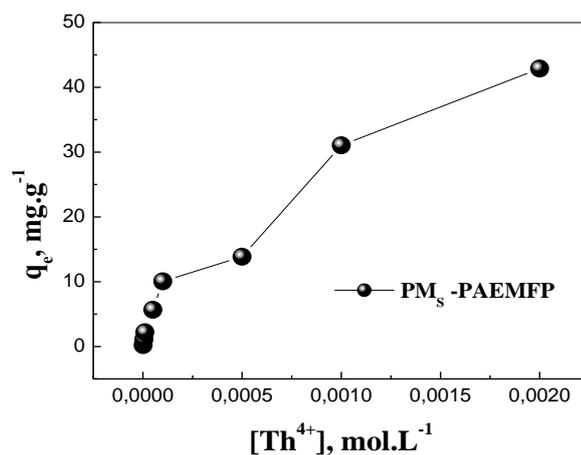


Figure 71 : La capacité de sorption de thorium (IV) par le charbon actif magnétique, $\text{PM}_S\text{-PAEMFP}$ et $\overline{\text{PM}_S\text{-PAEMFP}}$ en fonction de $[\text{Th}^{4+}]$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

La figure 71 montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Th(IV).

I.7. Effet de la force ionique de la phase aqueuse

En général, la plupart des métaux dans la nature et dans les rejets se trouvent mélangés à d'autres composés chimiques et sous plusieurs formes en fonction de leurs minerais. On va étudier l'effet de la présence des sels (NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) sur l'efficacité d'extraction des ions de thorium par les extractants magnétiques.

Les résultats obtenus lors de cette étude sont représentés dans la figure ci-dessous.

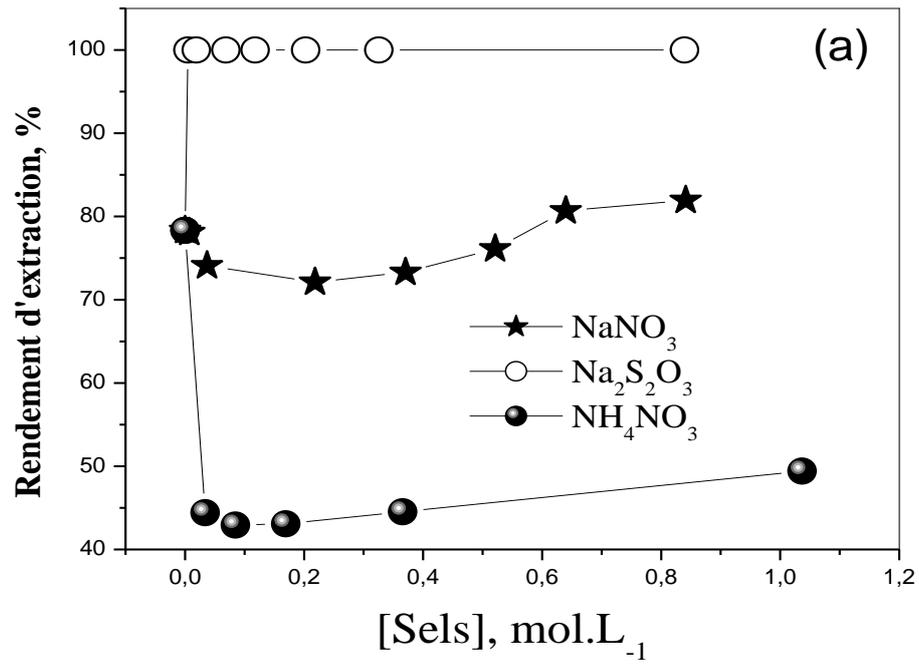


Figure 72 : Effet de la force ionique sur la sorption de Th(IV) par le charbon actif magnétique, $[\text{Th(IV)}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

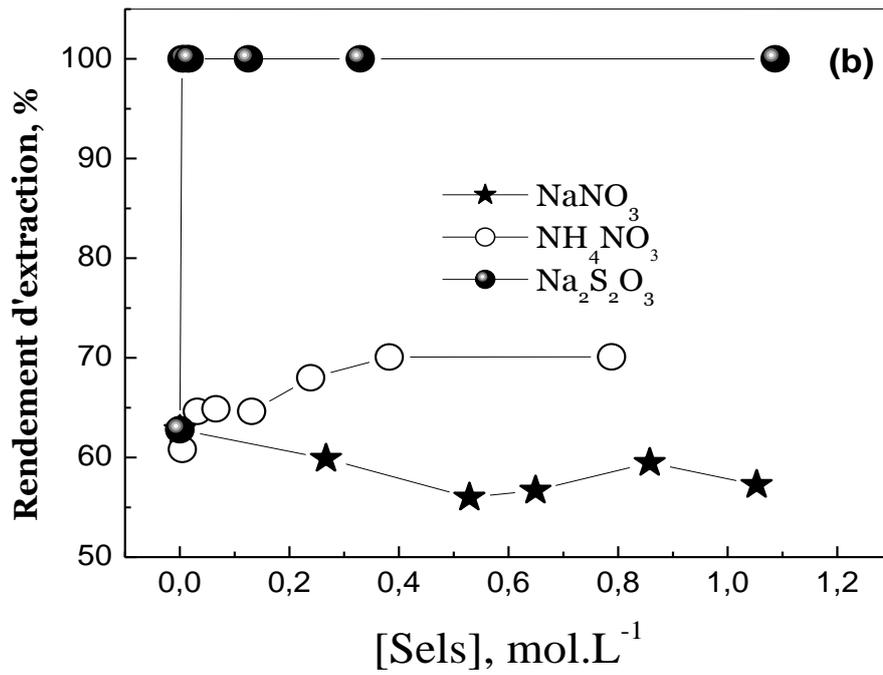


Figure 73 : Effet de la force ionique sur la sorption de Th(IV) par $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$,
 $[\text{Th(IV)}]_0=10^{-4}$ mol.L⁻¹, m = 0,01 g, V = 4 mL, Ø = 250 tpm

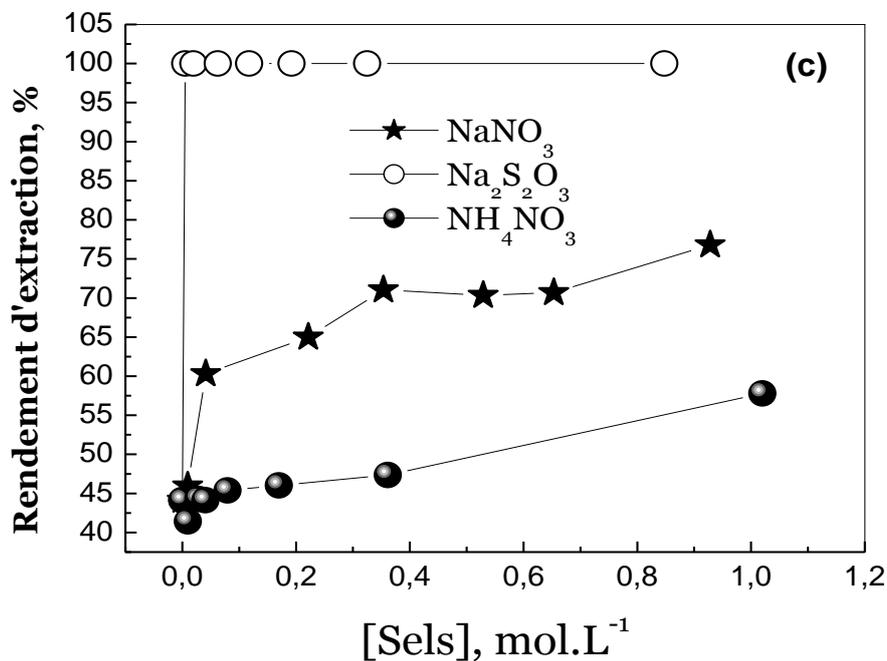


Figure 74 : Effet de la force ionique sur la sorption de Th(IV) par le $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$,
 $[\text{Th(IV)}]_0=10^{-4}$ mol.L⁻¹, m = 0,01 g, V = 4 mL, Ø = 250 tpm

Des résultats obtenus, on constate que l'ajout d'un sel peut être positif ou négatif, la présence de thiosulfate de sodium dans la solution aqueuse de thorium (IV) favorise l'extraction par les

trois extractants. L'augmentation du rendement est expliquée par l'ajout de l'ion commun (ion nitrate) qui favorise le déplacement d'équilibre vers la formation de plus en plus de complexes dans la phase solide (principe de Le Chatelier). Les nitrates de sodium favorisent l'extraction dans le cas des PM_5 -PAEMFP, où le rendement d'extraction augmente avec l'ajout de $NaNO_3$ pour le PM_5 -PAEMFP. L'effet du nitrate de sodium peut être positif pour le charbon actif magnétique mais avec une grande quantité, le rendement d'extraction passe de 78,34 % à 81,94 % après l'ajout de 0,286 g de $NaNO_3$. Par contre, l'addition d'une quantité de nitrate de sodium défavorise l'extraction par le $\overline{PM_5-PAEMFP}$. L'ajout de nitrate d'ammonium à la solution de nitrate de thorium favorise légèrement l'extraction pour $\overline{PM_5-PAEMFP}$ et PM_5 -PAEMFP, et défavorise totalement l'adsorption de thorium par le charbon actif magnétique, où le rendement d'extraction chute de 78,34 % à 42,93% ; cet effet négatif est expliqué par une compétition entre NH_4^+ et Th^{4+} dans la formation des liaisons avec les sites actifs de charbon actif magnétique.

I.8. Régénération des extractants magnétiques

Une fois saturé en thorium, les extractants solides peuvent être régénérés pour les réutiliser dans d'autres applications. La régénération est faite par les acides: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 et CH_3COOH à des concentrations égales 0,5 M., et dans les conditions opératoires suivantes : 4 mL de l'éluant, 0,01 g de l'extractant saturé en thorium, l'agitation se fait pendant 3 heures. Le rendement d'élution est calculé par la relation (3). Les résultats obtenus sont résumés dans l'histogramme ci-dessous.

On remarque que dans les mêmes conditions opératoires, l'acide sulfurique donne le meilleur rendement d'élution (100%) pour $\overline{PM_5-PAEMFP}$, et pour PM_5 -PAEMFP et le charbon actif magnétique. Les quatre acides donnent un bon rendement d'élution.

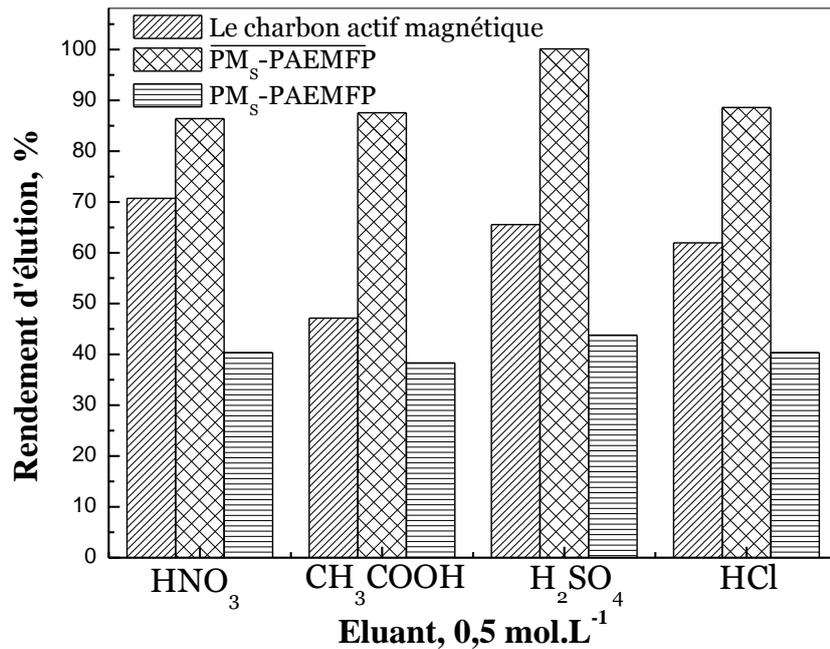


Figure 75 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'éluion

II. Extraction de thorium par la bentonite sodique et la bentonite magnétique

Dans cette étude, l'extraction liquide-solide de thorium (IV) par la bentonite sodique et la bentonite magnétique est rapportée. La bentonite magnétique peut être séparée rapidement d'un milieu par un aimant permanent. Différents paramètres d'extraction de thorium sont étudiés tels que la concentration initiale en Th (IV), le pH de la solution aqueuse, la force ionique et le temps de contact. La bentonite magnétique est synthétisée selon le protocole décrit dans la partie expérimentale par la coprécipitation de fer ferreux et le fer ferrique sur la bentonite grâce à la réaction entre les ions ferreux et ferrique et les groupes silanol et aluminol de la bentonite.

II.1. Effet du temps de contact

Pour étudier cet effet, nous avons obtenu les rendements d'extraction à différents moments, (figure 76). On constate que le rendement d'extraction augmente rapidement avec l'augmentation du temps. Le temps nécessaire à la bentonite magnétique pour absorber le maximum de Th(IV) est de 45 min (58 %, 8,26 mg.g⁻¹) et 60 minutes pour la bentonite sodique (89 %, 8,65 mg.g⁻¹). L'extraction de thorium par la bentonite sodique est plus efficace que la bentonite magnétique, le thorium occupe seulement les espaces non occupés par la maghémite.

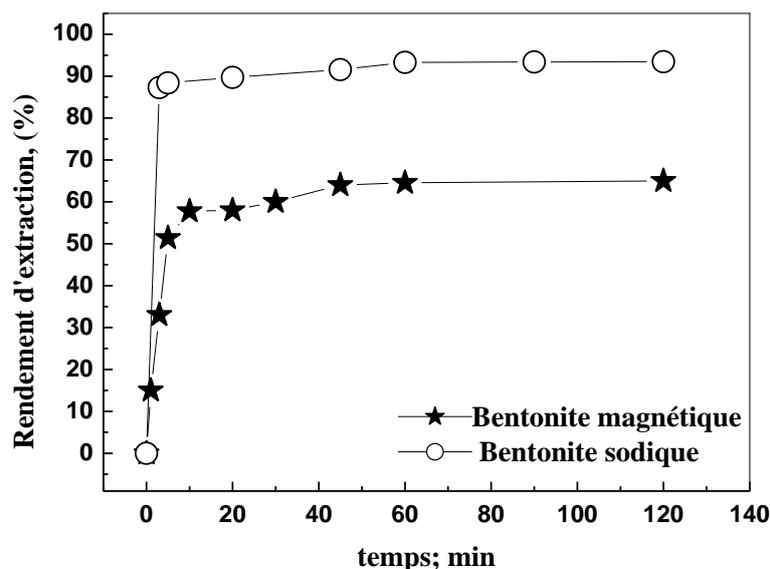


Figure 76 : Rendement d'extraction de thorium par la bentonite magnétique, et le bentonite sodique en fonction de temps, $[\text{Th(IV)}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

II.2. Etude cinétique de sorption des ions Th(IV)

La cinétique de sorption décrivant la vitesse d'adsorption du soluté et le temps de la réaction de sorption, est une des caractéristiques importantes qui définissent l'efficacité de sorption [27]. Les formes linéaires du pseudo-premier ordre et pseudo-seconde ordre sont données respectivement par les équations de vitesse (4) et (5).

Les coefficients de corrélation (R) pour l'équation de pseudo-premier ordre et les valeurs de K théoriques calculées à partir de l'équation de pseudo-premier ordre ne sont pas en accord avec les données expérimentales (tableau 18), ce qui implique que ce système d'adsorption n'est pas une réaction de pseudo-premier ordre. Les coefficients de corrélation élevés sont obtenus lorsque on applique le modèle de pseudo-second ordre et la capacité d'équilibre de sorption calculée est similaire aux données expérimentales (Tableau 18). Ceci indique que le modèle de pseudo-second ordre peut être appliqué pour définir la cinétique d'adsorption.

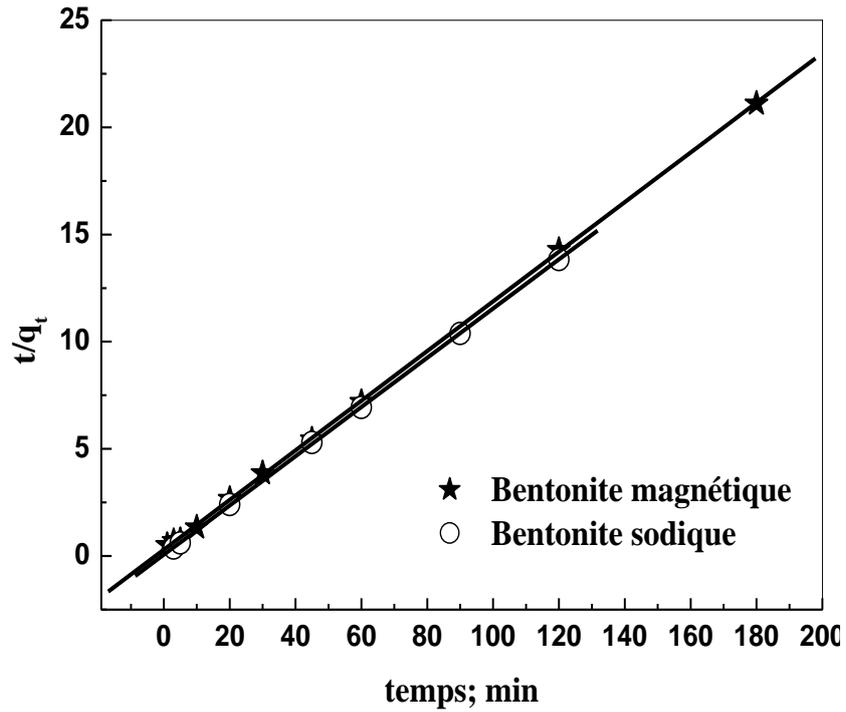


Figure 77 : Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre à la sorption des ions du Th(IV) par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

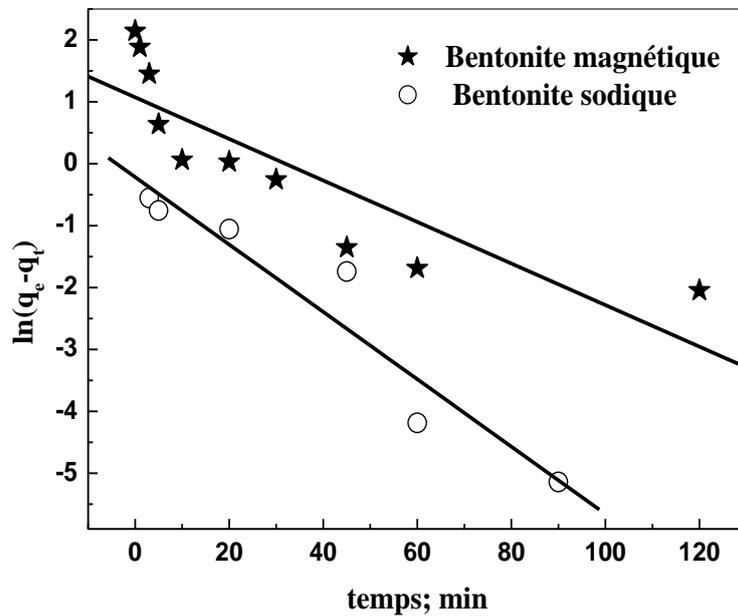


Figure 78 : Modèle cinétique pseudo-seconde-ordre à la sorption des ions du Th(IV) par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

Tableau 18 : Paramètres cinétiques de sorption de Th (III) par la bentonite sodique et la bentonite magnétique

	q_e (exp.), $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Pseudo-premier ordre	Pseudo-seconde ordre
Bentonite sodique	8,65	R =0,95904 $q_e(\text{calc.})= 0,805 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_1=0,05442$	R = 0,99997 $q_e(\text{calc.})= 8,71\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_2=0,2109$
Bentonite magnétique	8,26	R =0,86008 $q_e(\text{calc.})= 1,076 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_1=0,03356$	R =0,99991 $q_e(\text{calc.})= 8,63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_2=0,0451$

II.3. Application du modèle de Boyd

La relation de Boyd (équation 8) représente un modèle de diffusion intra-particules. Différentes études ont montré que le modèle de diffusion intraparticulaire est plus populaire dans le contrôle de vitesse de diffusion qui est utilisé en conjonction avec des modèles de réaction de surface.

Le tracé de la relation Boyd pour la sorption de thorium, à une concentration initiale égale à $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, par la bentonite sodique et la bentonite magnétique est illustré à la figure 79.

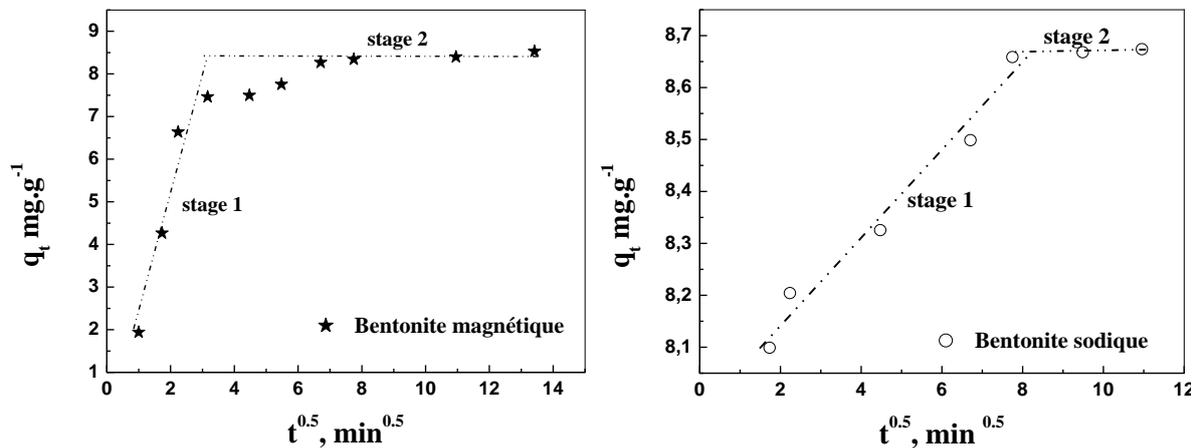


Figure 79 : Application de modèle de Boyd à la sorption des ions du Th(IV) par la bentonite sodique et la bentonite magnétique

La figure 79 montre que la diffusion intraparticulaire (à la partie latérale) se déroule plus rapidement que la diffusion à travers le film (à la partie du début). En outre, la seconde étape de la ligne ne passe pas par l'origine, cela signifie que la diffusion intraparticule, malgré son importance sur la longue période de temps de contact, n'est pas l'étape limitante qui contrôle la vitesse d'adsorption. Les constantes de diffusion intraparticulaire et les coefficients de corrélation de ces deux étapes sont données dans le tableau 19.

Tableau 19 : Paramètres de modèle de diffusion intraparticule pour l'adsorption de thorium.

	Etape 1	Etape 2
Bentonite sodique	R = 0,9864 K = 0,0835 mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}	R = 0,99664 K = 0,0047 mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}
Bentonite magnétique	R = 0,95689 K = 2,626 mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}	R = 0,97323 K = 0,0346 mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}

II.4. Etude de la diffusion des ions Th(IV)

Le transport des ions de thorium (IV) de la phase aqueuse à la surface de la bentonite sodique ou la bentonite magnétique passe par plusieurs étapes: la diffusion à travers le film liquide, la diffusion intraparticule et la réaction chimique, qui sont données respectivement par les équations (9, 11 et 12). Ces modèles mathématiques sont représentés dans la figure 80 et les paramètres cinétiques de cette étude sont donnés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de thorium

[Th ⁴⁺] = 10 ⁻⁴ mM	Diffusion à travers le film Eq.9	Diffusion intraparticule Eq.11	La réaction chimique Eq.12
Bentonite sodique	K = 0,05442 min ⁻¹ R = 0,95904	K = 0,05403 min ⁻¹ R = 0,95852	K = 0,00405 min ⁻¹ R = 0,96773
Bentonite magnétique	K = 0,0415 min ⁻¹ R = 0,97369	K = 0,0057 min ⁻¹ R = 0,93072	K = 0,00805 min ⁻¹ R = 0,96492

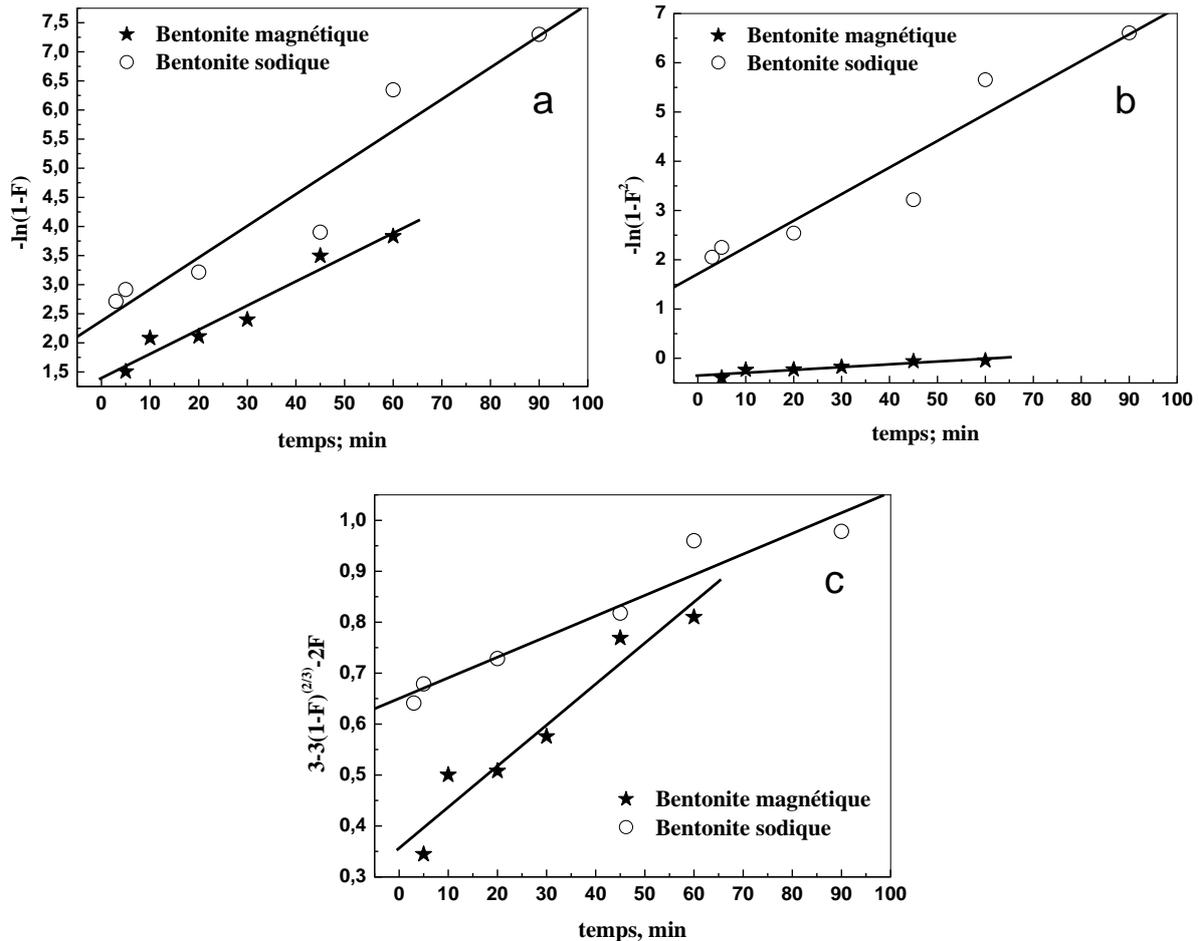


Figure 80 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption de Th (IV) par la bentonite sodique et la bentonite magnétique, (a) diffusion à travers le film liquide,(b) la diffusion intraparticule,(c) la réaction chimique.

La figure 80 et le tableau 20 indiquent que le modèle de diffusion à travers le film est adéquat pour la bentonite magnétique. Cependant, l'adsorption peut être expliquée par les deux modèles de diffusion pour la bentonite sodique.

II.5. Effet de pH initial de la solution

Les extractions de thorium par la bentonite magnétique et la bentonite sodique sont étudiées à différents pH allant de 1,43 à 9,35 et les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 81. Le rendement d'extraction, par la bentonite magnétique est très faible dans un milieu acide et la récupération de thorium commence à augmenter avec l'augmentation du pH et atteint une valeur maximale à un pH=6,20. A un pH compris entre 1,4 à 5,1 ; les ions d'hydrogène sont en compétition avec les ions Th (IV) pour former des liaisons avec les sites

actifs, ce qui résulte d'une sorption faible de métal. Lorsque la concentration en ions hydrogène diminue, la sorption du thorium (IV) augmente. A un pH=6,2, un grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale de sorption à la valeur de pH=6,2.

Au-delà de cette valeur de pH=6,2 ; le thorium commence à se précipiter sous forme d'hydroxyde de thorium insoluble, ce qui conduit à une faible extraction de thorium [28]. La variation de pH initial n'a pas d'influence sur le rendement d'extraction par la bentonite sodique, qui est compris entre 80% et 85 %.

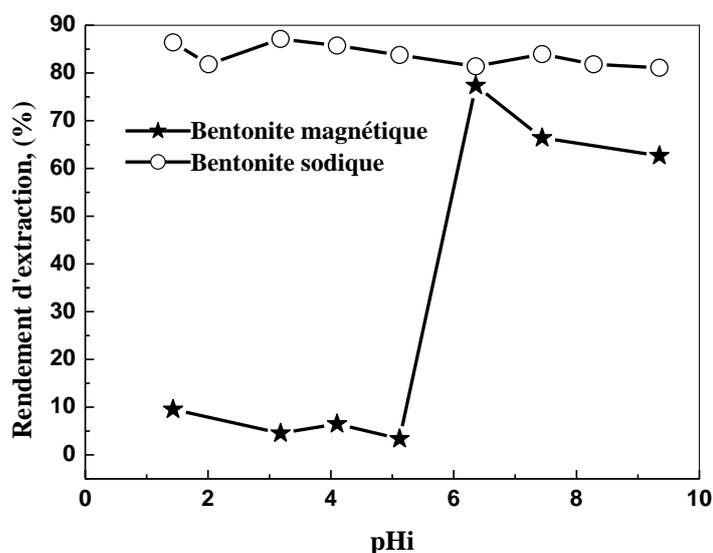


Figure 81 : Rendement d'extraction de thorium par la bentonite sodique et la bentonite magnétique en fonction de pHi, $[\text{Th(IV)}]_0=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

II.6. Effet de la concentration initiale en Th(IV)

Plusieurs expériences ont été menées pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale sur les capacités de sorption du thorium (q) par la bentonite sodique et la bentonite magnétique. La quantité de Th (IV) absorbée par unité de masse augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal (figure 82). Cette figure montre que la capacité d'adsorption maximale est de $41,24 \text{ mg.g}^{-1}$ ($0,177 \text{ mmol.g}^{-1}$) pour la bentonite sodique et $31,34 \text{ mg.g}^{-1}$ ($0,135 \text{ mmol.g}^{-1}$) pour la bentonite magnétique. Ces valeurs indiquent que la bentonite sodique et la bentonite magnétique sont deux extractants efficaces dans le traitement de solutions de thorium. Ces capacités d'absorption sont relativement supérieures à certains autres matériaux extractants rapportés dans la littérature (tableau 21).

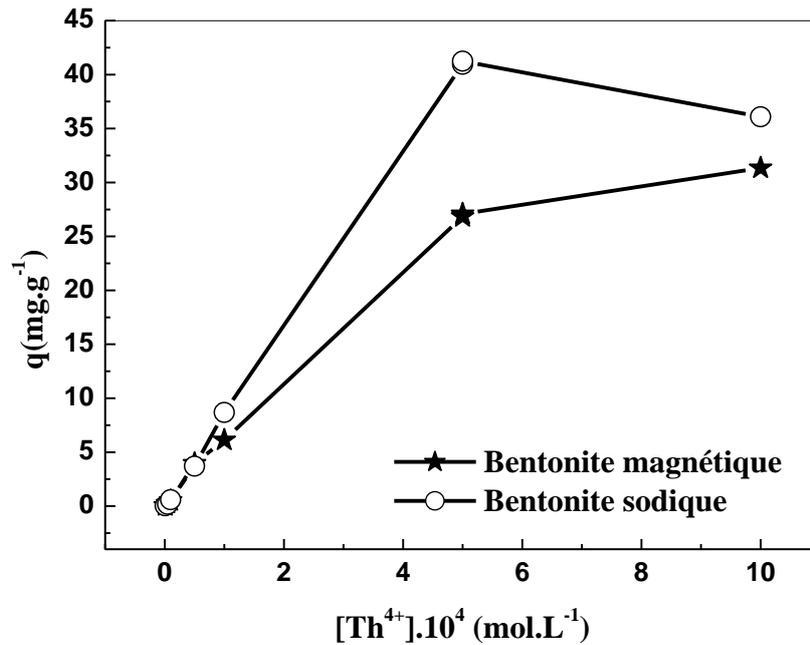


Figure 82 : La capacité de sorption de thorium par la bentonite magnétique et la bentonite sodique en fonction de $[Th^{4+}]$, $m = 0,01$ g, $V = 4$ mL, $\emptyset = 250$ tpm

Tableau 21: La comparaison de la capacité d'adsorption du thorium de la bentonite sodique et magnétique avec celles de différents extractants rapportés dans la littérature.

Extractant	Capacité d'adsorption (mmol.g ⁻¹)	Références
Activated carbon	0,087	[29]
PAN/zeolite	0,04	[30]
Resin(MCM)	0,984	[31]
Amberlite XAD-4	0,25	[32]
SiO ₂	0,001	[33]
MX-80	0,275	[34]
Amberlite XAD	0,113	[35]
Perlite	0,025	[36]
Modified clay MTTZ	0,116	[37]
Attapulgate	0,067	[38]
Raw diatomite	0,03	[39]
Calcined diatomite	0,06	[40]
Flux Calcined diatomite	0,05	[40]
Bentonite sodique	0,177	Ce travail
Bentonite magnétique	0,135	Ce travail

II.7. Isotherme d'adsorption des ions Th(IV)

Les données de sorption, généralement appelées isothermes d'adsorption, sont des exigences de base pour la conception de systèmes d'adsorption. Des modèles d'adsorption classiques, Langmuir (Eq.13) et Freundlich (Eq. 14), ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions de Th (IV) et l'extractant solide.

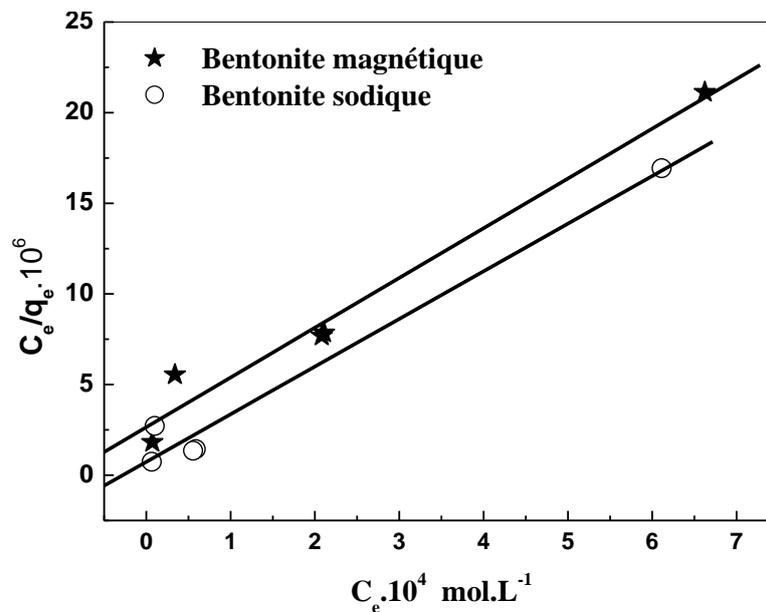


Figure 83 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Th (III)

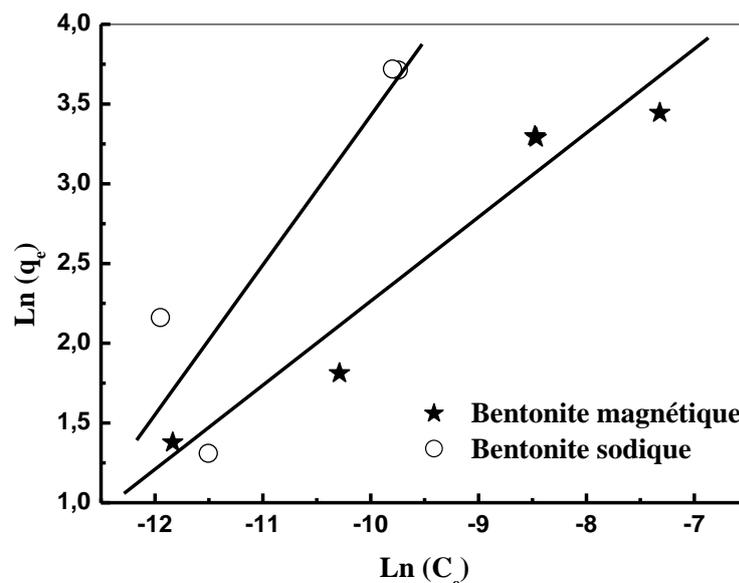


Figure 84 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Th (III)

Les données expérimentales présentent une meilleure corrélation avec l'isotherme de Langmuir (Figure 83) qu'avec l'isotherme de Freundlich (Figure 84). Une adsorption en monocouche est suggérée pour l'extraction des ions de thorium par les bentonites magnétique et sodique. Les valeurs maximales d'adsorption théoriques sont conformes aux valeurs obtenues expérimentalement (tableau 22).

Tableau 22 : Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich

	$q_m(\text{exp})$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich
Bentonite sodique	41,24	R= 0,9883 $q_m(\text{calc}) = 38,03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_L = 9927,7$	R = 0,8983 $K_F = 362217,44$ n = 0,9380
Bentonite magnétique	31,34	R = 0,9863 $q_m(\text{calc}) = 36,44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $K_L = 10362,69$	R = 0,9663 $K_F = 1881,83$ n=0,527

II.8. Effet de la force ionique

L'effet de NaNO_3 , CH_3COONa et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sur la performance d'extraction de thorium par la bentonite sodique et la bentonite magnétique a été étudié. Les figures 85 et 86 montrent l'influence de la force ionique sur la sorption du thorium. La modification de la force ionique par addition d'un électrolyte influe sur l'adsorption par deux manières [41,42]. La figure 85 montre un effet positif sur l'augmentation de rendement d'extraction (100%) par l'augmentation de la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de 0,077 M à 0,123 M. L'addition de NaNO_3 , à une concentration inférieure à 0,7 M diminue le rendement d'extraction de thorium ; ceci peut être expliqué par une compétitivité dans l'extraction entre Th^{4+} et Na^+ [43]; mais à des concentrations de $[\text{NaNO}_3] > 0,7 \text{ M}$, le rendement d'extraction augmente jusqu'à 100% à 0,8 M, il peut être expliqué par l'effet de l'ion commun qui abaisse la solubilité du Th(IV) [44]. De 0,1 M à 1 M, l'effet de CH_3COONa est négligeable.

La figure 86, montre que le rendement d'extraction de Th (IV) par la bentonite sodique, ou l'efficacité d'extraction, augmente avec l'augmentation de la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à partir de 0,042 M jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur maximale de 100% à 0,077 M. L'addition de CH_3COONa a diminué le rendement d'extraction de Th (IV) ; cet effet est

attribué à une compétition entre Na^+ fourni par l'addition de sels et Th^{4+} dans la formation de liaisons avec les sites actifs de la bentonite sodique. L'ajout de NaNO_3 n'a pas d'influence sur l'extraction de Th (IV) par la bentonite sodique.

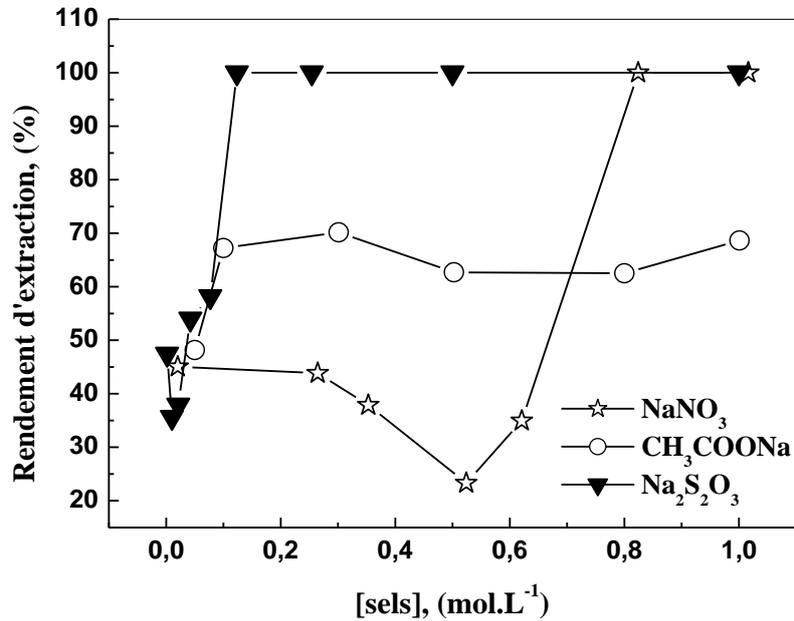


Figure 85 : Effet de la force ionique sur la sorption de Th(IV) par la bentonite magnétique, $[\text{Th(IV)}]_0=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\text{Ø} = 250 \text{ tpm}$

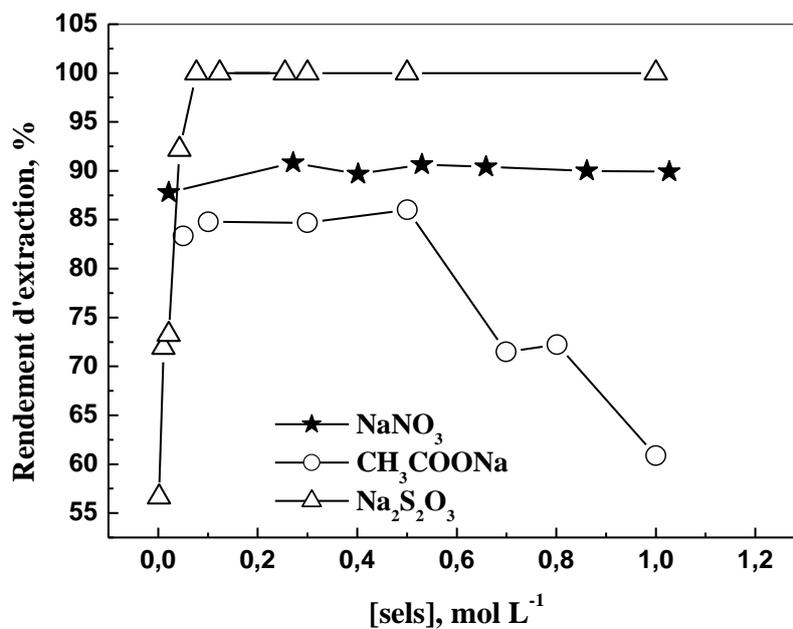


Figure 86 : Effet de la force ionique sur la sorption de Th(IV) par la bentonite sodique, $[\text{Th(IV)}]_0=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\text{Ø} = 250 \text{ tpm}$

II.9. Régénération des extractants solides

Afin d'étudier le comportement d'éluion de Th(IV) à partir de la bentonite sodique et la bentonite magnétique, des expériences d'éluion ont été menées par divers agents d'éluion: HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH avec une concentration de 0,5 mol.L⁻¹ pour chaque acide. La bentonite sodique et la bentonite magnétique sont saturées en thorium et le rendement d'éluion est donné par l'équation 3. Pour un échantillon saturé, 0,01 g de la bentonite et 4 mL de l'acide choisi sont mis sous agitation pendant 3 h.

Tous les acides donnent un rendement d'éluion significatif pour la bentonite sodique, et pour la bentonite magnétique; le meilleur rendement d'éluion est obtenu par CH₃COOH (78%) et H₂SO₄ (100%) respectivement.

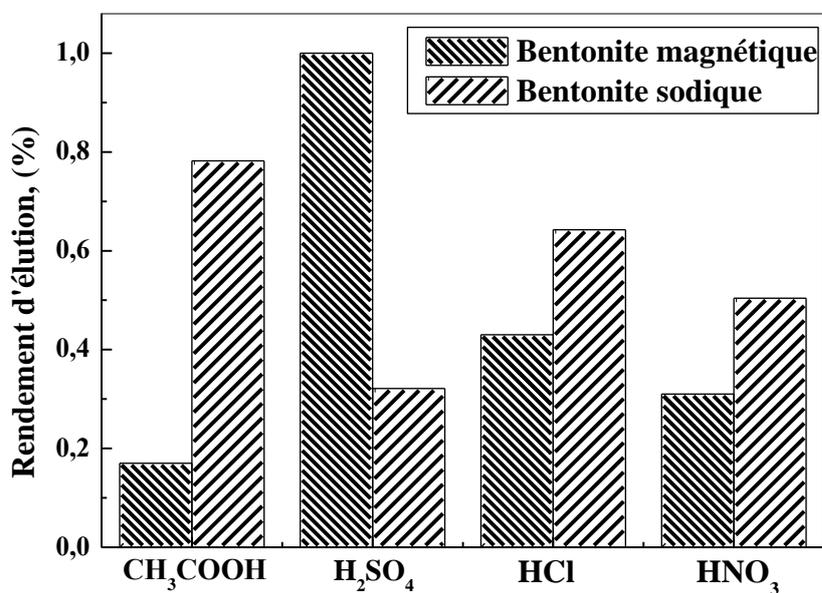


Figure 87 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'éluion

C. EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE DU SAMARIUM PAR PM_S -PAEMFP, $\overline{PM_S}$ -PAEMFP, CHARBON ACTIF MAGNETIQUE, LA BENTONITE MAGNETIQUE ET LA BENTONITE SODIQUE.

I. Extraction de Samarium par PM_S -PAEMFP et $\overline{PM_S}$ -PAEMFP

Dans cette partie, PM_S -PAEMFP et $\overline{PM_S}$ -PAEMFP sont utilisés dans une extraction phase solide, pour la sorption du Sm (III) à partir d'une solution de nitrate de Samarium . Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique est menée.

I.1. Effet de pH initial

L'effet du pH sur l'extraction des ions Sm (III) a été étudié en préparant des solutions de Sm (III) à des pH qui varient entre 2,1 et 8,5. Le volume de la solution de Sm (III) traité à chaque fois est égal à 4,0 mL. Ce volume est mis en contact avec 0,0100 g de PM_S -PAEMFP ou $\overline{PM_S}$ -PAEMFP sous forte agitation. La figure 88 montre l'évolution du rendement d'extraction de Sm (III) en fonction du pH initial. Ces deux courbes montrent que le rendement d'extraction diminue avec la diminution du pH. Ce résultat est attribué à une compétition entre les ions métalliques et les protons du milieu acide sur les sites de sorption des particules magnétiques et à la protonation des groupes actifs [9-11]. La déprotonation lors de l'augmentation de pH renvoie à l'approche favorable des cations [12]. Le rendement d'extraction atteint une valeur maximale de 20% pour PM_S -PAEMFP à un pH=8.02, et de 25,6 % à un pH= 6,64 pour $\overline{PM_S}$ -PAEMFP. Après ces valeurs maximales pour chaque extractant, on observe une diminution de rendement d'extraction, ces résultats sont expliqués par l'apparition de la forme hydroxyde de Samarium (figure 89), une forme insensible à une extraction par échange cationique [23-25,14].

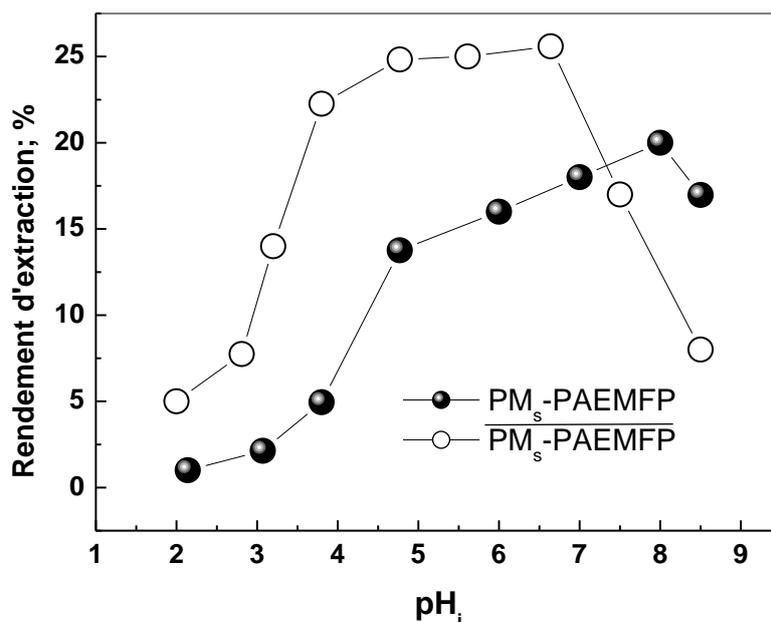


Figure 88 : Rendement d'extraction de samarium par PM_s -PAEMFP et $\overline{PM_s}$ -PAEMFP en fonction de pH_i , $[Sm(III)]_0=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

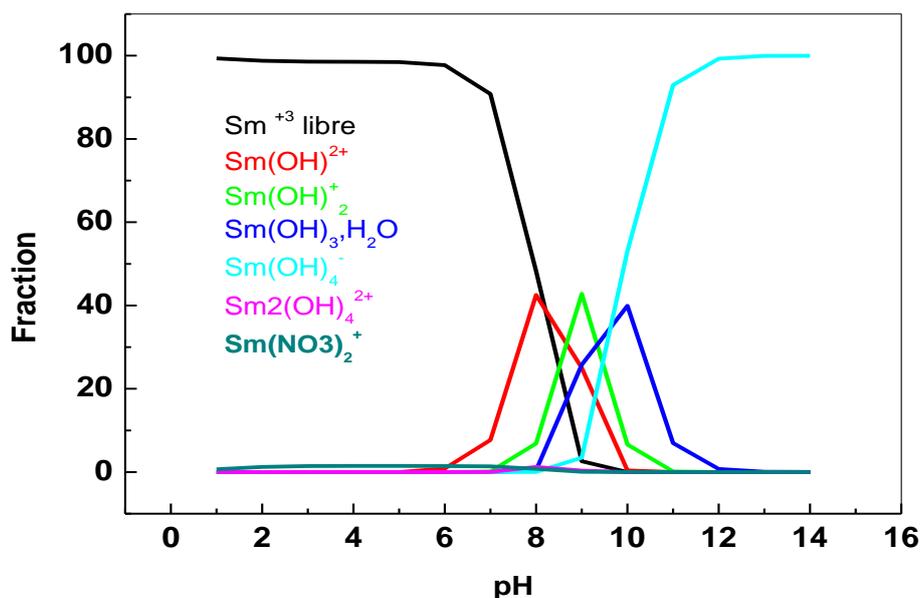


Figure 89: Prédominance des espèces de l'ion Samarium en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.

I.2. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur le rendement d'extraction de Samarium est étudiée sur deux extractants magnétiques à température ambiante. La figure 90 montre l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps. Dans les deux courbes d'adsorption, les rendements augmentent avec le temps, où le temps nécessaire pour extraire le maximum de samarium est de 180 minutes pour les deux extractants.

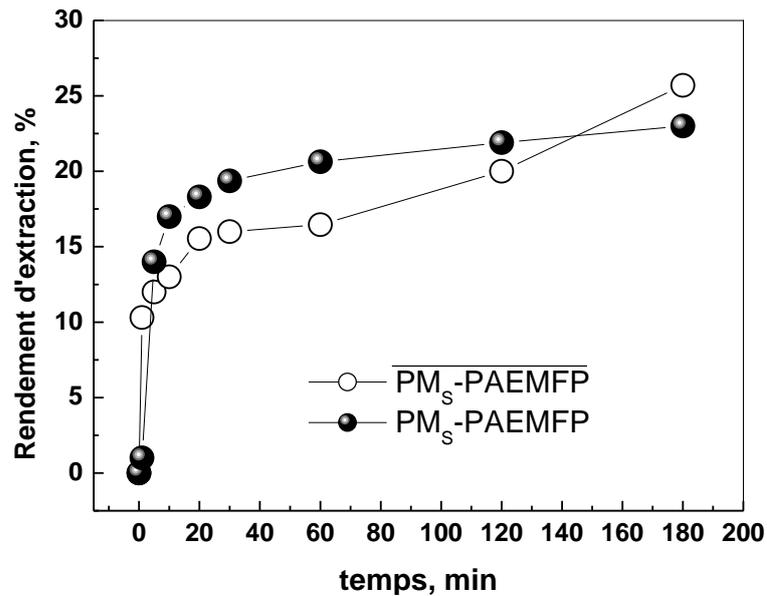


Figure 90 : Rendement d'extraction de samarium par $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ et PMs-PAEMFP en fonction de temps, $[\text{Sm (III)}]_0=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$

I.3. Etude cinétique de sorption des ions Sm(III)

L'application des modèles cinétiques est indispensable pour définir le mécanisme de sorption et d'évaluer la performance de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention, où deux modèles cinétiques sont testés: le modèle pseudo-premier ordre (éq.4), le modèle pseudo-second ordre (éq. 5). Les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 23, sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des figures 91 et 92.

Tableau 23 : Paramètres cinétiques de sorption de Sm(III) par le $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ et PMs-PAEMFP

	$q_e \text{ (exp.)}, \text{ mg.g}^{-1}$	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
PMs-PAEMFP	40,89	R =0,892 $q_e(\text{calc})= 17,08 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1=0,020$	R =0,995 $q_e(\text{calc})=43,47 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2=0,0024$
$\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$	45,67	R =0,955 $q_e(\text{calc})= 24,16 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1=0,007$	R =0,981 $q_e(\text{calc})=45,45 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2=0,0017$

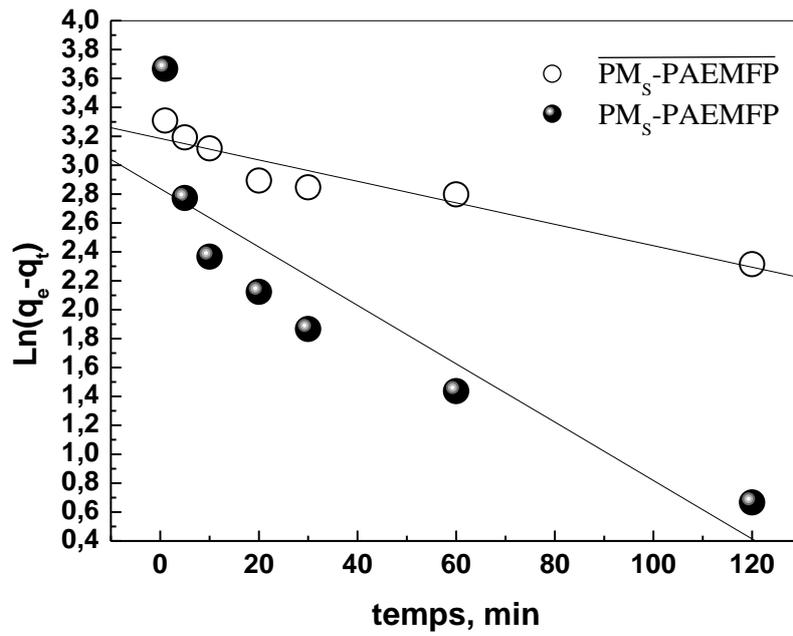


Figure 91 : Modèle cinétique pseudo-premier-ordre à la sorption des ions Sm(III) par PMs-PAEMFP et $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$

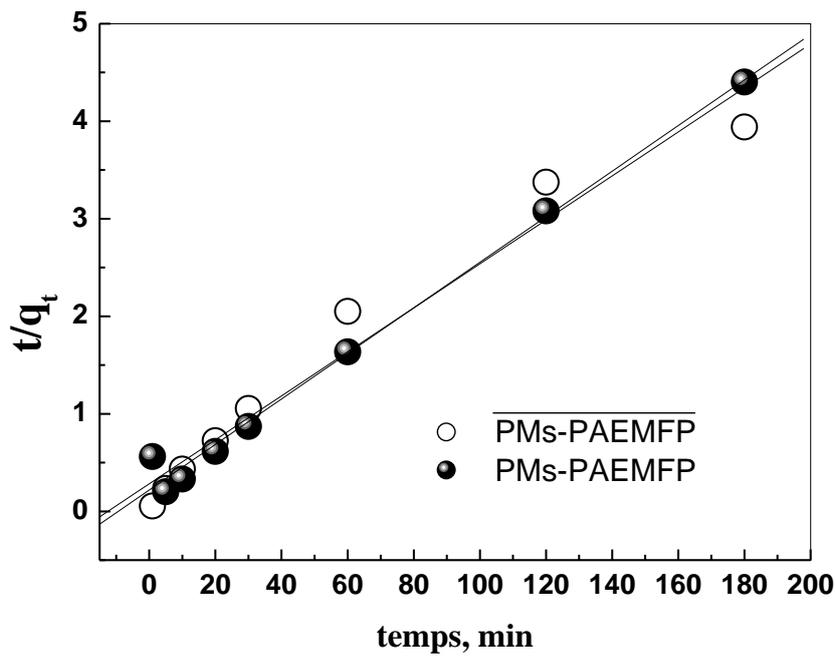


Figure 92 : Modèle cinétique pseudo-seconde-ordre à la sorption des ions Sm (III) par PMs-PAEMFP et $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$

D'après les résultats du tableau 22, l'extraction de samarium par PMS-PAEMFP et PMS-PAEMFP suit le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de corrélation obtenus et la valeur de q_e théorique calculée pour chaque extractant, confirment notre conclusion.

I.4. Application du modèle de Boyd

La relation de Boyd est donnée par l'équation 8 et représentée par la figure 93 qui montre que la diffusion intra-particulaire est produite en 3 étapes. La courbe de la relation de Boyd ne passe pas par l'origine, donc la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Sm (III) par les deux extractants magnétiques.

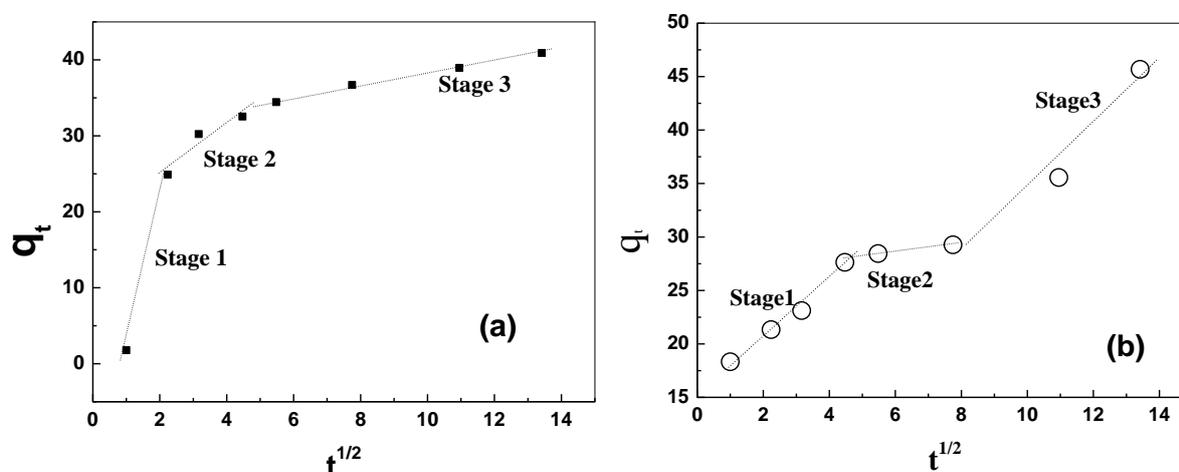


Figure 93 : Application de modèle de Boyd à la sorption des ions Sm(III) par PMS-PAEMFP (a) et PMS-PAEMFP (b)

I.5. Etude de la diffusion des ions Sm(III)

Les résultats obtenus dans l'étude cinétique ont été utilisés pour identifier l'étape déterminante dans le processus d'extraction de samarium (III) par le PMS-PAEMFP et le PMS-PAEMFP. Le transport des ions de samarium (III) à partir de la phase aqueuse à la surface de l'extractant solide passe par plusieurs étapes: la diffusion à travers le film liquide, la diffusion intraparticulaire et la réaction chimique, qui sont données respectivement par les équations (9, 11 et 12). La figure 94 montre le tracé linéaire des trois modèles de diffusion.

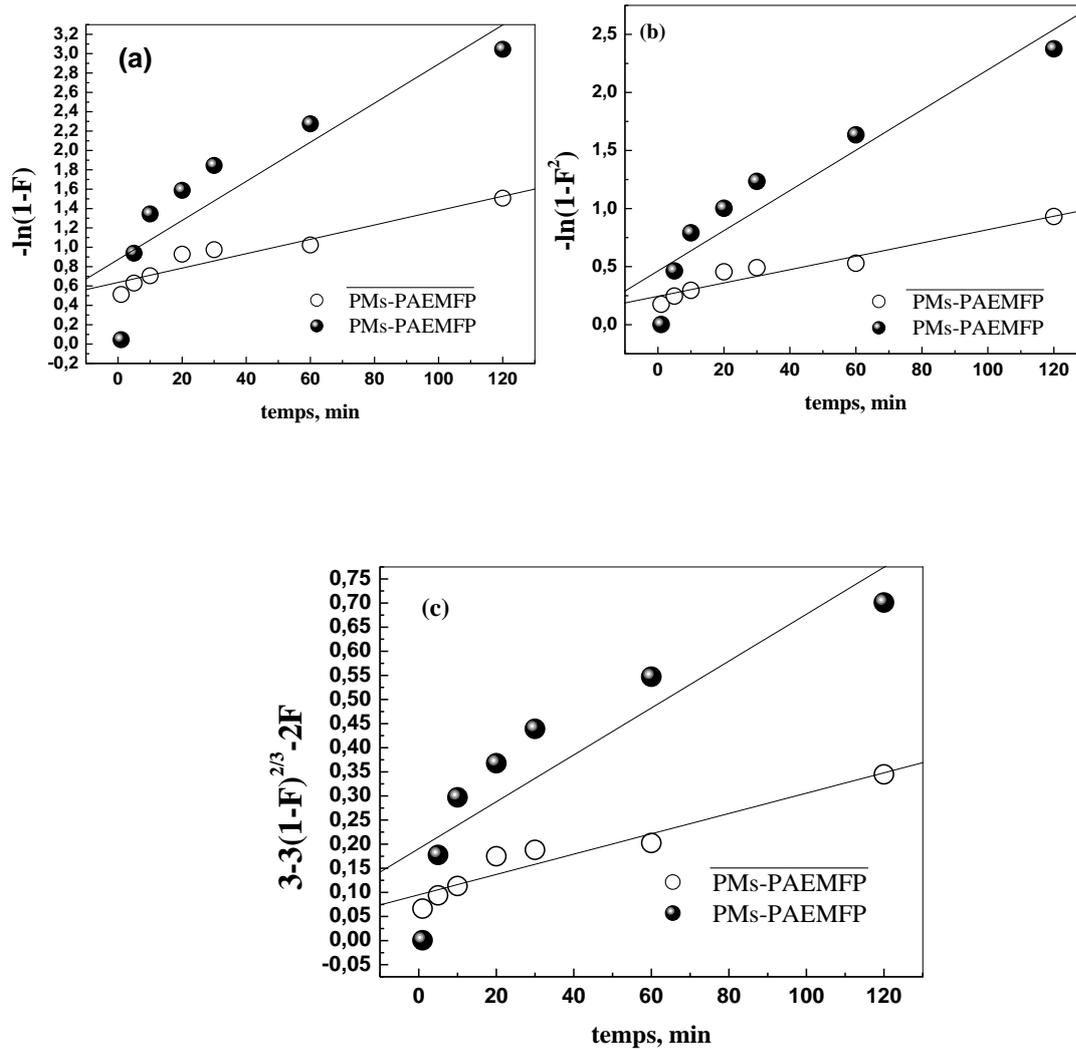


Figure 94 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption de Sm(III) par PMs-PAEMFP et $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$, (a) diffusion à travers le film liquide, (b) la diffusion intra-particule, (c) la réaction chimique.

Les paramètres cinétiques, les coefficients de régression de l'adsorption de Sm(III) sont rapportés dans le tableau 24.

Tableau 24 : Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de samarium.

$[\text{Sm}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$	diffusion à travers le film Eq.9	diffusion intraparticule Eq.11	réaction chimique Eq.12
PMs-PAEMFP	$K = 0,02 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,892$	$K = 0,017 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,942$	$K = 0,004 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,886$
$\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$	$K = 0,007 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,954$	$K = 0,005 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,967$	$K = 0,002 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,962$

Les coefficients de corrélation des trois modèles pour les deux extractants (tableau 24) montrent que la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticule pour PMs-PAEMFP, cependant, l'adsorption peut être expliquée par diffusion intraparticule et réaction chimique pour $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$.

I.6. Effet de la concentration initiale en Sm(III)

L'étude de la capacité de sorption de Sm(III) sur PMs-PAEMFP et $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ est effectuée par la variation de la concentration initiale en samarium (III) sur une masse constante de l'extractant solide (0,0100 g). La sorption des ions Sm(III) est estimée en q_e (mg/g). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 95, la courbe montre que la capacité de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Sm(III).

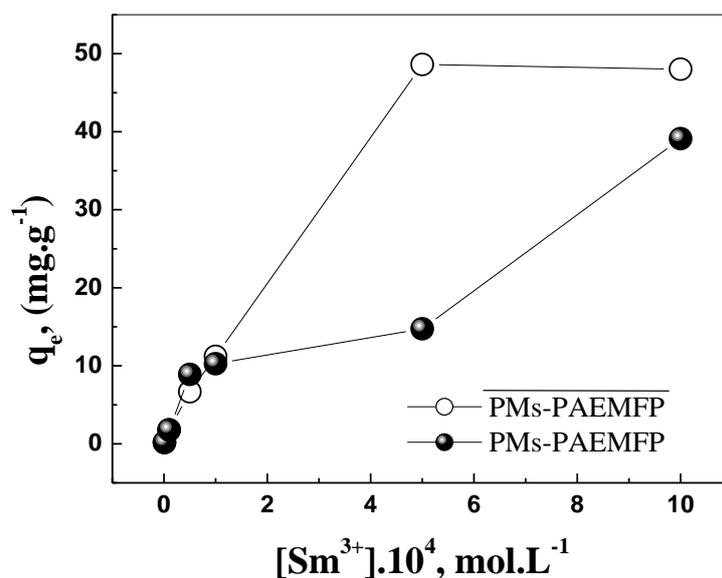


Figure 95 : La capacité de sorption de samarium PMs-PAEMFP et $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ en fonction de $[\text{Sm}^{3+}]$, $m = 0,01$ g, $V = 4$ mL, $\varnothing = 250$ tpm

Cette figure montre que la capacité d'adsorption maximale est de $48,62 \text{ mg.g}^{-1}$ pour $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ à une concentration de 10^{-3} M. La capacité de sorption atteint $39,11 \text{ mg.g}^{-1}$ pour PMs-PAEMFP à la concentration de 10^{-3} M, mais qui n'est pas maximale. Ces valeurs indiquent que $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ et PMs-PAEMFP sont deux extractants efficaces dans le traitement de solutions de samarium diluées. Ces capacités d'absorption que nos extractants sont relativement efficaces par rapport à plusieurs autres extractants cités dans la littérature.

I.7. Effet de la force ionique

L'extraction d'un ion métallique à partir d'une solution réelle est souvent influencée par la présence d'éléments interférents. L'effet de la force ionique de la phase aqueuse sur la sorption de Sm(III) est étudié en utilisant séparément trois sels différents, nitrate de sodium, nitrate d'ammonium et thiosulfate de sodium. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 96 et 97.

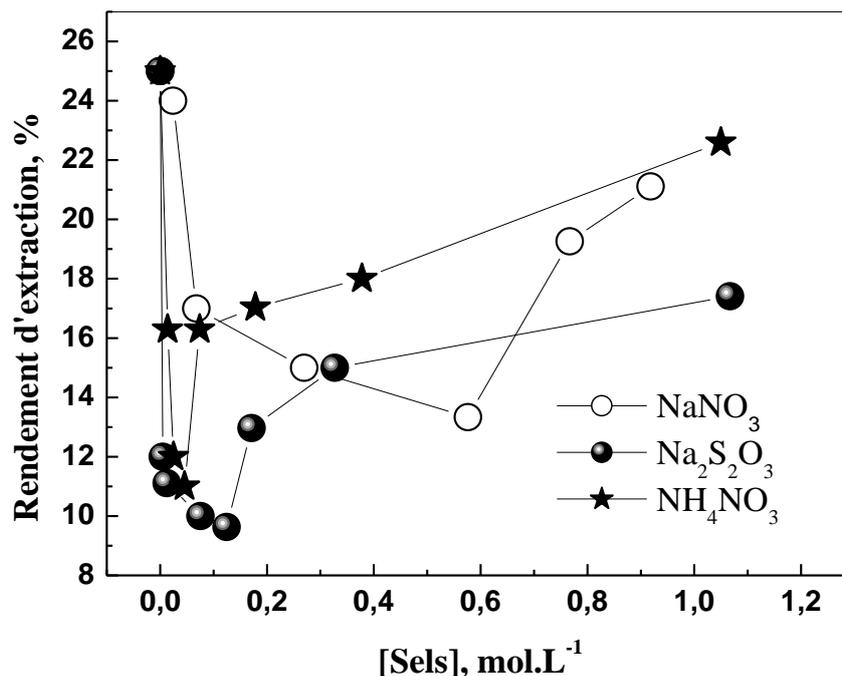


Figure 96 : Effet de la force ionique sur la sorption de Sm(III) par $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$,
 $[\text{Sm(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$

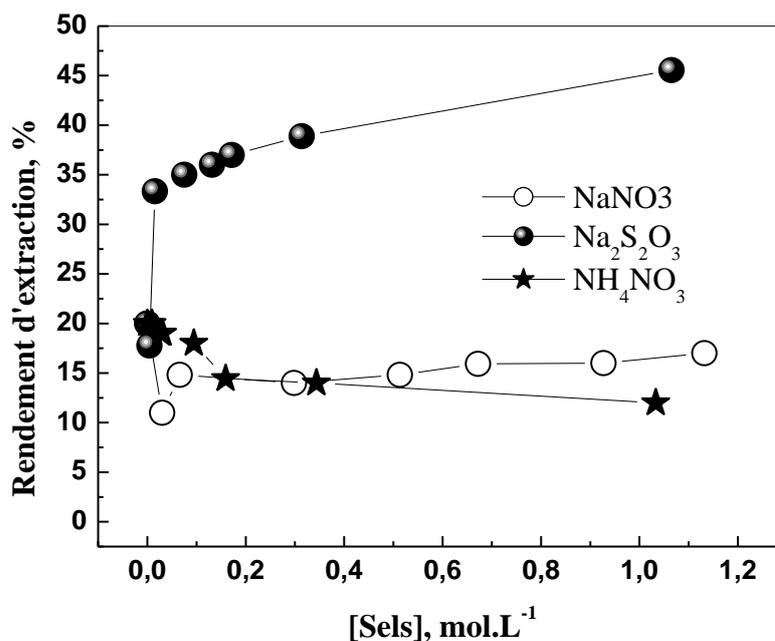


Figure 97 : Effet de la force ionique sur la sorption de Sm(III) par PMs-PAEMFP, $[\text{Sm(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$

Les résultats présentés dans ces figures montrent que le rendement d'extraction de Sm(III) diminue avec l'augmentation de la concentration en NaNO_3 , NH_4NO_3 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Cet effet est attribué à la compétition entre les cations de Na^+ ou NH_4^+ apportés par l'ajout du sel et le Sm(III) lors de l'extraction [22]. Par contre l'ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a un effet positif sur l'augmentation de rendement d'extraction de 20% à 45,55% qui peut être expliqué par l'effet de l'ion commun qui abaisse la solubilité du Sm(III) [44].

I.8. Régénération de $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ et $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$

L'étude de la désorption des ions de Sm(III) retenus sur $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ et $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ est réalisée par les acides suivants HCl , HNO_3 , H_2SO_4 et CH_3COOH comme éluant, à une concentration égale à 0,5 M et suivant le même mode opératoire. Le rendement d'élution de chaque acide est calculé par l'équation (3) puis représenté dans la figure 98. Le diagramme de cette figure montre que le meilleur rendement d'élution est donné par l'acide nitrique (30,72%) pour le $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ et par l'acide acétique dans le cas du $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ (56,86%), en une seule étape.

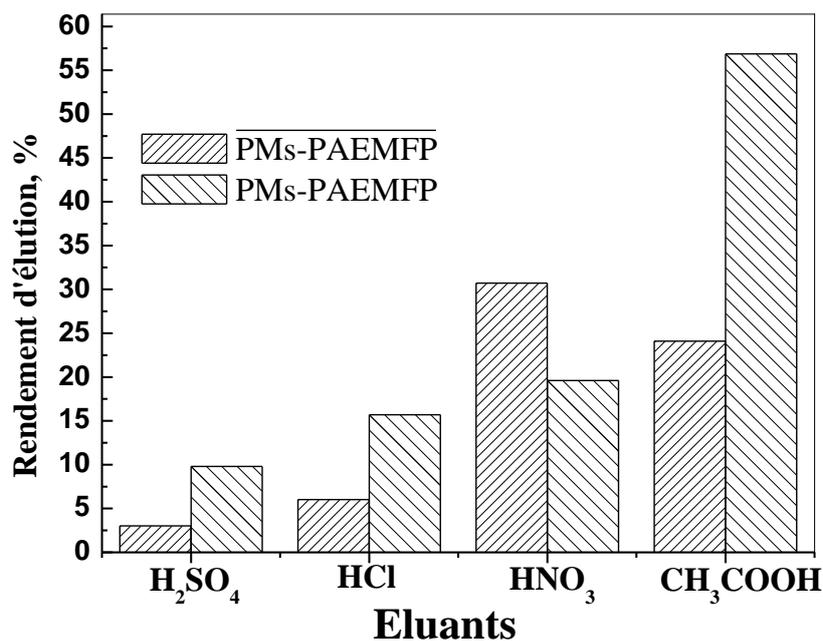


Figure 98 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution

II. Extraction de Samarium par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique

Dans cette partie, l'extraction du Sm (III) est effectuée par trois extractants solides: le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique. Afin d'optimiser les conditions d'extraction, l'étude paramétrique suivante est menée.

II.1. Effet de pH initial de la solution

L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de Sm(III) a été réalisée en variant le pH de la phase aqueuse et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 99.

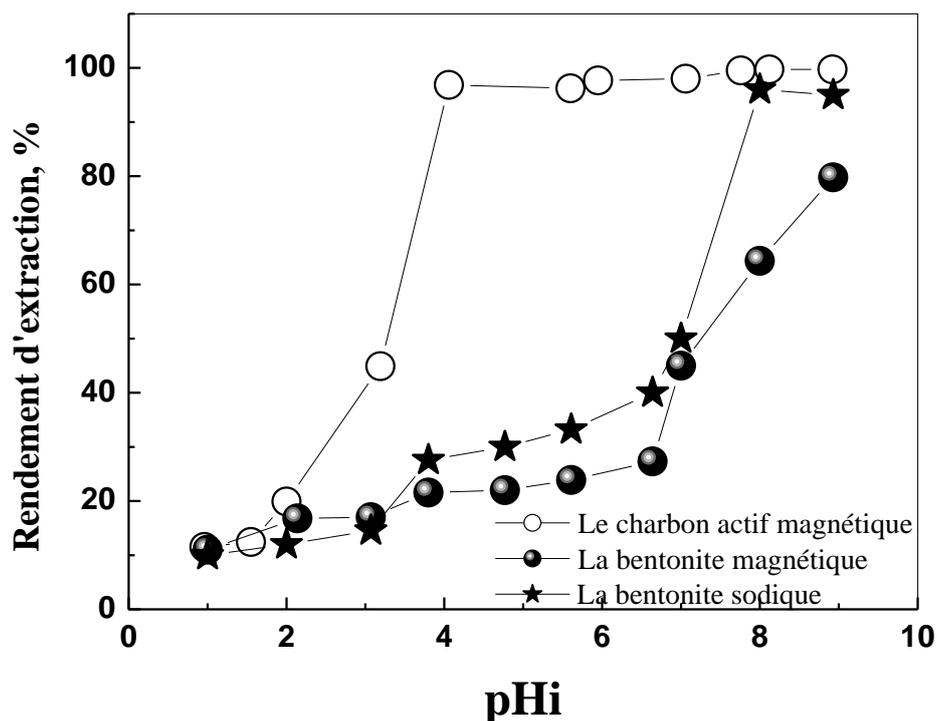


Figure 99 : Rendement d'extraction de samarium par la charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique en fonction de pHi, $[Sm(III)]_0=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

La figure 99 montre que le rendement d'extraction de Sm^{3+} par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique augmente avec l'augmentation de pH, puis il devient constant à un maximum égal à 99% à un pH compris entre 5,9 et 8,9 pour le charbon actif magnétique, et à un maximum égal à 95% à un pH compris entre 8,0 et 8,9 pour la bentonite sodique. Pour la bentonite magnétique le rendement d'extraction atteint son maximum (79,8%) à un pH=8,9. L'extraction dans un milieu acide est difficile, le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu, cette constatation peut être expliquée par le blocage des groupements O-H dû à la présence d'un acide plus fort (HNO_3), rendant impossible un éventuel échange cationique entre les H^+ de l'extractant et le $Sm(III)$ de la phase aqueuse.

II.2. Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'extraction de Sm^{3+} par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique est réalisée jusqu'à 180

minutes. La figure 100 représente le rendement d'extraction de Sm (III) en fonction du temps. D'après les courbes obtenues, on constate que le temps d'équilibre d'extraction de Sm (III) est atteint au bout de 20 minutes pour la bentonite magnétique, 60 minutes pour la bentonite sodique et 90 minutes pour le charbon actif magnétique. On observe une légère diminution du rendement d'extraction après le temps d'équilibre pour la bentonite magnétique, on explique ce résultat par le fait que des complexes formés peuvent être relargués dans la phase aqueuse [45].

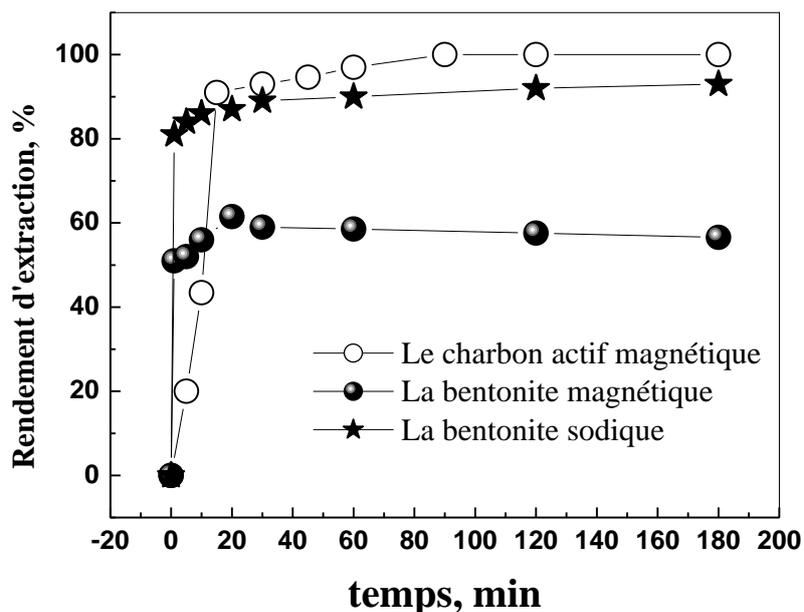


Figure 100 : Rendement d'extraction de samarium par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique en fonction de temps, $[Sm(III)]_0=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m=0,01 \text{ g}$, $V=4 \text{ mL}$, $\emptyset=250 \text{ tpm}$.

II.3. Etude cinétique de sorption des ions Sm(III)

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de la diffusion intra-particule ont été testés afin de déterminer le mécanisme de sorption de samarium par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique. Les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 25, sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites (voir figures 101 et 102).

Tableau 25 : Paramètres cinétiques de sorption de Sm (III) par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique.

	q_e (exp.), mg.g^{-1}	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Le charbon actif magnétique	177,78	R =0,877 $q_e(\text{calc})=101,69 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1=0,054$	R = 0,994 $q_e(\text{calc})= 200 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2=0,0005$
La bentonite magnétique	109,36	R =0,98 $q_e(\text{calc})= 19,27 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1= 0,05$	R =0,999 $q_e(\text{calc})=111,11\text{mg.g}^{-1}$ $K_2=0,0013$
La bentonite sodique	165,34	R =0,98 $q_e(\text{calc.})= 16,58\text{mg.g}^{-1}$ $K_1=0,019$	R =0,999 $q_e(\text{calc})=166,66\text{mg.g}^{-1}$ $K_2=0,006$

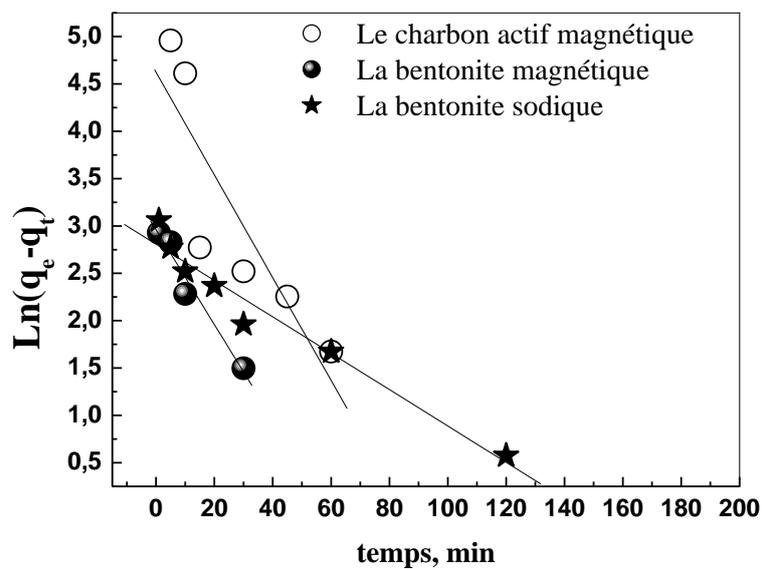


Figure 101 : Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre à la sorption des ions Sm(III) par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique

$[\text{Sm(III)}]_0=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m= 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$.

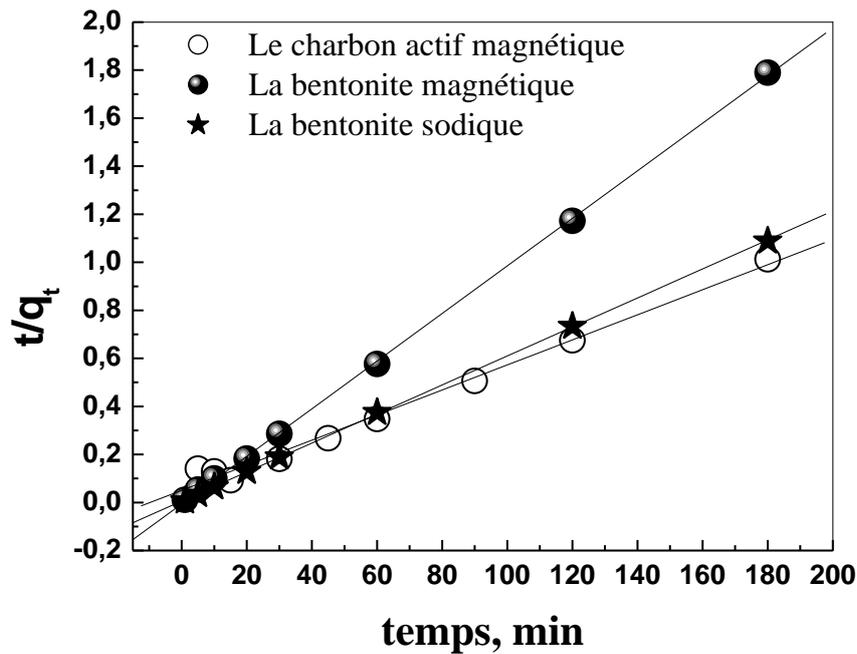


Figure 102 : Modèle cinétique de pseudo-second ordre à la sorption des ions Sm(III) par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique

$$[\text{Sm(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, m = 0,01 \text{ g}, V = 4 \text{ mL}, \emptyset = 250 \text{ tpm.}$$

D'après le tableau 25, et d'après les coefficients de corrélation obtenus à partir des deux modèles, l'extraction de samarium par les trois extractants suit le modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs théoriques (calculées) de la capacité de rétention à l'équilibre sont très proches de celles trouvées expérimentalement pour chaque extractant.

II.4. Application du modèle de Boyd

Le modèle de Boyd est donné par l'équation 8, la figure 103 montre le tracé logarithmique de la relation de Boyd.

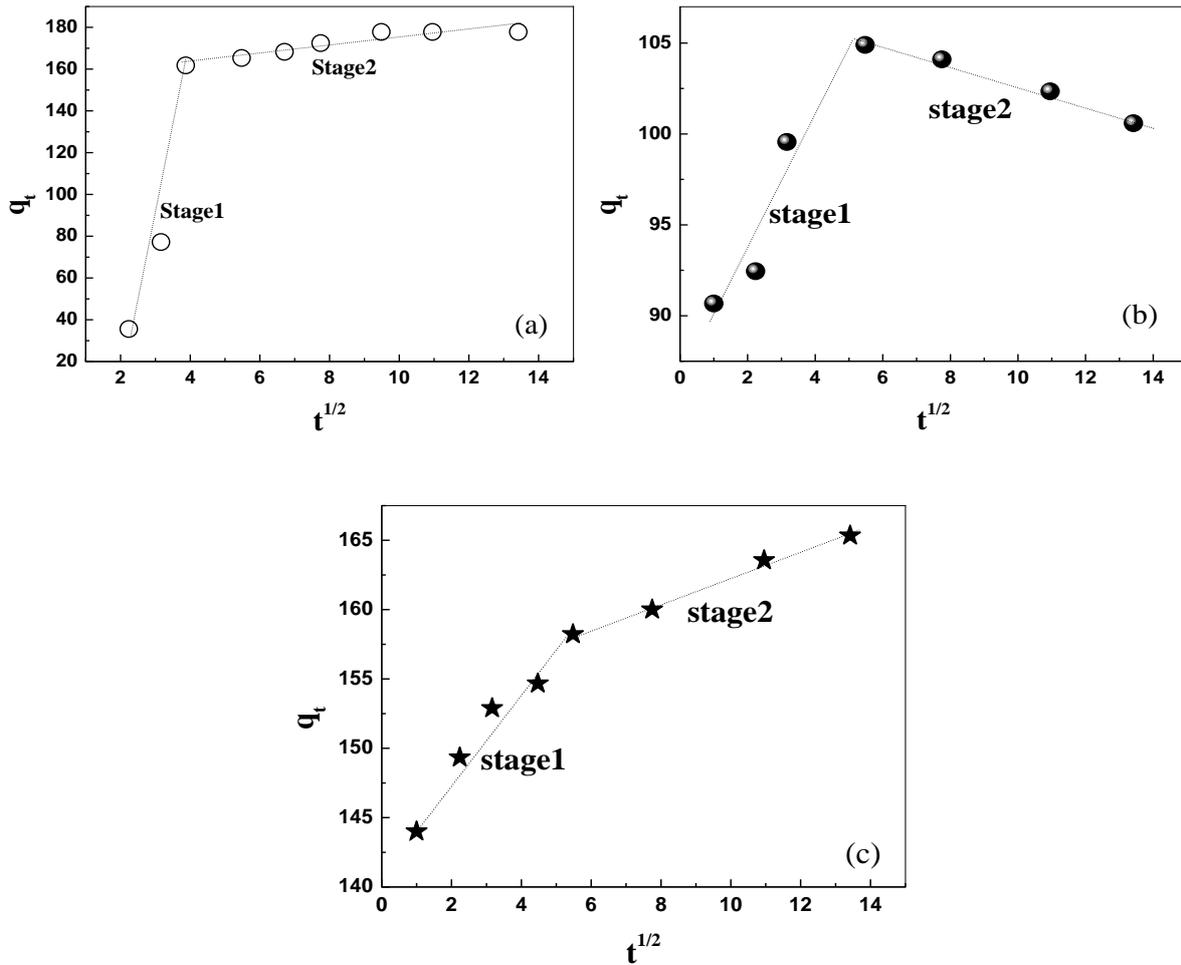


Figure 103 : Application du modèle de Boyd à la sorption des ions Sm(III) par le charbon actif magnétique (a), la bentonite magnétique (b) et la bentonite sodique (c)
 $[\text{Sm(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

D'après cette figure on conclut que la diffusion intra-particulaire est produite en 2 étapes pour les trois extractants, Le premier palier correspond au transfert des ions de Sm(III) à travers le film liquide, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion intraparticule des ions dans les micropores.

II.5. Etude de la diffusion des ions Sm(III)

Trois modèles diffusionnelles ont été déjà décrits: la diffusion externe (équation 9), la diffusion interne (équation 11) et diffusion par réaction chimique (équation 12). Afin d'identifier l'étape déterminante dans la diffusion des ions Sm(III) dans le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique, la figure 104 montre le tracé linéaire des trois modèles de diffusion.

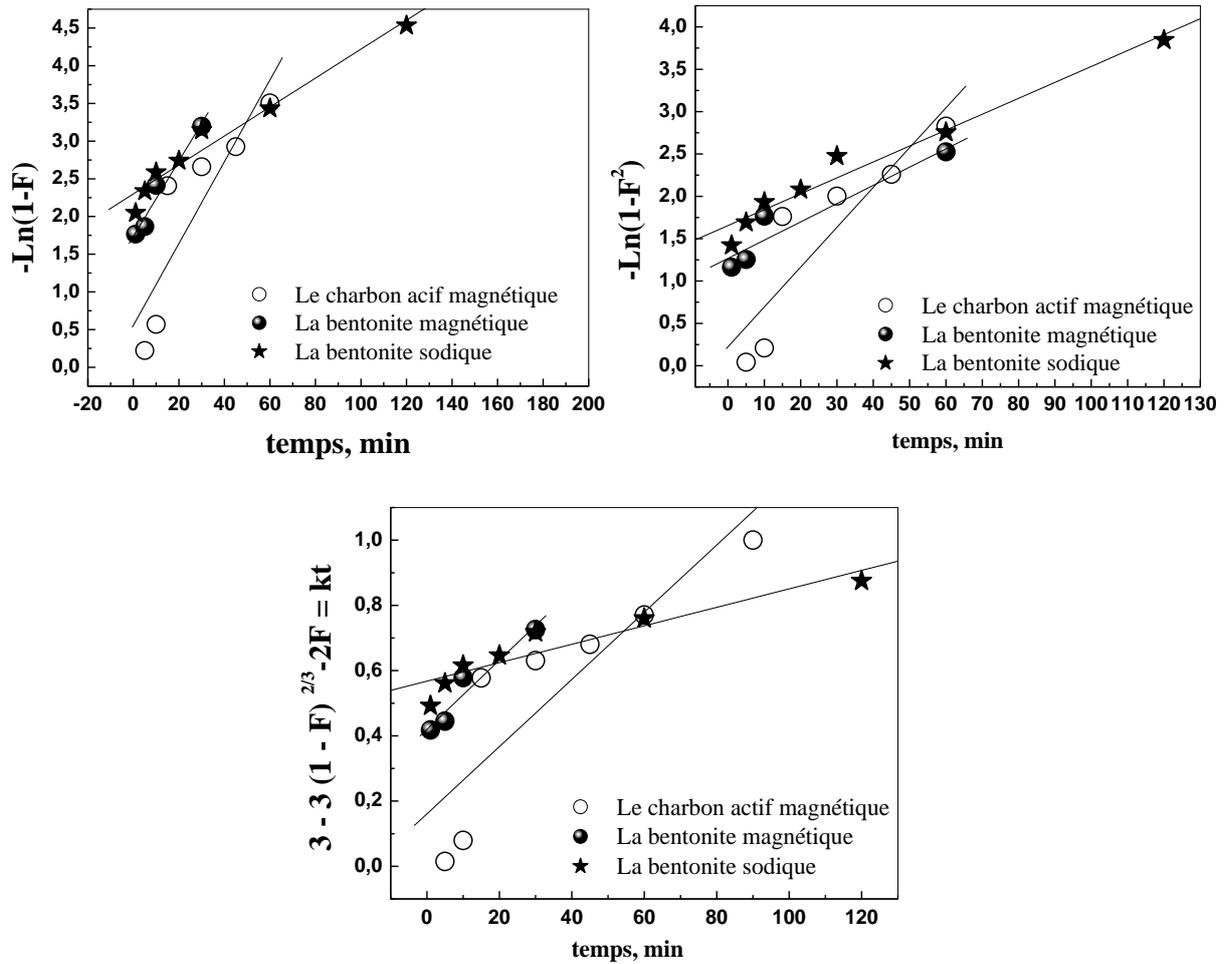


Figure 104 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption de Sm(III) par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique
 $[Sm(III)]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

Les paramètres cinétiques de l'étude diffusionnelle pour l'adsorption de samarium dans les trois extractants solides sont résumés dans le tableau 26.

Tableau 26 : Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de samarium

$[Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$	diffusion à travers le film Eq.9	diffusion intraparticule Eq.11	réaction chimique Eq.12
Le charbon actif magnétique	$K = 0,054 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,877$	$K = 0,047 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,894$	$K = 0,010 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,878$
La bentonite magnétique	$K = 0,05 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,981$	$K = 0,047 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,982$	$K = 0,01 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,967$
La bentonite sodique	$K = 0,019 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,979$	$K = 0,018 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,981$	$K = 0,002 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,930$

Après avoir testé ces trois modèles de diffusion et d'après les coefficients de corrélations des droites obtenus à la figure 104 (tableau 26), on peut conclure que le processus d'adsorption du Sm(III) est contrôlé par les deux modèles de diffusion dans nos conditions de travail pour les trois extractants solides. Par contre, la modélisation selon le processus chimique montre que les résultats expérimentaux s'éloignent du tracé linéaire (tableau 26), ce qui prouve que le régime chimique est rapide et que la cinétique de rétention dépend uniquement de la diffusion des ions Sm(III) de la solution aqueuse vers les sites actifs des extractants [14].

II.6. Effet de la concentration initiale en Sm(III)

L'effet de la concentration initiale en Sm (III) a été étudié en variant les concentrations initiales de Sm (III) de 10^{-6} à 10^{-3} mol.L⁻¹. Tandis que tous les autres paramètres opératoires sont maintenus constants. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 105. Le processus de rétention est très influencé par la concentration initiale en samarium (III). L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la capacité de sorption. D'après la figure 105, nous remarquons que le taux de rétention est important même à faibles concentrations. La quantité retenue de Sm(III) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et atteint des valeurs maximales de 177,78 mg/g pour le charbon actif magnétique, de 109,36 mg/g pour la bentonite magnétique et de 163,56 mg/g pour la bentonite sodique. Ces capacités d'absorption sont relativement supérieures à beaucoup d'autres matériaux extractants rapportés dans la littérature (tableau 27).

Tableau 27 : La comparaison des capacités d'adsorption du samarium par nos extractants avec celles de différents extractants rapportés dans la littérature.

Extractant	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Références
Bentonite modified with N-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine	17,7	[46]
Sargassum biomass	97,5	[47]
Multi walled carbon nanotubes	89,28	[48]
PMS-PAEMFP	39,11	Ce travail
PMS-PAEMFP	48,62	Ce travail
Le charbon actif magnétique	177,7	Ce travail
Bentonite sodique	109,36	Ce travail
Bentonite magnétique	163,56	Ce travail

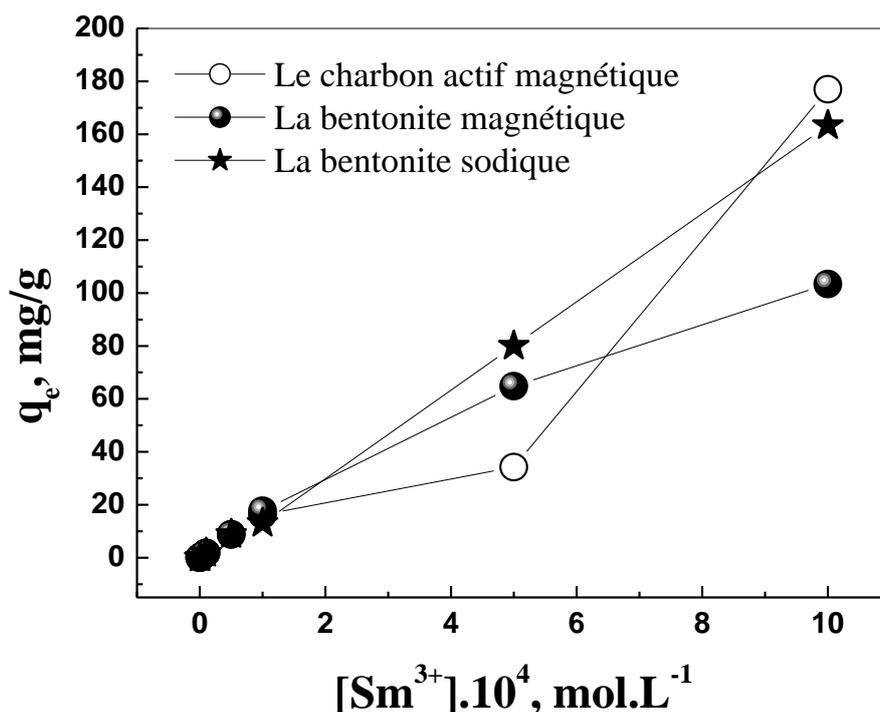


Figure 105 : La capacité de sorption de samarium par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique en fonction de $[Sm^{3+}]$,
 $m = 0,01$ g, $V = 4$ mL, $\emptyset = 250$ tpm.

II.7. Effet de la force ionique

La plupart des métaux dans la nature et dans les décharges sont mélangés avec d'autres composés chimiques et se retrouvent dans de nombreuses formes en fonction de leurs minerais. Cette étude montre l'influence de la force ionique et de la présence de l'anion nitrate sur le rendement d'extraction. L'influence de la force ionique sur l'extraction de Sm(III) par le charbon actif, la bentonite magnétique et la bentonite sodique est suivie par la variation de la concentration des sels (CH_3COONa , $NaNO_3$, NH_4NO_3 et $Na_2S_2O_3$). La figure 106 montre l'influence des sels (CH_3COONa , $NaNO_3$ et $Na_2S_2O_3$) sur le rendement d'extraction de Sm(III) par le charbon actif magnétique. De cette courbe on constate que l'ajout des sels diminue le rendement d'extraction de Sm(III) ; ce résultat est attribué à une compétitivité entre les cations Na^+ et Sm^{3+} lors de l'extraction [22].

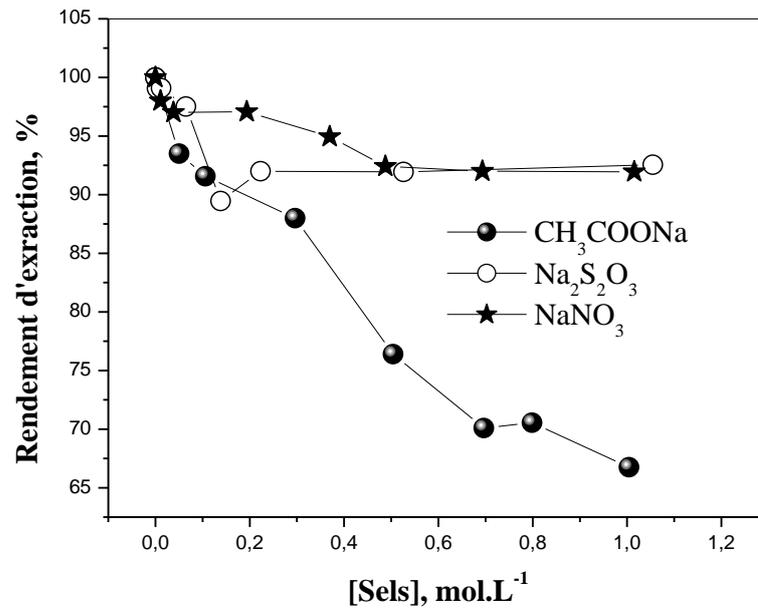


Figure 106 : Effet de la force ionique sur la sorption de Sm(III) par le charbon actif magnétique, $[Sm(III)]_0=10^{-3}$ mol.L⁻¹, m = 0,01 g, V = 4 mL, Ø = 250 tpm.

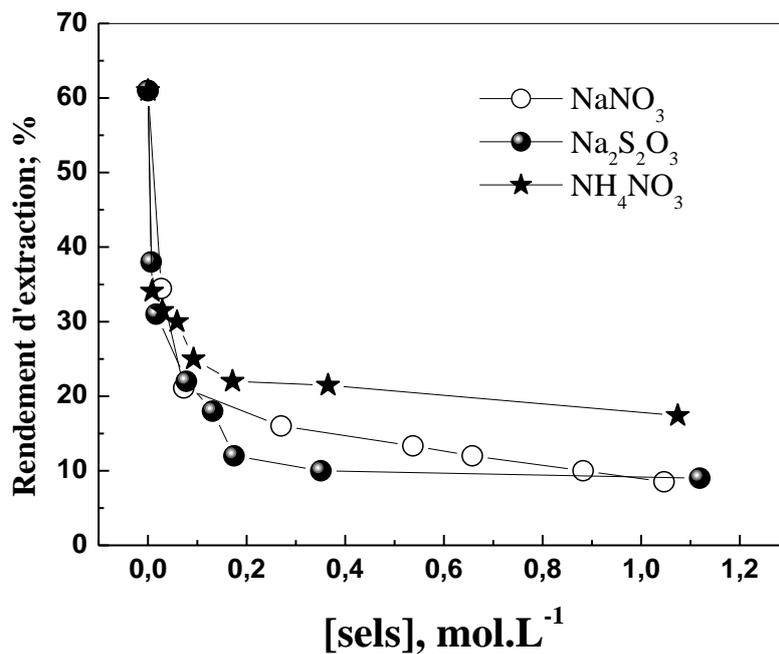


Figure 107 : Effet de la force ionique sur la sorption de Sm(III) par la bentonite magnétique, $[Sm(III)]_0=10^{-3}$ mol.L⁻¹, m = 0,01 g, V = 4 mL, Ø = 250 tpm.

La figure 107 représente le rendement d'extraction de samarium par la bentonite magnétique en fonction de concentration des sels différents. L'addition des sels à différentes concentrations engendre une diminution intensive d'efficacité de la bentonite magnétique. Ce

résultat est expliqué par une compétitivité dans l'extraction entre Sm^{3+} et les cations provenant des sels. Le même résultat est obtenu lors de l'ajout des ces sels dans le cas de la bentonite sodique (figure 108).

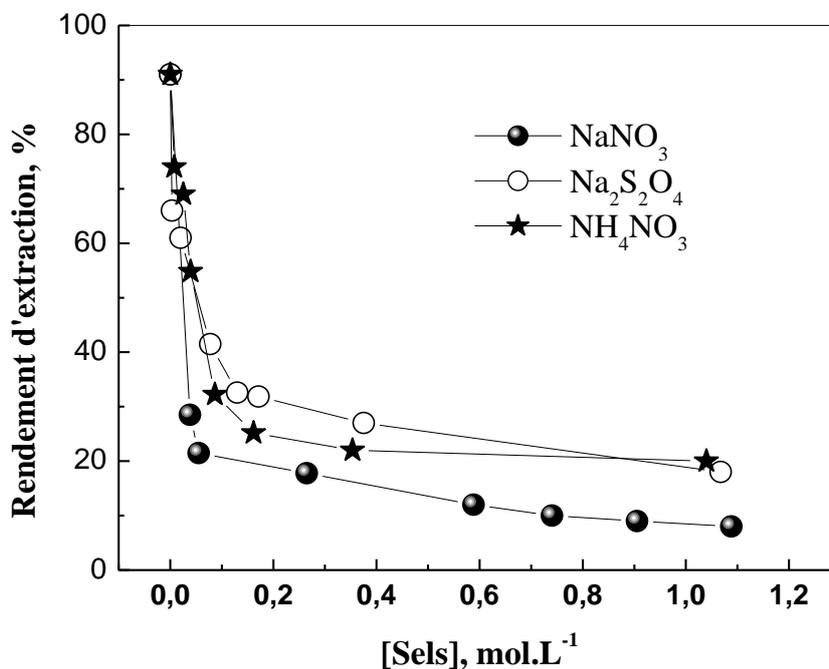


Figure 108 : Effet de la force ionique sur la sorption de Sm(III) par la bentonite sodique, $[\text{Sm(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$.

II.8. Régénération de charbon actif magnétique

Après avoir saturé le charbon actif magnétique en Sm (III), une étude de la possibilité de régénérer cet extractant est effectuée. Pour l'élution de Sm (III), on a choisi de tester les acides suivants : HCl, HNO₃, H₂SO₄ et CH₃COOH, à la même concentration 0,5 M et suivant le même mode opératoire. Le rendement d'élution de chaque acide, calculé par l'équation (3) est représenté dans la figure 109. D'après ce diagramme, on remarque que dans les mêmes conditions opératoires, l'acide acétique est le meilleur éluant avec un pourcentage de récupération de 85% en une seule étape.

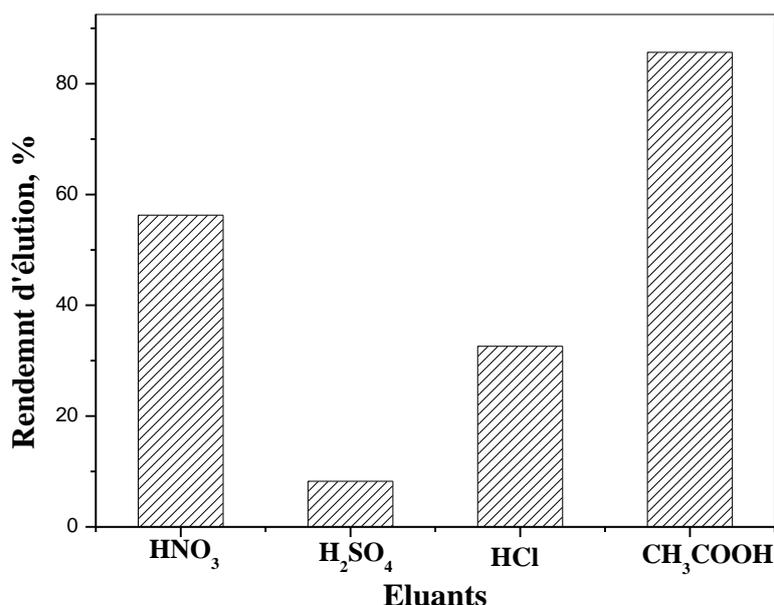


Figure 109 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution
 $m = 0,01$ g, $V = 4$ mL, $\varnothing = 250$ tpm.

D. ETUDE COMPARATIVE D'EXTRACTION DES METAUX PAR LES DIFFERENTS EXTRACTANTS

L'objectif de cette thèse porte sur l'extraction en phase solide des cations métalliques néodyme(III), thorium (IV) et le samarium(III) par les extractant suivants: le PM_5 -PAEMFP, PM_5 -PAEMFP, le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique. Une étude comparative dans l'extraction de chaque métal par les différents extractants est menée dans cette dernière partie de la thèse.

D.1. Etude comparative dans l'extraction liquide-solide de néodyme (III) entre les différents extractants

La comparaison des différents paramètres d'extraction de néodyme (III) par les extractants solides est représentée dans le tableau 28.

Tableau 28 : comparaison entre les extractant lors d'extraction de Nd (III)

	pH	Temps de contact (min)	q_{\max} mg.g ⁻¹	Eluant 0,5 mol.L ⁻¹
Fine particule	7,0	30	25	CH ₃ COOH
Grosse particule	6,0	30	23	CH ₃ COOH
PM_5 -PAEMFP	6,0-8,2	50	66,29	CH ₃ COOH
Charbon actif magnétique	3,1-9,2	100	528	CH ₃ COOH/HNO ₃
Bentonite sodique	9,2	60	503	/

Dans cette étude, l'extraction de néodyme (III) est effectuée par des extractants solides, d'après le tableau 28. On constate que la bentonite sodique et le charbon actif magnétique sont les plus efficaces dans l'extraction de Nd(III). Le charbon actif magnétique peut être le meilleur extractant de Nd³⁺ pour deux raisons: une grande quantité de métal retenue (528 mg.g⁻¹) et un large domaine du pH (3,1 à 9,2). Les fines et grosses particules atteignent le temps d'équilibre rapidement (30 min) avec un q_{max} de 25 et 23 mg.g⁻¹ respectivement. La deuxième méthode de fonctionnalisation des particules magnétique avec le polymère augmente la quantité de métal retenu q_{max} à 66,29 mg.g⁻¹.

D.2. Etude comparative dans l'extraction liquide-solide de thorium (IV) entre les différents extractants

Les résultats obtenus dans cette étude sont résumés dans le tableau 29. D'après ces résultats, on peut conclure que le charbon actif magnétique présente une grande capacité d'extraction (208 mg.g⁻¹) après 2 heures de contact. Pour les autres extractants le q_{max} est moyen, compris entre 27 et 43 mg.g⁻¹ avec un temps de contact moyen. Le charbon actif magnétique donne cette capacité d'extraction grâce à sa grande surface spécifique.

Tableau 29 : comparaison entre les extractant lors d'extraction de Th (IV)

	pH	Temps de contact (min)	q _{max} mg.g ⁻¹	Eluant 0,5 mol.L ⁻¹
PM _S -PAEMFP	3,02	120	43	HNO ₃
PM _S -PAEMFP	3,87	105	27	H ₂ SO ₄
Charbon actif magnétique	3,02	120	208	HNO ₃
Bentonite magnétique	6,2	45	41,24	H ₂ SO ₄
Bentonite sodique	1-9	60	31,34	CH ₃ COOH

D.3. Etude comparative dans l'extraction liquide-solide de samarium (III) entre les différents extractants

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus lors de l'extraction de samarium (III) par les différents extractants. Ces résultats montrent que le charbon actif magnétique et les deux bentonites sont les meilleurs extractants de samarium (III) avec des capacités d'extraction de 177,78 mg.g⁻¹ pour le charbon actif magnétique, de 163,56 mg.g⁻¹ pour la bentonite sodique et de 109,36 mg.g⁻¹ pour la bentonite magnétique. Le charbon actif

magnétique peut être efficace sur un domaine de pH compris entre 5,9 et 8,9. La bentonite magnétique atteint le temps d'équilibre rapidement (20 min) par rapport aux autres extractants. La fonctionnalisation des particules magnétiques par le polymère en suivant la deuxième technique fait augmenter le q_{\max} de 39,11 à 48,62 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; cette augmentation peut être attribuée à la quantité de polymère greffée sur les particules magnétiques.

Tableau 30 : comparaison entre les extractants lors d'extraction de Sm (III)

	pH	Temps de contact (min)	q_{\max} $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Eluant $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
PM _S -PAEMFP	8,02	180	39,11	CH ₃ COOH
PM _S -PAEMFP	6,64	180	48,62	HNO ₃
Charbon actif magnétique	5,9-8,9	90	177,78	CH ₃ COOH
Bentonite magnétique	8,9	20	109,36	/
Bentonite sodique	8,0-8,9	60	163,56	/

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- 1-KELLER.L, These of chemistry, Haute Alsace University, p.198 (2004).
- 2-ROUT.A, KOTLARSKA DEHAEN.W, BINNEMANS.J, K Liquid–liquid extraction of neodymium(III) by dialkylphosphate ionic liquids from acidic medium: the importance of the ionic liquid cation. *Phys Chem* 15: 16533–16541 (2013).
- 3-NAYAK.D, LAHIRI.S, DAS.N.R, Synergistic extraction of neodymium and carrier-free promethium by the mixture of HDEHP and PC88A. *J Radioanal Nucl Chem* 240(2):555–560 (1999).
- 4-SANCHEZ.J.M, HIDALGO.M, SALVADO.V, VALIENTE.M, Extraction of neodymium (III) at trace level with di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid in hexane. *Solv Extr Ion Exch* 17 (3): 455–574 (1999).
- 5-EL-KOT.A.M, Solvent extraction of neodymium, europium and thulium by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *J Radioanal Nucl Chem* 170 (I): 207–214 (1993).
- 6- KAO.H, YEN.P, JUANG.R, Solvent extraction of La(III) and Nd(III) from nitrate solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *Chem Eng J* 119: 167–174 (2006).
- 7-ABDERRAHIM.O, FERRAH.N, DIDI.M.A, VILLEMIN.D, A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin. *J Radioanal Nucl Chem* 290: 267–275 (2011).
- 8- FERRAH.N, ABDERRAHIM.O, DIDI.M.A, VILLEMIN.D, Sorption efficiency of a new sorbent towards uranyl: phosphonic acid grafted Merrifield resin. *J Radioanal Nucl Chem* 289: 721–730 (2011).
- 9- DIDI.M.A, MOREAU.B, VILLEMIN.D, ABDERRAHIM.O, A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid. *Solv Extr Ion Exch* 24: 943–955 (2006).
- 10-ABDERRAHIM.O, FERRAH.N, DIDI.M.A, VILLEMIN D, Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Desalination* 269: 17–24(2011).
- 11-ABDERRAHIM.O, DIDI.M.A, VILLEMIN.D, Polyethyleneimine methylenephosphonic acid for the solid-phase sorption of lead(II). *Anal Lett* 42: 1233–1244 (2009).
- 12-SAYGIDEGER.S, GULNAZ.O, ISTIFLIE.S, YUCELN, Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: effect of physicochemical environment. *J Hazard Mater* 126: 96–104 (2005).
- 13- IDRIS.A, ISMAIL.N, HASSAN.N, MISRAN.E, NGOMSIK.A, Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution. *J Ind Eng Chem* 18: 1582–1589 (2012).
- 14-FERRAH.N, thèse de doctorat, Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), Université de Tlemcen, (2013).
- 15-R. S. Juang; *Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A)*, 23(3), , p. 353, (1999).

Références bibliographiques

- 16-BOYD.G.E, ADAMSON.A.W, JRMYERS.L.S, The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 69 2836-2848 (1947).
- 17-HAERIFAR.M, AZIZIAN.S, Mixed Surface Reaction and Diffusion-Controlled Kinetic Model for Adsorption at the Solid/Solution Interface, *J. Phys. Chem. C*, 117 8310-8317 (2013).
- 18-BARKAKATI.P, BEGUM.A, DAS.M.L, Adsorptive separation of Ginsenoside from aqueous solution by polymeric resins: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 161 34– 45 (2010).
- 19- Nacer Ferrah, Omar Abderrahim, Mohamed Amine Didi, Didier Villemin, Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid, *Desalination* 269 17–24 (2011).
- 20 -Kul.AR, Koyuncu.H ; Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study; *Journal of Hazardous Materials* 179 332–339 (2010).
- 21- Kassim.M.J , Pizzi.A.; Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II), *Industrial Crops and Products* 30 152–161 (2009).
- 22- Sella.C, Bauer.D, *Solvent Extraction and IonExchange* 6(5), p. 819, (1988).
- 23- BOURAS.O, thèse de doctorat, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Université de Limoges, (2003).
- 24- LACOURLY.G, *Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser*, Université Oxford.
- 25- JAMMET.H.P, *La pollution radioactive de l'atmosphère*, Département de la protection sanitaire, commissariat à l'énergie atomique Paris (France).
- 26-MAKHOUKHI.B, DJAB.M, DIDI.M.A, Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 1384–1392 (2015).
- 27-BENAISSA.E, ABDERRAHIM.O, DIDI.M.A, Comparative study on lanthanum(III) sorption onto Lewatit TP 207 and Lewatit TP 260, *J Radioanal Nucl Chem* 299 439–446 (2014).
- 28-YANG.S.K, TAN.N, YAN.X.M, CHEN.F, LONG.W, LIN.Y.C, Thorium(IV) removal from aqueous medium by citric acid treated mangrove endophytic fungus *Fusarium* sp. #ZZF51, *Marine Pollution Bulletin* 74 213–219 (2013).
- 29-Kütahyalı, C., Eral, M., *J. Nucl. Mater.*, 396, 251-256, (2010).
- 30- Kilincarslan Kaygun, A., Akyil, S., *J. Hazard. Mater.*, 147, (2007).

Références bibliographiques

- 31-Ferrah, N., Abderrahim, O., Didi, M. A., Villemin, D., *Desalination*, 269, 17-24 (2011).
- 32-Dev, K., Pathak, R., Rao, G., *Talanta*, 48, 579-584 (1999).
- 33-Raju, Ch. S. K., Subramanian, M. S., *J. Hazard. Mater.*, 145, 315-322 (2007).
- 34-Zhao, D. L., Feng, S. J., Chen, C. L., Chen, S. H., Xu, D., Wang, X. K., *Appl. Clay Sci.*, 41, 17-23, (2008).
- 35-Seyhan, S., Merdivan, M., Demirel, N., *J. Hazard. Mater.*, 152, 79-84. 44, (2008).
- 36- Talip, Z., Eral, M., Hicsonmez, U., *J. Environ. Radioactivity*, 100, 139-143, (2009).
- 37-Guerraa, D., Viana, R., Airoidi, C., *J. Hazard. Mater.*, 168, 1504-1511, (2009).
- 38-Chen, L., Gao, X., *Appl. Radiat. Isotopes*, 67, 1-6, (2009).
- 39-Sheng, G., Hu, J., Wang, X., *Appl. Radiat. Isotopes*, 66, 1313-1320, (2008).
- 40-Yusan, S., Gok, C., Erenturk, S., Aytas, S., *Appl. Clay Sci.*, 67-68, 106-116, (2012).
- 41-ABDERRAHIM.O, DIDI.M.A., VILLEMIN.D, A new sorbent for uranium extraction: Polyethylenimine phenylphosphonamidic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 279 (1) 237-244, (2009).
- 42-VILAR.V.J.P, BOTELHO, BOAVENTURA.C.M.S, Inf, R.A.R., luence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by gelidium and agar extraction algal waste, *Process Biochemistry* 40 3267-3275, (2005).
- 43-DIDI.M.A, VILLEMIN.D, ABDERRAHIM.O, AZZOUZ.A, Liquid-liquid extraction of thorium (IV) by fatty acids: a comparative study. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 299 1191-1198, (2014).
- 44-ABDERRAHIM.O, DIDI.M.A, VILLEMIN.D, Polyethyleneimine Methylenephosphonic Acid for the Solid-Phase Sorption of Lead(II). *Anal. Lett.* 42 1233-1244, (2009).
- 45- ABDERRAHIM.O, thèse de doctorat, Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthyléniméthylène phosphonique, Université de Tlemcen, (2006).
- 46- Li.D, Chang.X, Hu.Z, Wang.Q, Li.R et Chai.X, *Talanta*, 83, 1742 (2011).
- 47- Oliveira.R. C, Houannin.C, Guibal.E et Garcia.O *Journal.*, *Process Biochem.*, 46, 736 (2011).
- 48- Fattaneh.N, Alireza.T, Meisam.T, et Koochaki Mohammad.S, Adsorption ability of oxidized multiwalled carbon nanotubes towards aqueous Ce(III) and Sm(III), *J. Chem. Eng.*,30(2), 448-455 (2013).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail effectué dans cette thèse a pour but de contribuer à l'étude de l'extraction en phase solide des ions Nd(III), Th(IV) et Sm (III) à partir des solutions nitrées, par des extractants solides et magnétiques. Après avoir présenté quelques généralités sur l'extraction en phase solide (extraction liquide-solide); un aperçu a été donné sur les métaux utilisés dans cette thèse, les extractants magnétiques et organophosphorés, et leurs utilisations dans l'extraction en phase solide. Le choix de la méthode spectrophotométrique UV-visible pour la quantification des cations est une technique sensible, précise et reproductible.

Afin d'optimiser les conditions de sorption des métaux (néodyme, thorium et samarium) par les extractants solides (le charbon actif magnétique, $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$, $\text{PM}_5\text{-PAEMFP}$, la bentonite sodique et la bentonite magnétique), des études paramétriques ont été menées dans cette thèse, tels que l'effet du pH initial de la phase aqueuse, l'effet de la concentration initiale du métal et l'effet de la force ionique.

La première partie a été consacrée à l'extraction liquide-solide de Nd(III) :

1. Extraction de néodyme par le $\text{PM}_5\text{-PAEMFP}$ en deux tailles différentes, les deux extractants atteignent l'équilibre au même temps (30 minutes). La capacité maximale de rétention de néodyme a été déterminée pour chaque taille : 25 mg.g^{-1} pour les grosses particules et 23 mg.g^{-1} pour les fines particules. La régénération de ces extractants est réalisée par l'acide acétique à une concentration de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.
2. Extraction de néodyme par $\overline{\text{PM}_5\text{-PAEMFP}}$: L'étude cinétique montre que le rendement d'extraction augmente rapidement avec le temps, l'équilibre est atteint à environ 50 min, l'étude de pH initial de la solution aqueuse montre que la meilleure sorption est observée à un pH compris entre 5,0 et 8,2. La quantité retenue de Nd(III) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et atteint des valeurs maximales de $66,29 \text{ mg/g}$. Les données expérimentales sont en accord avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le modèle de Langmuir décrit bien l'isotherme d'adsorption des ions de Nd(III).
3. Extraction de néodyme par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique : la cinétique de sorption des ions de Nd(III) en milieu nitré montre que le processus d'extraction atteint l'équilibre à 100 minutes pour le charbon actif magnétique et 60 minutes pour la bentonite sodique. L'étude de pH initial du milieu montre que le

rendement d'extraction augmente avec la diminution de l'acidité du milieu, la meilleure rétention des ions Nd(III) est obtenue dans l'intervalle de pH allant de 3,1 à 9,2 pour le charbon actif magnétique et à pH=9,2 pour la bentonite sodique. La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de [Nd (III)], la capacité de sorption atteint 528 mg.g⁻¹ pour le charbon actif magnétique et 503 mg.g⁻¹ pour la bentonite sodique à une concentration de 10⁻² M. Les paramètres d'adsorption calculés montrent que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption de Nd(III) sur le charbon actif magnétique et la bentonite sodique. L'extraction de néodyme par le charbon actif magnétique et la bentonite sodique suit le modèle de pseudo-second-ordre d'après les coefficients de corrélation obtenus.

La deuxième partie a été consacrée à l'extraction liquide - solide du thorium.

- 1- Extraction de thorium par PM_S-PAEMFP, $\overline{\text{PM}_S\text{-PAEMFP}}$, charbon actif magnétique : L'étude cinétique montre qu'un temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption est de 120 minutes pour le charbon actif magnétique et PM_S-PAEMFP, est de 105 minutes pour le $\overline{\text{PM}_S\text{-PAEMFP}}$. L'étude de pH montre que le rendement d'extraction augmente rapidement avec l'augmentation de pH initial. Il atteint une valeur maximale à un pH=3,02 pour le charbon actif magnétique, à un pH=3,87 pour le $\overline{\text{PMS-PAEMFP}}$ et à un pH=3,02 pour PM_S-PAEMFP. La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Th(IV) pour les trois extractants. Le processus d'extraction est contrôlé par le modèle cinétique du Pseudo-premier ordre pour le charbon actif magnétique et par le Pseudo-seconde ordre pour le PM_S-PAEMFP et le $\overline{\text{PM}_S\text{-PAEMFP}}$. L'acide sulfurique donne le meilleur rendement d'élution (100%) pour le $\overline{\text{PM}_S\text{-PAEMFP}}$. Pour le PM_S-PAEMFP et le charbon actif magnétique, les quatre acides donnent un bon rendement d'élution.
- 2- Pour l'extraction de thorium par la bentonite sodique et la bentonite magnétique, les résultats montrent que la capacité de sorption des ions augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal où la capacité d'adsorption maximale est de 41,24 mg.g⁻¹ pour la bentonite sodique est 31,34 mg.g⁻¹ pour la bentonite magnétique. Ces capacités d'adsorption sont atteintes après 45 minutes d'agitation pour la bentonite magnétique et 60 minutes pour la bentonite sodique. A pH=6,2, un grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale de sorption pour la bentonite magnétique. La variation de pH initial n'a pas d'influence sur le rendement d'extraction par la bentonite sodique. Les coefficients de corrélation

(R) indiquent que le modèle de pseudo-second ordre peut être appliqué pour définir la cinétique d'adsorption pour les deux types de bentonites. Une adsorption monocouche est suggérée pour l'extraction des ions de thorium par la bentonite magnétique et sodique, les valeurs maximales d'adsorption théoriques sont conformes aux valeurs obtenues expérimentalement. L'éluion de la bentonite magnétique est donnée par l'acide sulfurique et par l'acide acétique pour la bentonite sodique.

La troisième partie a été consacrée à l'extraction liquide - solide du samarium

- 1- Extraction de thorium par PM_S -PAEMFP, $\overline{PM_S}$ -PAEMFP : l'étude de l'effet du temps de contact des deux phases aqueuse et solide, sur le rendement d'extraction du Sm (III), a montré que la cinétique d'extraction du samarium (III) est de 180 minutes pour les deux extractants magnétiques. Les rendements d'extractions maximaux sont obtenus à un pH initial de la solution 8,02 pour PM_S -PAEMFP et à un $pH_i = 6,64$ pour $\overline{PM_S}$ -PAEMFP. La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Sm (III) pour les deux extractants magnétiques, où la capacité d'adsorption atteint les valeurs $39,11 \text{ mg.g}^{-1}$ et $48,62 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le $\overline{PM_S}$ -PAEMFP et PM_S -PAEMFP respectivement, à une concentration de 10^{-3} M . Les coefficients de corrélation (R) indiquent que le modèle de pseudo-second ordre peut être appliqué pour définir la cinétique d'adsorption pour les deux extractants magnétiques. Le meilleur rendement d'éluion est obtenu par l'acide acétique pour $\overline{PM_S}$ -PAEMFP et par l'acide nitrique pour PM_S -PAEMFP.
- 2- Extraction de samarium par le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique : l'étude cinétique d'extraction de samarium d'une solution nitrée à la concentration initiale $[Sm(III)] = 10^{-3} \text{ M}$, a montré que l'équilibre d'extraction a été atteint après 20 minutes pour la bentonite magnétique, 60 minutes pour la bentonite sodique et 90 pour le charbon actif magnétique. Le meilleur rendement d'extraction du Sm^{3+} a été obtenu à un pH compris entre 5,9 et 8,9 pour le charbon actif magnétique, à un $pH = 8,9$ pour la bentonite magnétique et un pH entre 8,0-8,9 pour la bentonite sodique. L'étude cinétique montre que l'extraction de samarium par les trois extractants suit le modèle de pseudo-second ordre. A une concentration de $10^{-3} \text{ mg.g}^{-1} \text{ M}$ en samarium, la capacité d'adsorption atteint les valeurs $177,78 \text{ mg.g}^{-1}$, $109,36 \text{ mg.g}^{-1}$ et $163,56 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le charbon

actif magnétique, la bentonite magnétique et la bentonite sodique respectivement ; ces grandes valeurs de capacité d'extraction mettent ces extractants parmi les meilleurs matériaux d'extraction rapportés dans la littérature. L'acide acétique est le meilleur éluant pour la désorption de samarium après saturation de charbon actif magnétique afin de le réutiliser dans d'autres applications.

Comme perspective, et d'après les résultats obtenus dans chaque étude, les extractants magnétiques utilisés dans cette thèse peuvent être des matériaux prometteurs pour l'adsorption, l'immobilisation et la préconcentration des éléments de terres rares, des métaux radioactifs et des métaux lourds à grand volume de solutions.

Annexes

Annexes

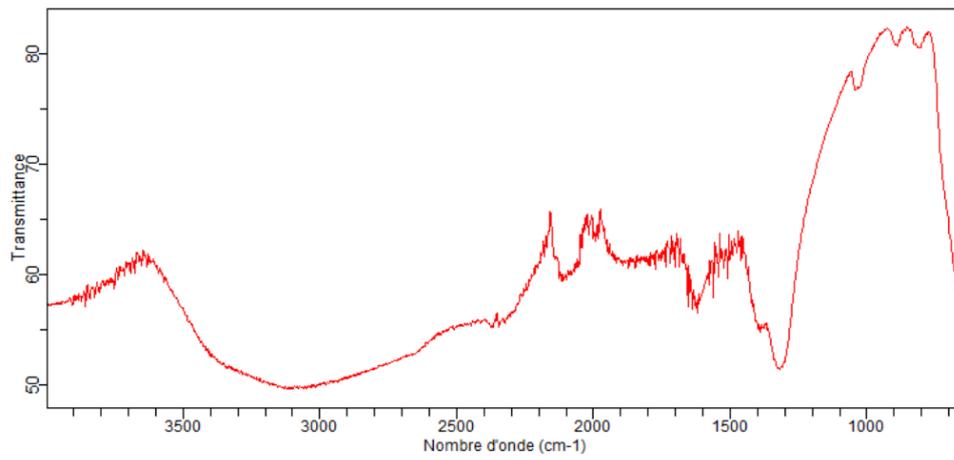


Figure 1 : Spectre IRTF pour ferrofluide

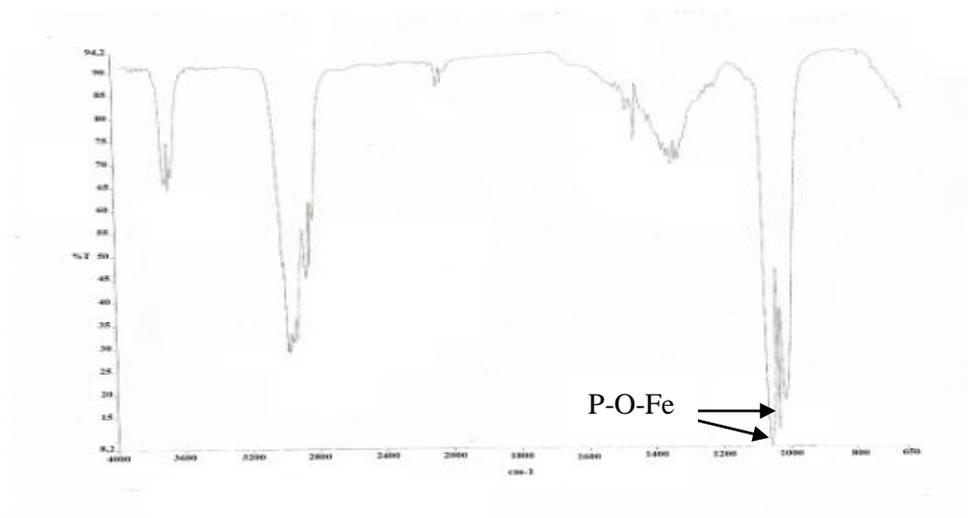


Figure 2 : Spectre IRTF pour PMs-PAEMFP

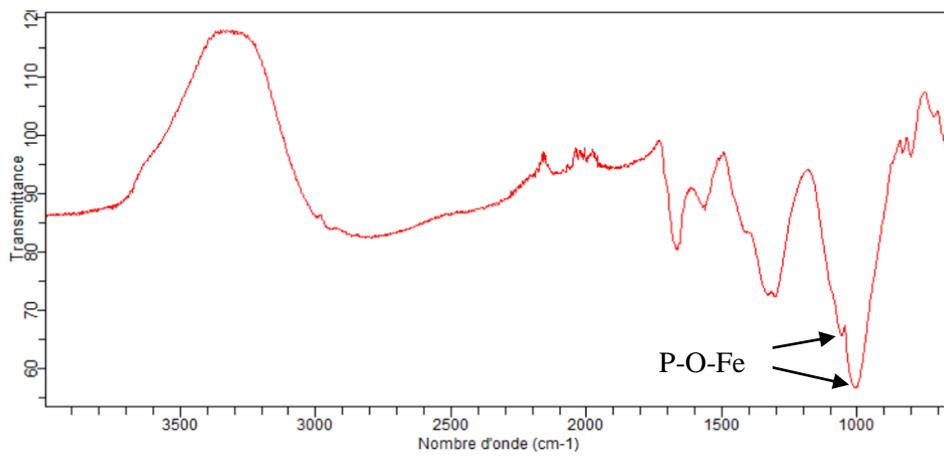


Figure3 : Spectre IRTF pour PMs-PAEMFP

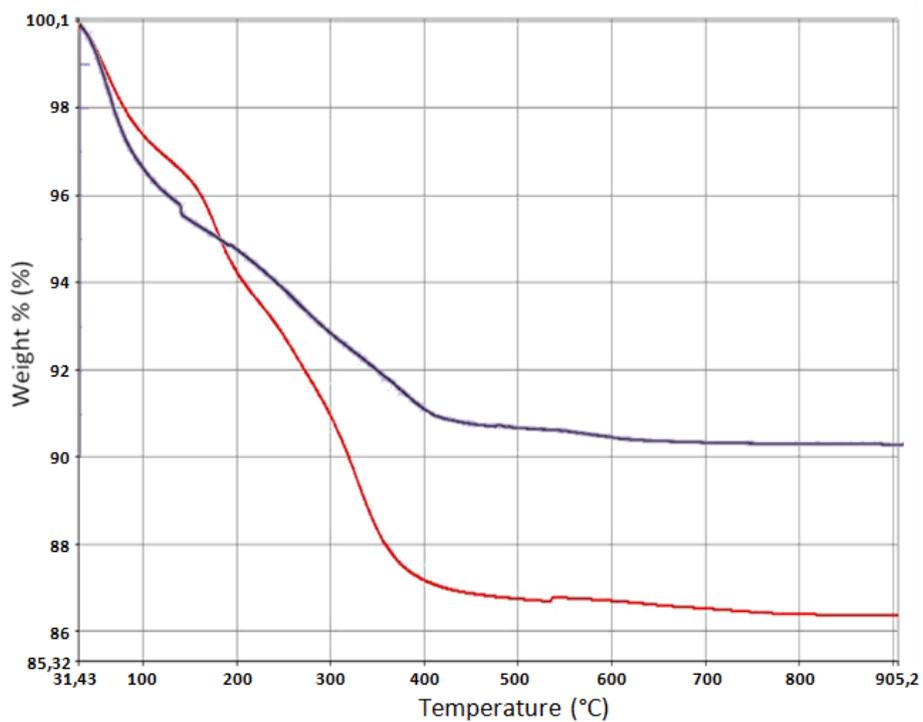


Figure 4: spectre ATG des nanoparticules magnétiques: (→) avant greffage, (→) après greffage.

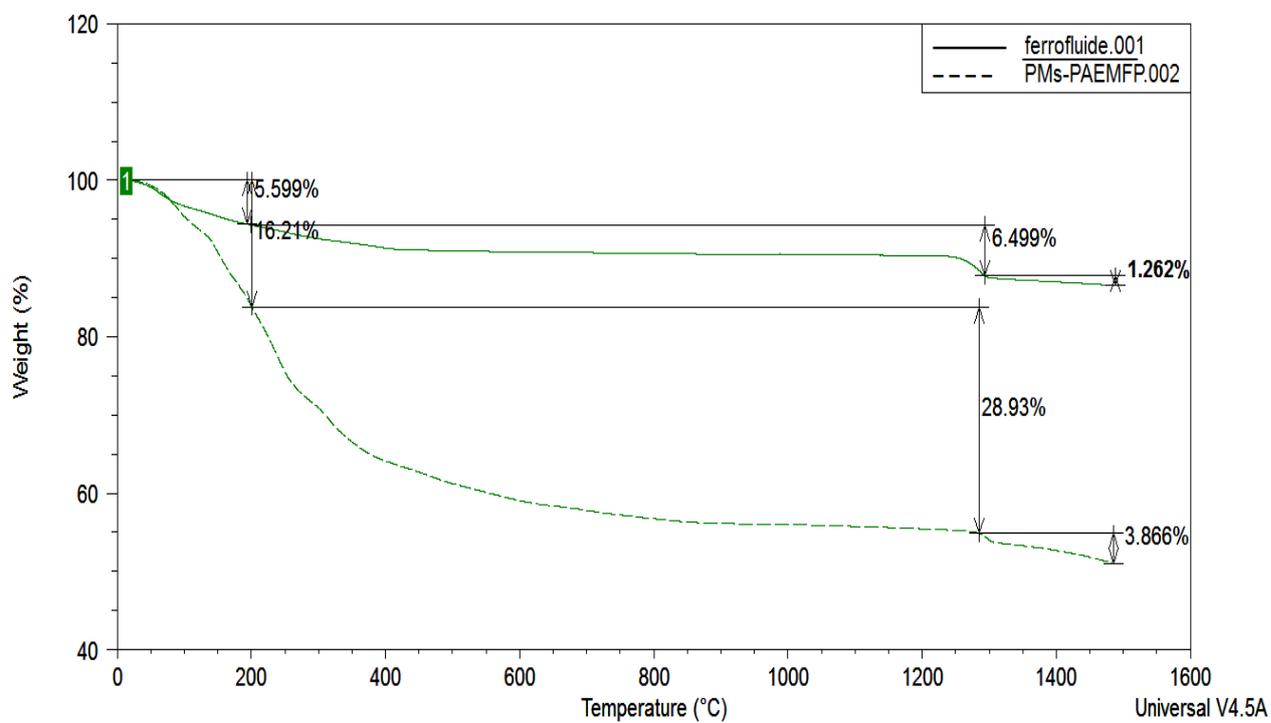


Figure 5: spectre ATG de ferrofluide et PMs-PAEMFP

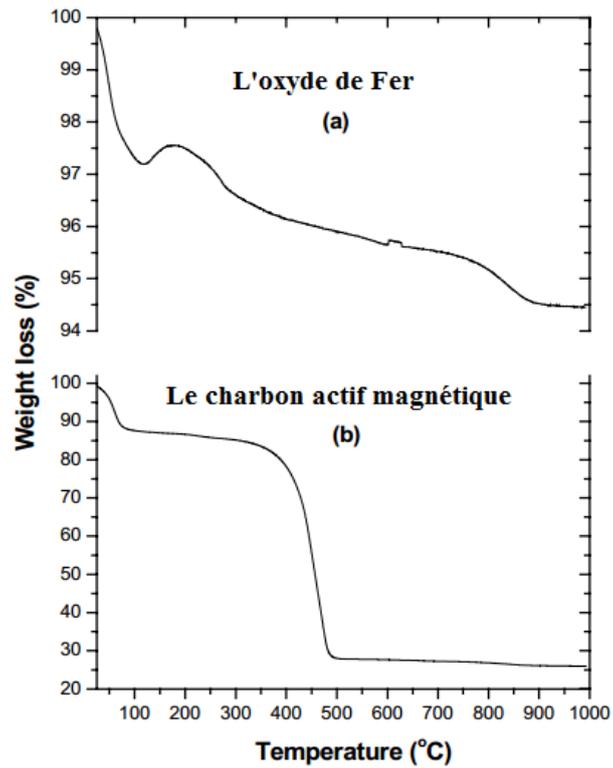


Figure 6: spectre ATG d'oxyde de fer et de charbon actif magnétique

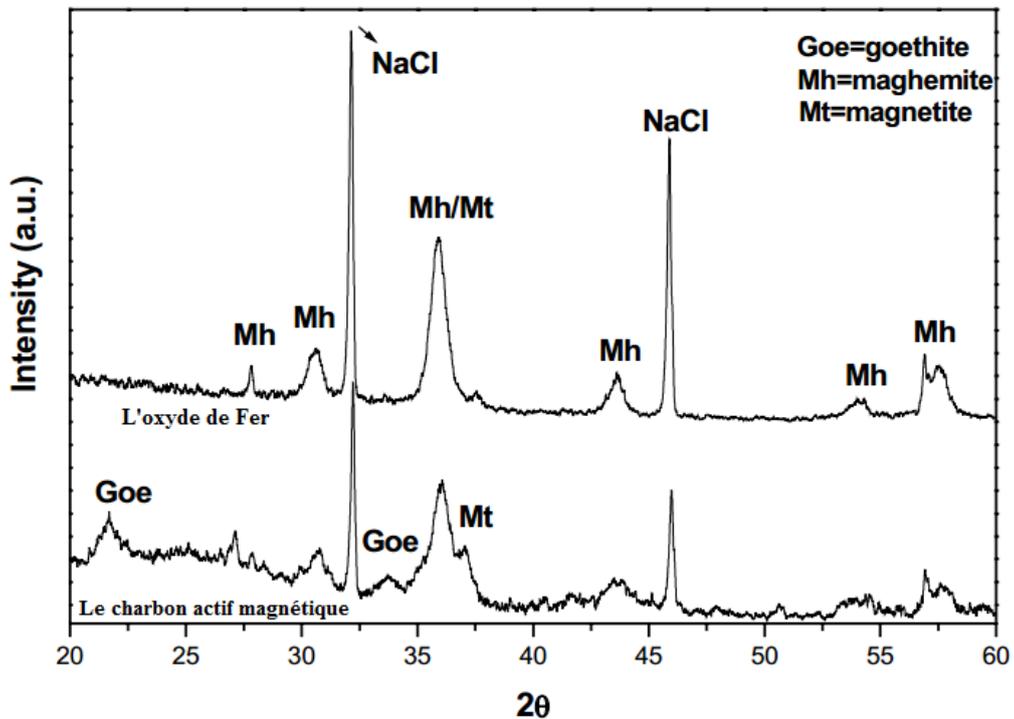


Figure 7 : DRX de charbon actif magnétique et l'oxyde de Fer

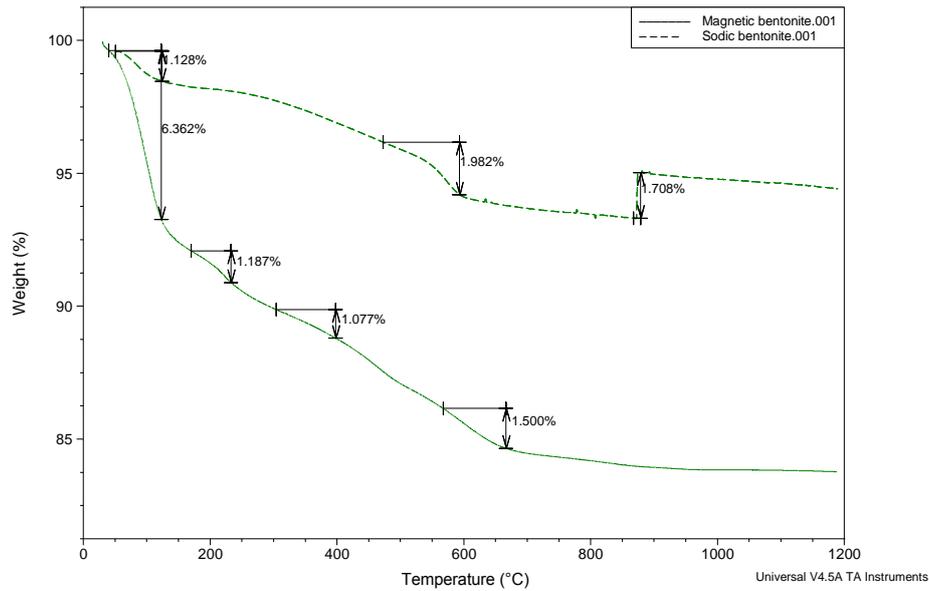


Figure 8 : ATG de bentonite de sodium et la bentonite magnétique

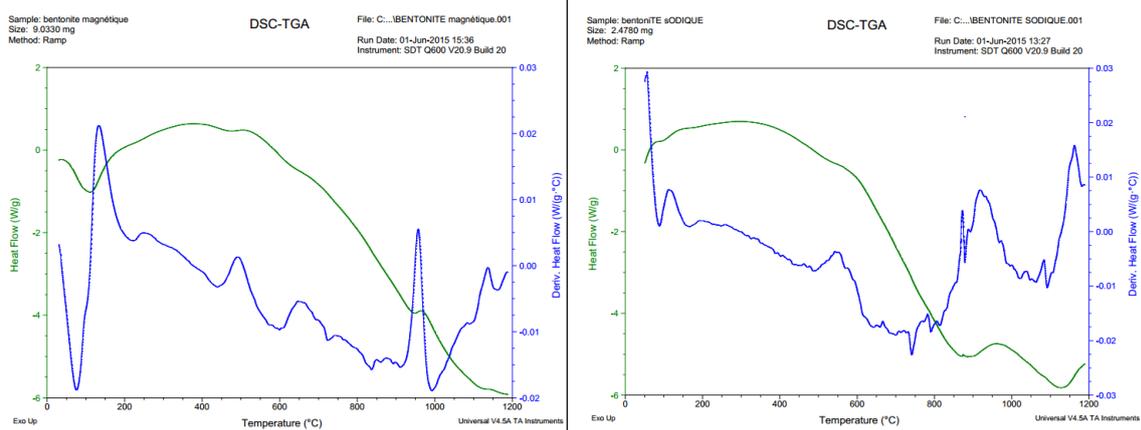


Figure 9 : balayage Calorimétrie de la bentonite magnétique et la bentonite de sodique

ملخص

هذا العمل يهدف إلى استخلاص بعض المعادن كالثور يوم السمريوم و النيو ديميوم من أوساط سائلة باستعمال مستخلصات صلبة ذات طبيعة مغناطيسية . مجموعة من العوامل أخذت بعين الاعتبار خلال هذه الدراسة على غرار زمن المزج، عامل الحموضة، و التركيز. من اجل تفعيل جودة هذه المستخلصات قمنا بدراسة الجانب الحركي و الانتشاري لطريقة استخلاص هذه المعادن الصلبة من الأوساط السائلة. اختتم هذا العمل بدراسة عن طريقة انتزاع هذه المعادن من المستخلصات الصلبة من اجل استعمالات أخرى.

الكلمات الرئيسية: المستخلصات الصلبة المغناطيسية ، استخلاص، الثوريوم، النيوديميوم، السمريوم

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction de thorium (IV), néodyme (III) et samarium (III) dans un milieu nitré par la technique d'extraction liquide-solide en utilisant les extractants : Le charbon actif magnétique, la bentonite magnétique, la bentonite sodique, $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$ et PMs-PAEMFP . Les paramètres étudiés sont: le temps, effet de la concentration initiale, effet de pH, effet de la force ionique,...etc. Afin de valider la performance des extractants magnétiques, on a étudié l'aspect cinétique et diffusionnelle de sorption des ions métalliques dans les phases solides, que nous avons utilisé tout au long de ce travail. Le travail est clôturé par une étude de désorption des métaux afin de régénérer les extractants pour les réutiliser.

Mots clés : Extraction liquide-solide, adsorption, processus magnétique, isotherme, néodyme (III), thorium (IV), samarium (III).

Abstract:

In this study, the liquid-solid extraction of thorium (IV), neodymium (III) and samarium (III) by magnetic activated carbon, $\overline{\text{PMs-PAEMFP}}$, PMs-PAEMFP , sodium bentonite and magnetic bentonite was reported. Various parameters, such as: the time, metal concentration, ionic strength, effect of initial pH,... Etc, have been studied to assess the efficiency of magnetic extractant for the removal of Th (IV) and Nd(III). In order to validate the performance of magnetic extractants, kinetics and diffusional studies were also developed throughout this work. The study was finished by elution process of thorium (IV) and neodymium (III) to generate extractants for other steps.

Keywords: liquid-solid extraction, adsorption, magnetic process, isotherm, neodymium (III), thorium (IV), samarium (III).