



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

M^{lle} AISSAOUI Ibtissem

Sur le thème

Étude cinétique de l'adsorption du thorium à partir d'une solution aqueuse par les aiguilles de *Casuarina Equisetifolia* magnétique.

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------|------------|-----------------------|------------|
| Mme BENMANSOUR Yasmine | Docteur | Université de Tlemcen | Présidente |
| Mr OUKEBDANE Khalil | Professeur | Université de Tlemcen | Encadrant |
| Mr ELHABIRI Sid Ahmed | Docteur | Université de Tlemcen | Examineur |

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

Dédicace

Merci Dieu, pour la santé, la famille, les bénédictions et les opportunités qui enrichissent chaque jour mon existence.

♥ *A mes chers parents, le pilier de ma réussite. Votre éducation, vos efforts et votre confiance ont été les fondations sur lesquelles j'ai bâti ma vie. Même si vous n'êtes plus présents, vos principes et vos valeurs continuent de m'inspirer et de me guider chaque jour. Votre héritage de force et d'amour est vivant à travers moi, me donnant la force d'avancer. Je vous aime de tout mon cœur, et je suis infiniment reconnaissante pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

♥ *A ma chère grande sœur « Zora », qui est bien plus qu'une sœur, mais une seconde mère. Ta présence et ton amour inconditionnel ont guidé chacun de mes pas. Merci d'être toujours là pour moi, peu importe les circonstances. Je t'aime mon ange.*

♥ *A ma chère sœur « Ilhem », dont la responsabilité et l'attention envers moi sont une source constante d'admiration. Ta maturité dépasse de loin ton âge, et ta bienveillance illumine ma vie. Merci d'être toujours là pour moi, avec tes gestes attentionnés. Je suis tellement reconnaissante de t'avoir comme sœur. Je t'aime infiniment.*

♥ *A mon âme sœur « Djamila », qui éclaire ma vie de sa présence lumineuse. Avec toi, chaque moment devient une aventure, chaque sourire est une raison de plus d'être reconnaissante. Merci d'être la personne qui comprend mes silences et partage mes rêves. Je t'aime.*

♥ *A ma chère grand-mère. Merci d'être le pilier solide sur lequel notre famille peut se poser.*

♥ *A ma chère « Nafissa », une source infinie de sagesse et de joie. Merci pour toutes les leçons précieuses que tu m'as enseignées et pour les innombrables rires que nous avons partagés ensemble. Ta présence dans ma vie a enrichi mon parcours de manière inestimable.*

♥ *A ma professeure du lycée « Kebbas Amina », bien plus qu'une éducatrice, mais une véritable source de soutien et de réconfort.*

♥ *A ma chère tante « Samira », toute ma famille et mes amies. Merci .*

Remerciements

*Ce travail a été mené au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou-bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction bienveillante de Monsieur **BELKHOUCHE Nasr Eddine**, Professeur à l'Université de Tlemcen.*

*A la mémoire de notre directeur de laboratoire Monsieur **DIDI Mohamed Amine**, que Dieu vous accueille dans son vaste paradis.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **OUKEBDANE Khalil**, Professeur au département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen, pour avoir proposé ce sujet de recherche et pour son soutien infailible tout au long de mon parcours de recherche. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoigné en supervisant ce mémoire. Sa disponibilité et son encouragement constants ont été d'une grande aide et j'espère avoir l'occasion de collaborer à nouveau à l'avenir.*

*Je tiens à remercier Madame **BENMANSOUR Yasmine**, docteur à l'Université de Tlemcen, et Monsieur, **ELHABIRI Sid Ahmed** docteur à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'évaluer ce travail avec bienveillance.*

*Mes sincères remerciements vont à **FEDDANE Souad**, doctorante au département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen. Votre mentorat et votre soutien ont été précieux tout au long de mon travail. Votre expertise et votre dévouement m'ont inspiré et ont enrichi mon cheminement académique. Merci pour votre contribution inestimable à ma formation. Je vous suis profondément reconnaissante.*

*Un chaleureux merci est adressé à toute l'équipe du laboratoire (LTSP), en particulier à Madame **BENAOUDA Wafaa**, ainsi qu'à tous les autres membres du laboratoire, pour leur gentillesse et leur soutien constant tout au long de ma formation.*

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Abréviations & Symboles

- α : le taux d'adsorption initiale .
 β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation.
 β : constante de Temkin.
 λ : La bande d'adsorption.
 $1/n$: C'est l'exposant du modèle Sips.
 \emptyset : La vitesse d'agitation.
 ϵ : le potentiel de Polanyi.
 ϵ : Le coefficient d'extinction molaire.
 A : L'absorbance.
 C : La concentration de la solution étudiée.
 C_0 : La concentration initiale de métal dans la phase aqueuse.
 C_e : La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.
 C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.
 E : Energie moyenne d'adsorption.
 FF : Filao feuilles.
 FFM : Filao feuilles magnétiques.
 I_0 : L'intensité de lumière incidente.
 I : L'intensité de lumière transmise.
 K_1 : La constante de vitesse à l'équation du pseudo premier ordre.
 K_2 : La constante de vitesse à l'équation du pseudo seconde ordre.
 K_d : Constante de diffusion intra-particulaire.
 K_F et n_f : Les constantes de Freundlich.
 K_L : La constante d'équilibre de Langmuir.
 K_s : La constante de Sips.
 K_T : la constante de Temkin .
 M : La masse molaire du métal.
 m : La masse de chaque extractant.
 pH : Potentiel d'Hydrogène.
 PZC : Point de charge nulle.
 Q_e : La quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.
 Q_m : La quantité maximale 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 .
 Q_{cal} : La quantité de substance adsorbée calculée.
 Q_{exp} : La quantité de substance adsorbée expérimentale.
 R : La constante des gaz parfaits.
 R_L : Le facteur adimensionnel de Langmuir
 T : Transmittance.
 t : Le temps.
 T : Température en kelvin.
 tpm : Tour par minutes.
 t_0 : temps de début d'adsorption.
 UV : L'ultraviolet.
 Vis : Le visible.
 V : le volume de la solution aqueuse.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 3 |
| CHAPITRE I : LA POLLUTION DES EAUX. | 4 |
| I. INTRODUCTION | 5 |
| II. TYPES DE POLLUANTS DES EAUX USEES | 6 |
| II. 1. Polluants biologiques..... | 6 |
| II. 2. Polluants physiques | 6 |
| II.3. Polluants chimiques..... | 6 |
| III.POLLUTION PAR LE THORIUM..... | 7 |
| III.1. Historique | 7 |
| III.2. Définition | 7 |
| III.3. Propriétés physico-chimiques | 7 |
| III.4. Isotopes | 8 |
| III.5. Métabolisme et toxicité..... | 8 |
| IV. METHODE D'ANALYSE | 9 |
| IV.1. Introduction..... | 9 |
| IV.2. Spectrophotométrie UV/VISIBLE..... | 9 |
| IV.3. Arsénazo | 10 |
| IV.3.1. Définition | 10 |
| IV.3. 2. Réactions de l'arsénazo(III)..... | 10 |
| CHAPITRE II : ADSORPTION..... | 12 |
| I. GENERALITES | 13 |
| II. CHOIX DE LA PHASE SOLIDE..... | 13 |
| III. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE | 13 |
| IV. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE | 13 |
| IV.1. Séparation par adsorption | 13 |
| IV.2. Séparation par partage..... | 13 |
| IV.3. Séparation par échangeurs d'ions | 14 |
| IV.4. Séparation par complexation | 14 |
| V. PHENOMENE D'ADSORPTION..... | 14 |
| V.1. Généralités | 14 |
| V.2. Définition de l'adsorption | 14 |
| V.3. Types d'adsorption..... | 15 |
| V.4. Mécanisme de l'adsorption..... | 16 |
| V.5. Isothermes d'adsorption | 17 |
| V.5.1. Définition..... | 17 |
| V.5.2. Modèles d'isothermes | 17 |

| | |
|---|-----------|
| V.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption | 20 |
| V.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre | 20 |
| V.6.2. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre..... | 20 |
| V.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire | 21 |
| V.6.4. Modèle d'Elovitch..... | 21 |
| CHAPITRE III : LES BIOSORBANTS-MAGNETIQUES..... | 22 |
| I. GENERALITES | 23 |
| II. LES BIOSORBANTS ET FILAO (CASUARINA EUISETIFOLIA)..... | 23 |
| II.1. Définition..... | 23 |
| II.2. Les avantages des biosorbants | 23 |
| II.3. Filao (Casuarina Equisetifolia) | 24 |
| II.4. Propriétés absorbantes | 26 |
| II.4.1. Propriétés physiques | 26 |
| II.4.2. Propriétés chimiques..... | 26 |
| III. LES NANOPARTICULES MAGNETIQUE | 27 |
| III.1. Nanoparticule..... | 27 |
| IV. LES BIOSORBANTS MAGNETIQUES..... | 28 |
| IV.1. Définition | 28 |
| IV.2. Synthèse des biosorbants-magnétiques | 28 |
| IV.3. Mécanisme des biosorbants-magnétiques..... | 28 |
| IV.4. Régénération..... | 29 |
| I. PRODUITS CHIMIQUES | 31 |
| II. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE | 31 |
| III. SYNTHESSES DE BIOSORBANT-MAGNETIQUE | 33 |
| III.1. La préparation du biosorbant | 33 |
| III.2. Synthèse de ferrofluide magnétique..... | 33 |
| III.3. Protocole de magnétisation : | 35 |
| IV. PREPARATION DES SOLUTIONS | 35 |
| IV.1. Préparation de la solution mère du Thorium à 500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ | 35 |
| IV.2. Préparation de la solution de HCl | 35 |
| IV.3. Préparation de la solution d'ArsénazoIII | 35 |
| V. PROCEDURE D'EXTRACTION DES METAUX..... | 35 |
| V.1. Effet de masse du biosorbant..... | 36 |
| V.2. Influence de pH initial..... | 36 |
| V.3. Effet de la concentration initiale du Thorium..... | 36 |
| V.4. Effet du temps de contact..... | 36 |
| V.5. Etude de l'élution..... | 36 |
| VI.METHODE D'ANALYSE | 37 |
| Partie III : RESULTATS ET DISCUSSIONS..... | 38 |
| I. CARACTERISATION DU BIOSORBANT..... | 39 |

| | |
|--|-----------|
| I.1. Le pH de charge zéro (PH_{PCZ}) | 39 |
| I.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) | 40 |
| I.3. Analyse Thermogravimétrique ATG- DTG | 41 |
| I.4. Diffractomètre de Rayons X (DRX) | 42 |
| II. PROCEDURE D'ANALYSE DES IONS DE THORIUM (IV) | 42 |
| II.1. Détermination de λ_{\max} du Thorium : | 42 |
| III. ETUDE D'ADSORPTION DU THORIUM | 43 |
| III.1. Effet de la masse d'adsorbant | 44 |
| III.2. Effet du pH | 45 |
| III.3. Effet de la concentration initiale du thorium | 46 |
| III.4. Isothermes d'adsorption | 47 |
| II.4.1. Isotherme de Langmuir | 47 |
| II.4.2. Isotherme de Freundlich | 48 |
| II.4.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich | 49 |
| II.4.4. Modèle de Sips | 50 |
| II.4.5. Modèle de Temkin | 50 |
| III.5. Effet du temps de contact | 52 |
| III.6. Etude cinétique | 53 |
| III.6.1. Modèle cinétique du pseudo 1^{er} ordre | 53 |
| III.6.2. Modèle cinétique du pseudo 2^{eme} ordre | 53 |
| III.6.3. Model d'Elovitch | 54 |
| III.6.4. Modèle de Diffusion | 55 |
| IV. ETUDE D'ELUTION | 57 |
| IV.1. Effet de la nature de l'éluant | 57 |
| IV.2. Effet de la concentration de l'éluant | 58 |
| IV.3. Étude de la cinétique d'éluion | 59 |
| IV.4. Désorption et Recyclage | 60 |
| Références bibliographiques | 64 |
| Résumé | 67 |

LISTE DES FIGURES

Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Figure I.1 :** *Origine des eaux usées.*
Figure I.2 : *Sources de pollutions et les polluants émergents.*
Figure I.3 : *Echantillon de Thorium.*
Figure I.4 : *Désintégration du Thorium.*
Figure I.5 : *Les éléments du spectrophotomètre UV-Visible.*
Figure I.6 : *Structure de l'Arzénaso (III).*
Figure I.7 : *La différence entre l'adsorption et l'absorption.*
Figure I.8 : *La différence entre une chimisorption et physisorption.*
Figure I.9: *Mécanisme d'adsorption sur un solide poreux.*
Figure I.10 : *Modèle d'adsorption de Freundlich.*
Figure I.11 : *Modèle d'adsorption de Langmuir.*
Figure I.12 : *L'arbre de Casuarina Equisetifolia.*
Figure I.13 : *Les aiguilles de Casuarina Equisetifolia.*
Figure I.14 : *Les cônes de Casuarina Equisetifolia.*
Figure I.15 : *La rose de Casuarina Equisetifolia.*
Figure I.16 : *Schéma de ferrofluide magnétique.*
Figure I.17 : *Les aiguilles de Casuarina Equisetifolia magnétiques.*

Partie II : ETUDE EXPERIMENTALE

- Figure II.1 :** *Instruments de laboratoire.*
Figure II.2 : *Appareillages utilisés.*
Figure II.3 : *Les aiguilles de Casuarina Equisetifolia.*
Figure II.4 : *Les aiguilles de Casuarina Equisetifolia à 200 μ m.*
Figure II.5 : *Synthèse de ferrofluide magnétique.*
Figure II.6: *Les aiguilles de Casuarina Equisetifolia magnétiques.*

Partie III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- Figure III.1 :** *(pH_{pzc}) du biosorbant magnétique.*
Figure III.2 : *Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).*
Figure III.3 : *Spectre ATG du biosorbant et biosorbant magnétique.*
Figure III.4 : *Diffractogramme DRX de ferrofluide et du biosorbant magnétique.*
Figure III.5 : *La courbe d'étalonnage du Th(IV).*
Figure III.6 : *Effet de la masse d'adsorbant.*
Figure III.7 : *Effet de pH sur l'extraction du thorium.*
Figure III.8 : *Diagramme de prédominance de médusa.*
Figure III.9 : *La capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du Th(IV).*
Figure III.10 : *Modèle d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption du thorium.*
Figure III.11 : *Modèle d'adsorption de Freundlich pour l'adsorption du thorium.*
Figure III.12 : *Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'adsorption Th(IV).*
Figure III.13 : *Application modèle de Sips du pour l'adsorption du thorium.*
Figure III.14 : *Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du thorium.*
Figure III.15 : *Cinétique d'adsorption de Thorium par le biosorbant-magnétique.*
Figure III.16 : *Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre.*
Figure III.17 : *Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre.*
Figure III.18 : *Application du Model d'Elovitch.*
Figure III.19 : *Application de modèle de diffusion de la réaction.*
Figure III.20 : *Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion.*
Figure III.21 : *Effet de la concentration d'éluant sur le rendement d'éluion.*
Figure III.22 : *cinétique d'éluion sur le rendement d'éluion du biosorbant-magnétique.*
Figure III.23 : *Etude d'éluion du biosorbant-magnétique et les cycles qui maintient.*

LISTE DES TABLEAUX

Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques du Thorium.

Tableau I.2: Les différents isotopes de Thorium.

Tableau I.3 : Conditions de sensibilités de certains métaux avec le complexant Arsénazo.

Tableau I.4: La différence entre les propriétés de la physisorption et la chimisorption.

Partie II : ETUDE EXPERIMENTALE

Tableau II.1 : Réactifs et solvants utilisés.

Partie III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1 : Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin et Sips.

Tableau III.2 : Les paramètres cinétiques d'adsorption du Th (IV).

Tableau III.3 : Étude comparative pour l'adsorption du Th (IV).

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est une ressource vitale pour la survie de toutes les formes de vie sur notre planète. Sa disponibilité et sa qualité ont un impact direct sur la santé humaine, l'agriculture, l'industrie et l'écosystème dans son ensemble. Malheureusement, cette ressource précieuse est de plus en plus menacée par la pollution, le changement climatique et la surexploitation des ressources en eau douce.

Actuellement, de nombreuses régions du monde font face à des épisodes de sécheresse prolongée, exacerbant les défis déjà existants liés à la disponibilité en eau. Pour faire face à cette crise, de nombreuses initiatives de purification de l'eau sont en cours, cherchant à exploiter cette source abondante mais sous-utilisée. Cependant, ces processus de purifications sont souvent coûteux et énergivores, soulignant la nécessité de trouver des alternatives plus durables et économiques. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre sujet de mémoire, axé sur l'élimination d'un polluant, en l'occurrence le thorium, par la valorisation d'un déchet agricole.

L'objectif de notre travail est de développer une méthode innovante et respectueuse de l'environnement pour éliminer ce métal polluant et radioactif. Plutôt que de recourir aux méthodes de séparation classiques coûteuses, nous proposons d'utiliser un biosorbant dérivé d'un déchet agricole dont il sera modifié pour augmenter son efficacité et faciliter la séparation. Cette approche permettra non seulement de réduire les coûts et la consommation énergétique, mais aussi de promouvoir le recyclage des déchets agricoles, contribuant ainsi à la préservation de l'environnement.

En développant une méthode efficace et respectueuse de l'environnement pour éliminer ce polluant à l'aide d'un processus de *chimie analytique verte*, nous espérons apporter une contribution significative à la gestion durable de nos ressources en eau. Le travail présenté dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de l'application d'un biosorbant magnétique dans les procédés de séparations. Notre manuscrit est présenté en trois parties :

- ✓ *La partie théorique divisée en trois chapitres porte sur la pollution des eaux avec un aspect théorique sur notre polluant (thorium), le développement de la méthode d'extraction liquide-solide et l'utilisation des biosorbants magnétiques avec ces avantages et leurs régénérations.*
- ✓ *La deuxième partie sera réservée aux matériels et méthodes utilisés lors des*

expérimentations. Une attention particulière sera portée sur les différentes expériences réalisées pour la préparation des diverses solutions métalliques et les protocoles expérimentaux pendant l'extraction de thorium.

- ✓ *Ensuite, dans la troisième partie, les résultats obtenus et les discussions ont permis de déterminer les différents paramètres influençant l'adsorption du thorium, ainsi que les conditions optimales pour garantir une absorption efficace.*
- ✓ *Enfin, une conclusion générale clôture ce travail en résumant les principaux résultats obtenus.*

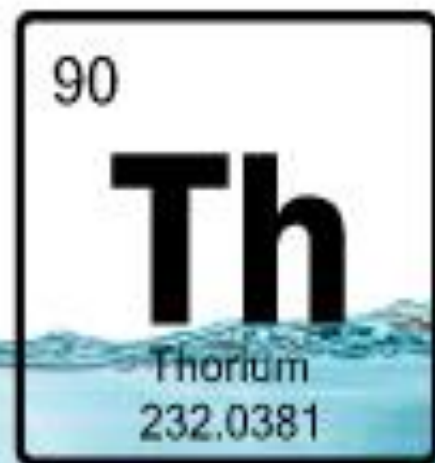
P

artie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La pollution des ressources en eau par les métaux lourds représente un enjeu environnemental de plus en plus important à l'échelle mondiale, entraîné par les activités industrielles, minières et agricoles. Devant ce souci, la chimie verte présente une perspective prometteuse pour élaborer des techniques respectueuses de l'environnement pour éliminer ces substances polluantes. L'utilisation de biosorbants, comme les déchets agricoles, apparaît comme une solution à la fois efficace et durable. Cette méthode offre de multiples bénéfices, tels qu'une consommation des solvants et d'énergie réduite, des dépenses moins importantes et une biodégradabilité élevée. Dans le but de mieux appréhender les mécanismes d'adsorption et d'optimiser les conditions opérationnelles, cette étude se focalise sur l'utilisation des déchets agricoles comme biosorbants. Cette étude vise à favoriser la chimie verte (séparation magnétique) et à lutter contre la pollution des eaux par les métaux lourds.

CHAPITRE I : LA POLLUTION DES EAUX.

La pollution des eaux est définie comme la présence de substances nocives ou d'organismes indésirables dans les ressources en eau. La pollution métallique est un type spécifique de pollution des eaux qui se produit lorsque des métaux toxiques sont introduits dans les cours d'eau ou les réserves souterraines. Ces métaux peuvent provenir de diverses sources, leur présence dans les eaux peut avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques, compromettre la qualité de l'eau potable et présenter des risques pour la santé humaine.



I. INTRODUCTION

La pollution des eaux est une préoccupation mondiale croissante, affectant la santé humaine, les écosystèmes marins et l'environnement. Plus de 40 % de la population mondiale n'a pas accès à des eaux claires et sécurisées, ce qui entraîne des dommages physiques et biologiques aux récifs coralliens, aux herbiers et aux marais salants, ainsi que la perte de services écosystémiques côtiers.

La gestion responsable de cette ressource précieuse est essentielle pour assurer un avenir durable et prospère. En somme, la purification de l'eau est essentielle pour préserver la santé publique et l'environnement en éliminant les contaminants tel que les métaux lourds, et en assurant l'accès à une eau propre et sûre [1].

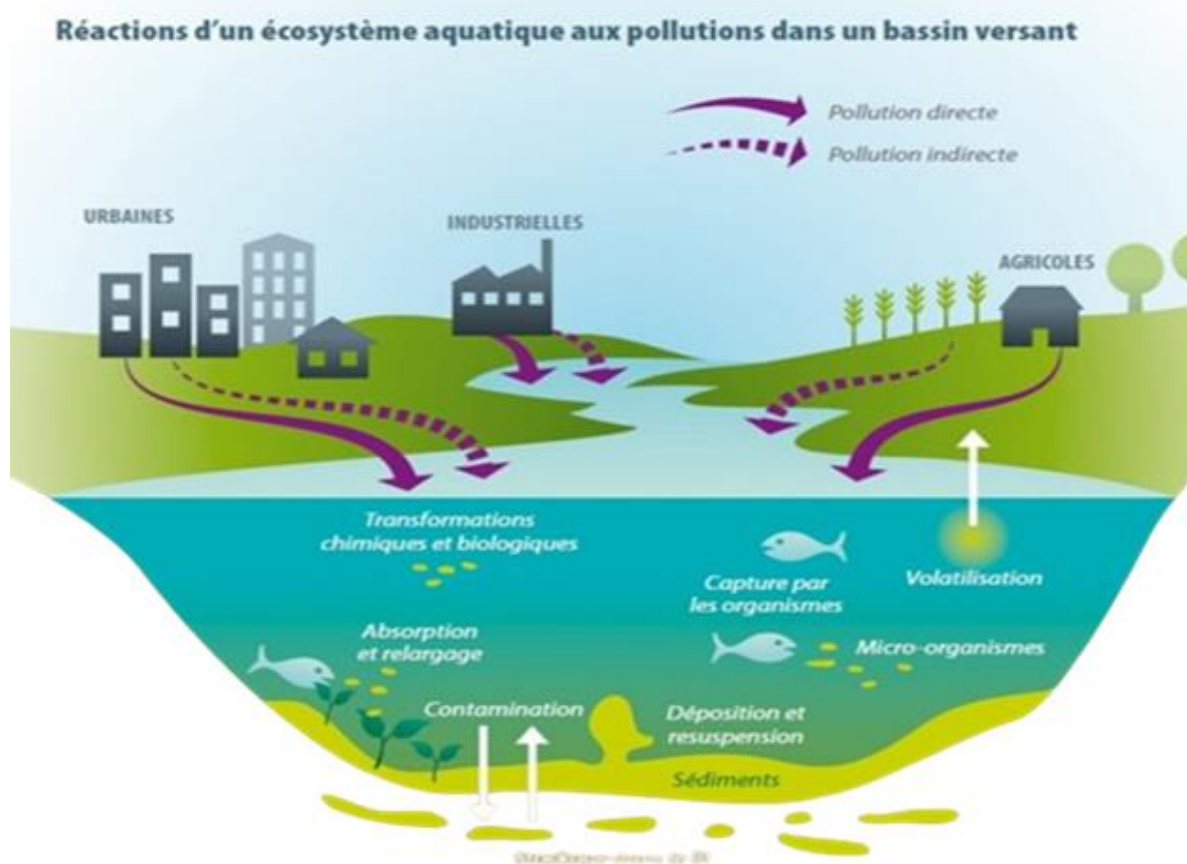


Figure I.1 : *Origine des eaux usées.*

La récupération de certains métaux est considérée indispensable dans l'industrie moderne pour leurs larges applications dans les secteurs industriels. Dans le but de récupérer ces éléments valorisables, il est nécessaire de développer des méthodes pour leur extraction à partir d'autres sources [2].

II. TYPES DE POLLUANTS DES EAUX USEES

Les polluants responsables de la pollution des eaux peuvent être de différents types [3] :

II. 1. Polluants biologiques

Les polluants biologiques sont généralement des bactéries, virus, et protozoaires : provenant souvent des eaux usées domestiques et animales, ces agents pathogènes peuvent contaminer les sources d'eau, peuvent entraîner un excès de nutriments dans les écosystèmes en favorisant le développement d'algues et d'autres producteurs primaires, au détriment des espèces plus élevées dans la chaîne alimentaire.

II. 2. Polluants physiques

Les polluants physiques, tels que les sédiments et la chaleur exercent un impact significatif sur les écosystèmes aquatiques.

- Sédiments : Des particules de sol transportées par l'érosion peuvent rendre les cours d'eau troubles et affecter la vie aquatique en obstruant les habitats naturels.
- Chaleur : Les rejets d'eau chaude provenant des centrales électriques ou d'autres installations industrielles peuvent altérer la température des cours d'eau, affectant la faune et la flore aquatiques.

II.3. Polluants chimiques

Les polluants chimiques, comprenant les nutriments, les produits chimiques organiques et les métaux lourds constituent une menace majeure pour la qualité de l'eau.

- Nutriments : provenant principalement des activités agricoles et des eaux usées, pouvant causer des proliférations excessives d'algues (eutrophisation).
- Produits chimiques : Médicaments, hormones, Pesticides, herbicides, solvants, et autres composés organiques provenant de l'agriculture, de l'industrie, et des zones urbaines.
- Métaux lourds : Plomb, Mercure, Thorium, et autres métaux provenant de diverses activités industrielles.

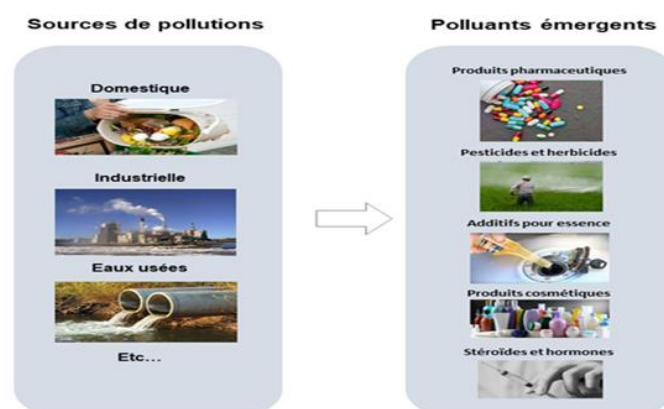


Figure I.2 : Sources de pollutions et les polluants émergents.

III. POLLUTION PAR LE THORIUM

III.1. Historique

Pour l'historique du Thorium :

- Découverte : Le thorium a été découvert en 1829 par le chimiste suédois *Jöns Jacob Berzelius*. Il a été découvert sous forme d'un minéral sur *l'île de Lovoy*, en Norvège c'est le 82 et l'avant dernier élément naturel.
- Nom et origine : Le thorium est nommé en l'honneur de Thor, d'après leurs croyance le dieu scandinave du tonnerre [4].

III.2. Définition

Le thorium appartient à la famille des actinides, au même titre que l'uranium. C'est un métal gris-blanc à l'aspect argenté, qui s'oxyde à l'air en se recouvrant d'une couche protectrice (ThO_2). Il ne s'enflamme facilement que sous forme très divisée (poudre). Son abondance dans la croûte terrestre est voisine de celle du plomb (environ 7-9 ppm) et il est assez bien réparti sur l'ensemble de la planète. Tous les isotopes du thorium sont radioactifs : l'isotope naturel Th a une demi-vie de 14 milliards d'années [4].



Figure I.3 : Echantillon de Thorium.

III.3. Propriétés physico-chimiques

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques du Thorium.

| | |
|---|--|
| Métal | Th |
| Etat ordinaire | Solide |
| Nombre atomique | 90 |
| Configuration électronique | $[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$ |
| Masse atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | $232,037 7 \pm 0,000 4$ |
| Point de fusion | $1 750\text{ }^\circ\text{C}$ |
| Point d'ébullition à 1 atm | $4 790\text{ }^\circ\text{C}$ |
| Electronégativité | 1,3 |
| Rayon atomique | 179 pm |
| Masse volumique à 20°C | $11,72\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| Energie de fusion | $16,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Energie de vaporisation | $514,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Volume molaire | $19,80\times 10^{-6}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| État d'oxydation | 4 |

III.4. Isotopes

Les isotopes sont des variantes d'un élément qui partagent le même nombre de protons dans leur noyau, mais un nombre de neutrons différent, conservant ainsi le même numéro atomique tout en ayant une masse atomique distincte. Les différents isotopes du thorium n'ont pas le même comportement apparent. Ce dernier est dû à leur mode de genèse (radioélément primordial ou descendant) [5,6].

Tableau I.2: Les différents isotopes de Thorium.

| Isotopes | Abondance | Période |
|-------------------|-------------|------------------------------|
| ²²⁸ Th | Synthétique | 1,9116 années |
| ²²⁹ Th | Synthétique | 7340 années |
| ²³⁰ Th | Synthétique | 75380 années |
| ²³¹ Th | Traces | 25,5 heures |
| ²³² Th | 100% | 14,05×10 ⁹ années |
| ²³³ Th | Synthétique | 22,3 minutes |
| ²³⁴ Th | Traces | 24,1 jours |

III.5. Métabolisme et toxicité

Il est important de souligner que la gestion de l'exposition au thorium est essentielle pour minimiser les risques. Les normes de sécurité, les équipements de protection adéquats et la surveillance de l'environnement sont des aspects cruciaux pour prévenir des effets néfastes liés à l'exposition au thorium et à ses produits de désintégration.

III.5.1. Mode d'absorption du thorium

Il existe 3 modes d'adsorption du Thorium [7] :

- Inhalation : Les particules de thorium présentes dans l'air peuvent être inhalées et atteindre les poumons.
- Ingestion : L'ingestion de nourriture ou d'eau contaminé par le thorium peut également conduire à son absorption par le tractus gastro-intestinal.
- Contact cutané : Bien que le contact cutané soit généralement considéré comme une voie d'exposition moins significative, certaines quantités de thorium peuvent être absorbées par la peau.

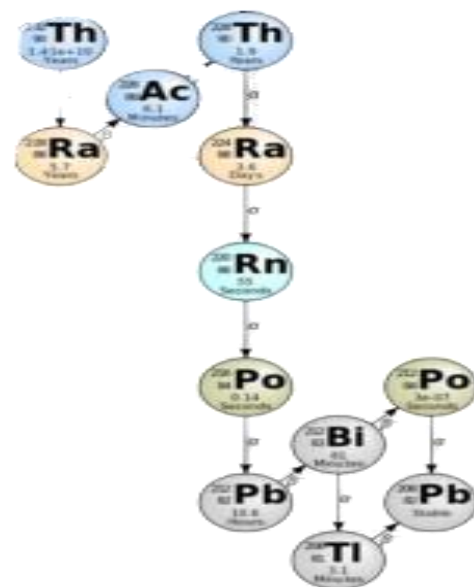


Figure I.4 : Désintégration du Thorium.

III.5. 2. Toxicité du thorium

La toxicité du thorium est principalement due à ses propriétés radiologiques. Lorsque le thorium⁻²³² se désintègre, il émet des particules alpha qui peuvent endommager les cellules et les tissus environnants. Cela peut entraîner des préoccupations de santé, notamment des lésions des tissus pulmonaires et des risques accrus de cancer, en particulier du poumon et causer des dommages à l'ADN des cellules touchées. Cela peut potentiellement conduire à des mutations génétiques et à des anomalies chromosomiques [7].

IV. METHODE D'ANALYSE

IV.1. 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 grands groupes d'analyse sont : l'analyse volumétrique ou titrimétrie et l'analyse gravimétrique. Les équipements d'analyse ultrasensibles sont requis pour mesurer les très faibles quantités de métaux présents dans un échantillon, en parties par million (ppm), parties par milliard (ppb) voire parties par billion (ppt), en fonction de la complexité de l'échantillon et de la technique d'analyse.

Les méthodes d'analyse classiques utilisées pour l'analyse des traces de métaux sont la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectrométrie UV-VISIBLE. La spectrométrie permet l'analyse simultanée d'un très grand nombre de métaux, et le choix de la technique spectrométrique dépend des propriétés physico-chimiques de l'élément à analyser [8].

IV.2. Spectrophotométrie UV/VISIBLE

La spectrophotométrie UV/visible est une technique de spectroscopie utilisée pour mesurer l'absorption de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet, du visible ou du proche infrarouge.

Un spectrophotomètre UV/visible est l'appareil utilisé pour réaliser ces mesures, il est composé de différents éléments optiques et d'un ou plusieurs détecteurs pour mesurer l'intensité de la lumière absorbée ou transmise à travers l'échantillon [9].

Le rapport entre (I) et (I₀), c'est la transmittance, notée T est donnée par : $T = \frac{I}{I_0}$

L'absorbance est définie par la loi de Beer-Lambert qui établit que l'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du composé et inversement proportionnelle à la longueur d'onde. La loi de Beer-Lambert peut être exprimée comme suit : $A = \epsilon \times l \times C$

Où :

A : l'absorption

ε : le coefficient d'extinction moléculaire en (L.mg⁻¹.cm⁻¹).

l : la longueur de cheminement en (cm).

C : la concentration en (mg. L^{-1}).

L'appareil utilisé pour réaliser cette mesure est appelé spectrophotomètre UV/visible.

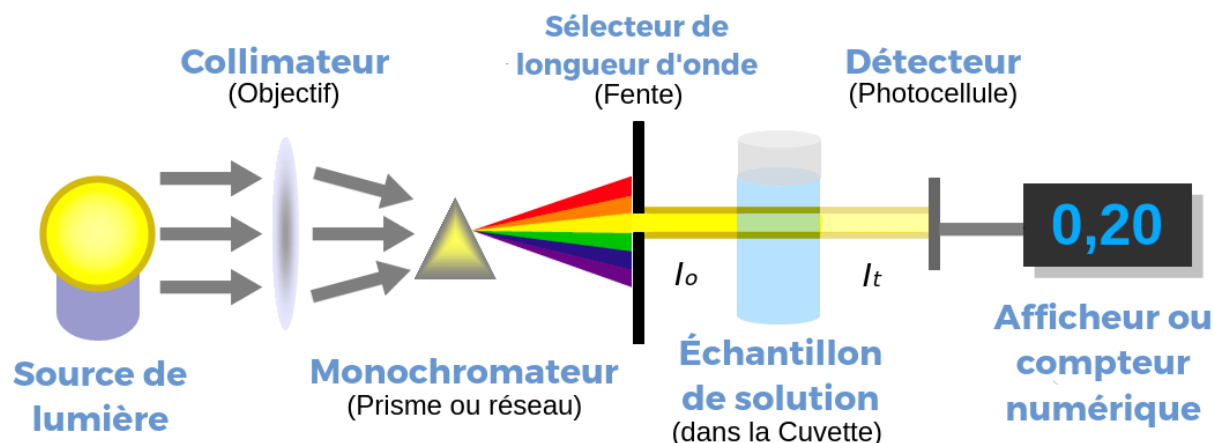


Figure I.5 : Les éléments du spectrophotomètre UV-Visible.

IV.3. Arsénazo

IV.3.1. Définition

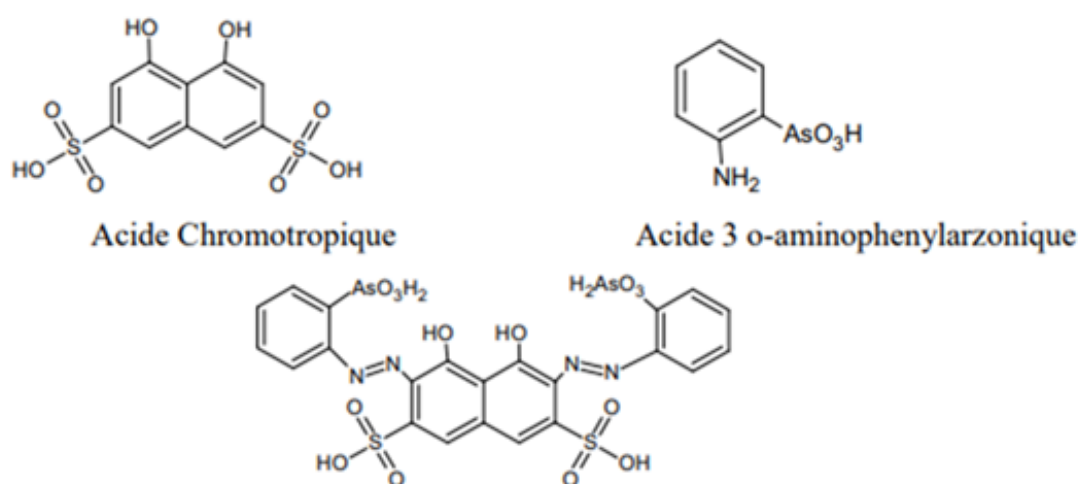


Figure I.6 : Structure de l'Arsénazo (III).

Les dérivés azotés de l'acide chromotrope sont largement utilisés en tant que réactifs dans la détermination photométrique de divers éléments. Les réactifs contenant le groupe arsénieux- AsO_3H_2 sont particulièrement utiles et polyvalents. L'Arsénazo, un dérivé de ce groupe a été synthétisé à plusieurs analogues, tels que ArsénazoII (une molécule double d'Arsénazo) et l'ArsénazoIII (un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-amino phénylarzonique [10]).

IV.3. 2. Réactions de l'arsénazo(III)

L'Arsénazo (III), un composé chimique également connu sous le nom d'acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6-disulfonique-2,7-bis(azo-2) phénylarsonique, est largement utilisé

dans la détermination par UV-Visible de l'uranium, du thorium, du zirconium et d'autres éléments. Sa stabilité exceptionnelle permet la formation de complexes stables, permettant une détection précise de ces éléments, même dans des environnements acides et en présence de divers autres composés. Cette stabilité des complexes forme différentes couleurs, facilitant le dosage précis de plusieurs éléments, même en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres anions [10].

L'utilisation d'un spectrophotomètre confère une sensibilité suffisamment élevée aux colorations. Elle est particulièrement élevée pour la détermination du thorium, du zirconium, de l'uranium et des éléments des terres rares, tandis qu'elle est moins sensible pour le plomb et le baryum, il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité, où l'excès d'Arsénazo (III) n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe.

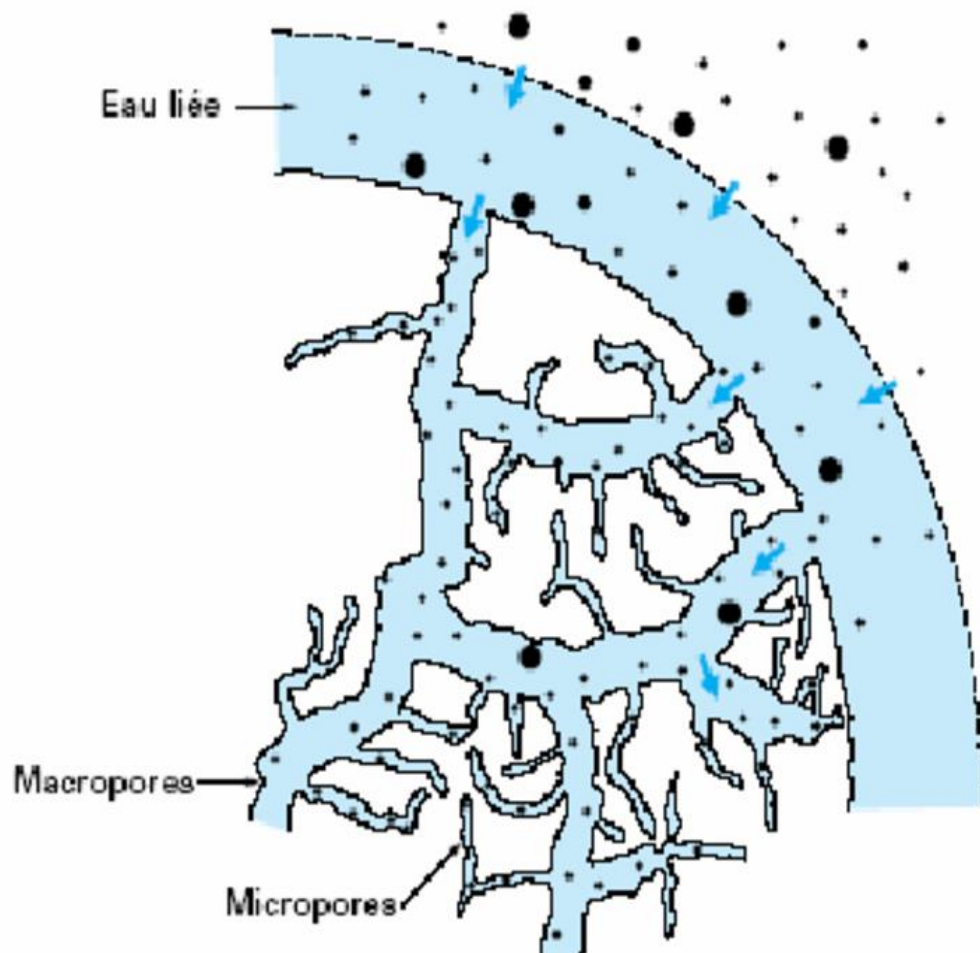
Le tableau ci-dessous nous donne les conditions de sensibilités maximales :

Tableau I.3 : *Conditions de sensibilités de certains métaux avec le complexant Arsénazo(III).*

| Élément | Th | Zr | Pb | Zn | Sc | La | U | Ca |
|-----------------------------------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Condition de sensibilité | 9N HCl | 9N HCl | pH=5 | pH=3 | pH=1,7 | pH=3 | 4N HCl | pH=5 |
| Bande d'adsorption λ (nm) | 664nm | 665nm | 655nm | 655nm | 675nm | 655nm | 670nm | 655nm |

CHAPITRE II : ADSORPTION

Les techniques de séparation chimique sont des méthodes utilisées pour isoler et purifier des composés chimiques à partir d'un mélange complexe. Elles reposent sur les différences propriétés physico-chimiques entre les substances présentes dans le mélange, telles que la taille, la polarité, la solubilité, la charge électrique, ou encore l'affinité pour certains adsorbants. L'adsorption est l'une de ces techniques de séparation largement utilisée en chimie. Elle implique la fixation sélective d'espèces chimiques à la surface d'un matériau solide.



I. GENERALITES

Les techniques de séparation sont largement utilisées pour la purification et l'isolation des composants d'un mélange. Elles sont souvent utilisées à des fins scientifiques et industrielles. Plusieurs méthodes de séparation existent, chacune adaptée à des types spécifiques de mélanges.

II. CHOIX DE LA PHASE SOLIDE

Le choix de la phase solide est dicté par les critères suivants [11] :

- La phase solide (extractant) doit être insoluble dans l'eau.
- L'extractant doit être le plus hydrophile possible.
- Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire.
- Simplicité du procédé de recyclage.

III. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

La technique de l'extraction liquide-solide consiste à transférer de la matière d'une phase liquide vers une phase solide, ce qui permet de capturer une ou plusieurs espèces chimiques, qu'elles soient libres ou complexées. Le principe fondamental de ce procédé est identique à celui de l'extraction liquide-liquide, mais il se caractérise par l'emploi d'une phase solide, pour retenir les polluants. En comparaison avec l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide-solide présente de nombreux bénéfices [12] :

- ✓ L'extraction est rapide, ne nécessitant pas d'agitation prolongée, et la séparation des phases s'effectue facilement.
- ✓ Elle offre une plus grande sélectivité grâce à la variété des phases solides extractantes disponibles.
- ✓ Elle est plus économique car elle n'utilise pas de solvants organiques.
- ✓ La phase solide peut être régénérée simplement par un lavage approprié.

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

IV.1. Séparation par adsorption

La séparation par adsorption est une technique qui repose sur la capacité d'un matériau, appelé adsorbant, à retenir sélectivement certaines substances de la phase liquide ou gazeuse en les fixant à sa surface. Les substances à séparer sont retenues à des degrés différents en fonction de leurs interactions avec l'adsorbant, permettant ainsi leur séparation.

IV.2. Séparation par partage

La séparation par partage est une méthode utilisée en chromatographie et en extraction liquide-liquide. Elle implique la distribution des substances à séparer entre deux phases liquides non

miscibles. Les différences dans l'affinité des substances pour chacune des phases liquides entraînent leur répartition inégale entre les deux phases, permettant leur séparation.

IV.3. Séparation par échangeurs d'ions

La séparation par échangeurs d'ions repose sur l'utilisation de résines ou de matériaux contenant des groupes fonctionnels chargés, appelés échangeurs d'ions. Ces groupes fonctionnels peuvent échanger des ions présents dans une solution avec ceux liés à la résine, permettant ainsi la séparation des ions en fonction de leur charge et de leur taille.

IV.4. Séparation par complexation

La séparation par complexation est une méthode dans laquelle des substances forment des complexes stables avec des ligands, appelés chélateurs. Ces complexes sont généralement plus solubles ou plus facilement séparables que les espèces libres, permettant ainsi leur séparation des autres composants de la solution [13].

V. PHENOMENE D'ADSORPTION

V.1. Généralités

La séparation par adsorption est un processus utilisant les propriétés de l'adsorption pour séparer les composants d'un mélange. L'adsorption est un phénomène de surface en chimie par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant).

V.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface qui peut se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de la concentration du soluté à l'interface de deux phases non miscibles, impliquant le couple adsorbat/adsorbant [14,15].

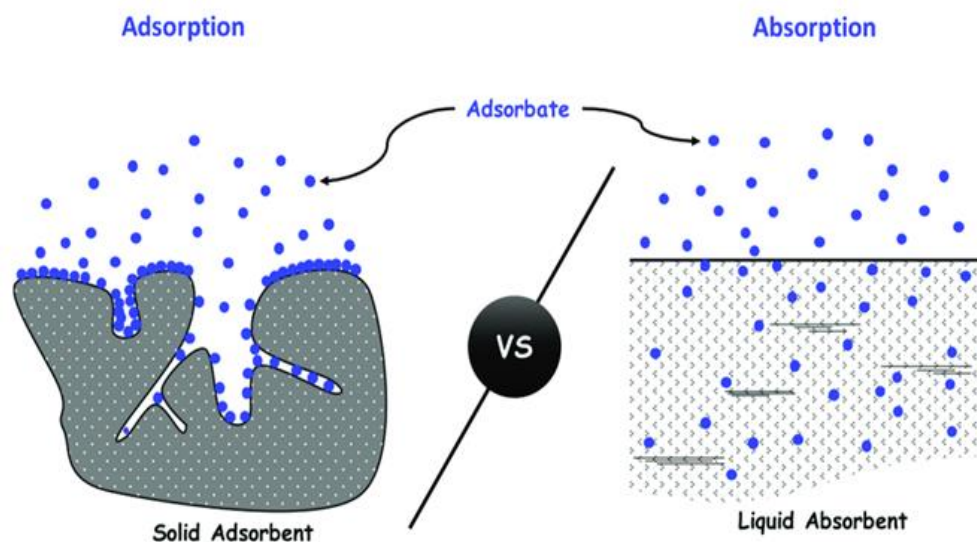


Figure I.7 : La différence entre l'adsorption et l'absorption.

L'adsorption est un phénomène de surface, distinct de l'absorption qui est un phénomène de profondeur. Le terme surface englobe toutes les surfaces externes et internes, y compris les fissures, cavernes ou capillaires. Elle peut également être définie comme une opération physique de séparation des mélanges, permettant l'élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide dans laquelle elle se trouve. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat, communément appelée soluté pour éviter toute confusion avec l'adsorbant [16].

V.3. Types d'adsorption

V.3.1. Chimisorption

La chimisorption, également appelée l'adsorption chimique, est un processus d'adsorption dans lequel les molécules d'une substance adsorbée réagissent chimiquement avec la surface d'un matériau adsorbant, l'adsorption chimique implique la formation de liaisons chimiques entre les molécules adsorbées et la surface du matériau adsorbant [17].

V.3.2. Physisorption

La physisorption, ou adsorption physique, est un processus où les molécules adsorbées se lient à la surface d'un matériau adsorbant principalement elles sont plutôt attirées par des forces intermoléculaires temporaires qui se produisent à proximité de la surface.

V.3.3. Comparaison entre physisorption et chimisorption

La physisorption et la chimisorption sont deux processus d'adsorption qui se produisent à la surface d'un matériau. Voici une comparaison entre les deux :

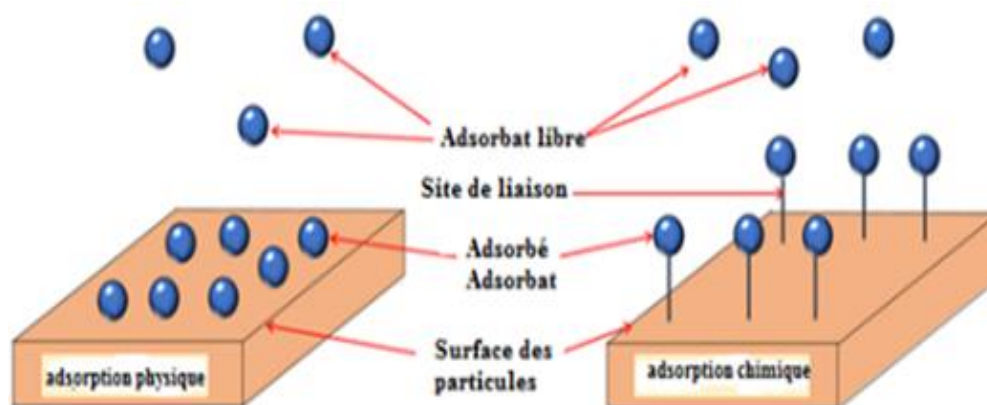


Figure I.8 : La différence entre une chimisorption et physisorption [17].

L'étude des processus d'adsorption, qu'ils soient de nature physique ou chimique, revêt une importance cruciale dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques. La distinction entre ces deux modes d'adsorption repose sur les interactions fondamentales entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, ainsi que sur les caractéristiques des liaisons formées. Cela se propose d'explorer les différences essentielles entre la physisorption et la chimisorption,

en mettant en évidence leurs propriétés distinctives et leur impact sur les processus d'adsorption qui sont représentées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: La différence entre les propriétés de la physisorption et la chimisorption.

| Propriétés | Physisorption | Chimisorption |
|---------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Liaisons | Van Der Waals | Chimique |
| Température de processus | Relativement basse | Plus élevée |
| Chaleur d'adsorption | 1 à 8 Kcal.mol ⁻¹ | >8 Kcal.mol ⁻¹ |
| Processus de désorption | Facile | Difficile |
| Cinétique | Très rapide | Lente |
| Formation des couches | Multicouches | Monocouche |
| Réversibilité | Réversible | Irréversible |

V.4. Mécanisme de l'adsorption

Lorsque l'adsorption d'une espèce sur un solide se produit, le transfert de matière se déroule selon les étapes suivantes :

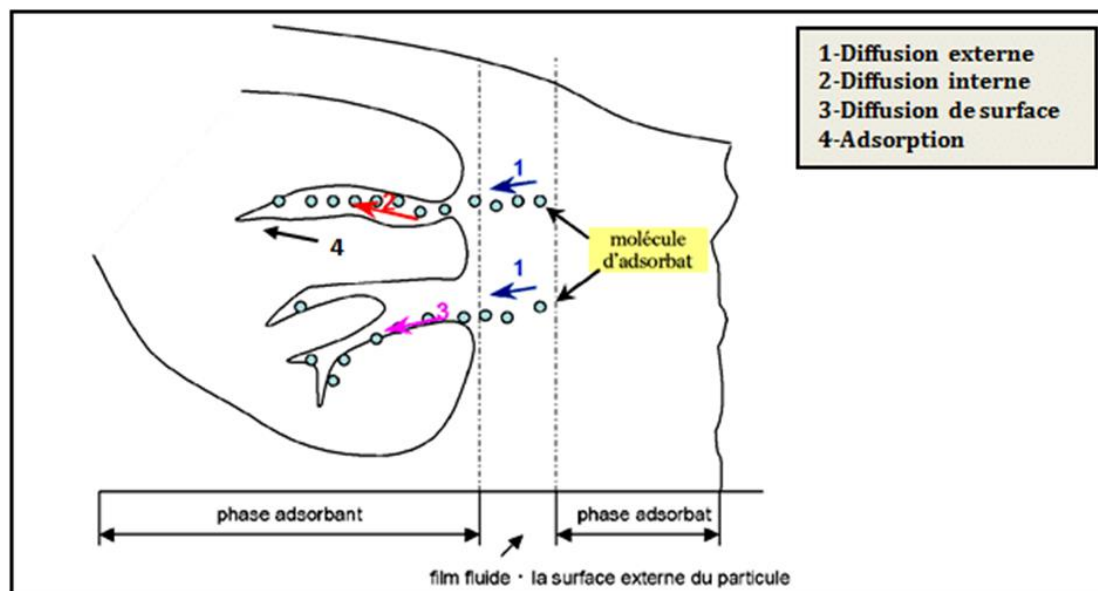


Figure I.9: Mécanisme d'adsorption sur un solide poreux.

1. L'adsorbât se diffuse de la phase liquide externe vers celle proche de la surface de l'adsorbant.
2. Il y a diffusion extragranulaire de la matière, impliquant le transfert du soluté vers la surface des grains à travers le film liquide.
3. Ensuite, survient le transfert intragranulaire de la matière, impliquant le mouvement de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
4. Enfin, il y a la réaction d'adsorption au contact des sites actifs, où une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [18].

V.5. Isothermes d'adsorption

V.5.1. Définition

La quantité d'adsorption fixée à une température donnée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe appelée « isotherme d'adsorption ». La quantité adsorbée peut être calculée à l'aide de l'équation suivante [19] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)VM}{m} \quad (1)$$

Avec :

V : Volume de la solution (L).

m : Masse d'adsorbant (g).

M : Masse molaire du métal (g.mol⁻¹)

C₀ : Concentration initiale du métal (mol.L⁻¹).

C_e : Concentration à l'équilibre du métal (mol.L⁻¹).

V.5.2. Modèles d'isothermes

La modélisation des isothermes d'adsorption est une approche mathématique visant à décrire et à représenter de manière quantitative la relation entre la quantité de substance adsorbée et la pression (ou la concentration) à une température constante. Différents modèles mathématiques ont été développés pour ajuster les données expérimentales d'adsorption et fournir des paramètres caractéristiques du système adsorbant-adsorbat. Parmi les modèles les plus couramment utilisés [20] :

V.5.2.1. Modèle De Freundlich

Freundlich (1909) a proposé un modèle empirique basé sur la relation entre la quantité d'adsorption Q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e , la représentation graphique de l'équation en $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ permettent de déterminer K_F et n , suivant cette relation :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

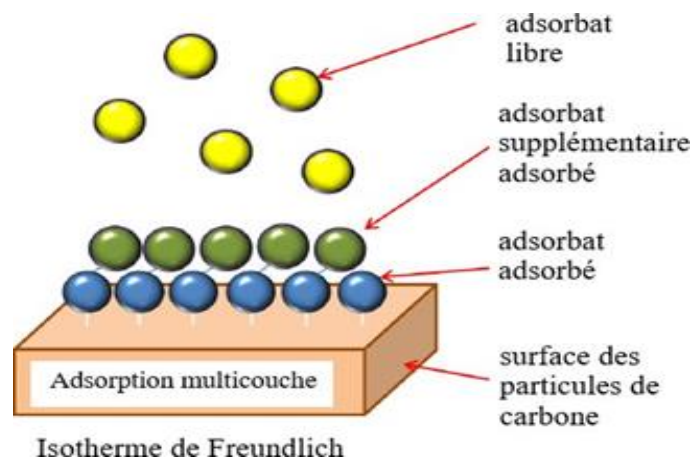
K_F : est la constante de Freundlich

Q_e : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg.g⁻¹).

C_e : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg.L⁻¹).

n : est l'intensité d'adsorption.

Il est généralement admis que des valeurs inférieures de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, tandis que des valeurs plus élevées indiquent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est souvent remplacée par « $1/n$ » ou le facteur d'hétérogénéité.



Isotherme de Freundlich

Figure I.10 : Modèle d'adsorption de Freundlich.

V.5.2.2. Modèle de Langmuir

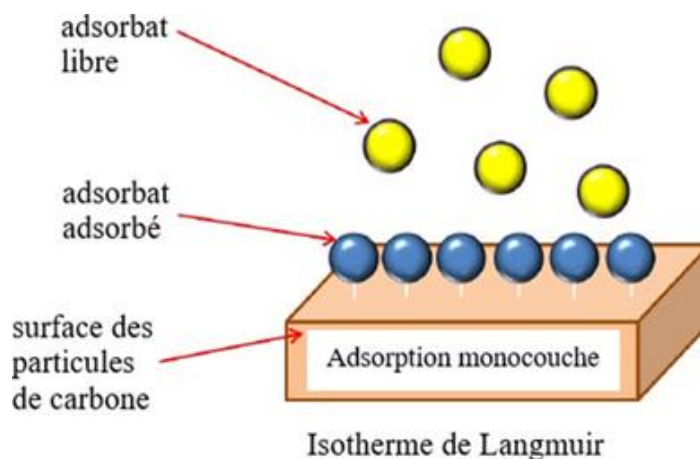
Selon Langmuir (1915), à l'équilibre, il a décrit l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

Q_e : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}).

Q_m : la capacité d'adsorption maximale (mg.g^{-1}).



Isotherme de Langmuir

Figure I.11 : Modèle d'adsorption de Langmuir.

R_L : le rapport des constantes de vitesses d'adsorption (L.mg^{-1}), il est calculé selon l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

C_0 : la concentration initiale (mg.L^{-1}).

$R_L = 0$: il est irréversible.

$0 < R_L < 1$: favorable.

$R_L = 1$: linéaire.

$R_L > 1$: non favorable.

V.5.3.3. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie du remplissage volumique des micropores décrit que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores [21].

L'isotherme de D–R peut être exprimée par sa forme linéaire :

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5)$$

Avec :

Q_e : la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg.g⁻¹) .

Q_m : capacité maximale d'adsorption.

β : une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol².kJ⁻²).

ε : le potentiel de Polanyi $\varepsilon = \ln(1 + 1/C_e)$.

C_e : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg. L⁻¹).

R : la constante de gaz parfaits (kJ. K⁻¹.mol⁻¹).

L'énergie moyenne d'adsorption E (kJ.mol⁻¹) peut être obtenue à partir des valeurs de β en utilisant l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (6)$$

L'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes sur ces propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique.

- $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- $8 < E < 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$: l'échange d'ions est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule.

V.5.2.4. Modèle De Temkin

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que pendant l'adsorption, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de récupération θ . A partir de tracé Q_e en fonction de $\ln(C_e)$, les valeurs β et K_T peuvent être déterminées. Le modèle de Temkin a été exprimé par l'équation suivante [22] :

$$Q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln KT + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (7)$$

Avec :

β : constante de Temkin

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹).

BT : la variation en énergie d'adsorption (J.mol⁻¹).

K_T : la constante de Temkin (L.mg⁻¹)

V.5.2.5. Modèle de Sips

Le modèle Sips est le modèle isotherme à 3 paramètres le plus applicable pour l'adsorption monocouche. Le modèle Sips peut décrire des systèmes homogènes ou hétérogènes. L'équation linéaire du modèle isotherme de Sips est donnée par l'équation [22] :

$$\ln\left(\frac{Q_t}{Q_e - Q_t}\right) = \ln K_S + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

Avec :

1/n : C'est l'exposant du modèle Sips.

KS : La constante de Sips (L.mg⁻¹).

V.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption vise à déterminer le temps requis pour atteindre l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant, offrant ainsi des indications sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les phases liquide et solide. Elle permet également la modélisation de la cinétique d'adsorption, avec plusieurs approches répertoriées dans la littérature [19].

V.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren a été utilisé pour vérifier l'interaction physique entre les molécules absorbées et la surface du matériau. La forme linéaire de l'équation du pseudo-premier ordre est décrite par l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (9)$$

Où :

K₁ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t.

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

t : temps (min).

V.6.2. 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. Il s'exprime comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 K_2} + \frac{t}{Q_e} \quad (10)$$

Où :

K₂ : (mg.g-1.min-1) est la constante de vitesse.

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t.

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

t : temps (min).

V.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaires a été largement appliqué pour décrire le processus de transfert de masse à l'intérieur des particules adsorbantes [23].

L'équation linéaire de diffusion intra-particulaires donne selon l'équation :

$$Q_t = K_d \sqrt{t} + C \quad (11)$$

Où :

K_d : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹).

C : La valeur de l'épaisseur de la couche limite.

t : temps (min).

V.6.4. Modèle d'Elovitch

L'équation repose sur le principe cinétique selon lequel le nombre de sites d'adsorption croît de manière exponentielle avec l'adsorption, permettant ainsi la formation de multicouches d'adsorption. Ce modèle est décrit par l'équation suivante [24] :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (12)$$

Avec :

α : le taux d'adsorption initiale en (mg.g⁻¹.min⁻¹).

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g.mg⁻¹).

t₀ = 1/ (α + β) : temps de début d'adsorption.

**CHAPITRE III : LES
BIOSORBANTS-
MAGNETIQUES**

La chimie verte, également appelée chimie durable ou écologique, est un domaine de la chimie qui cherche à concevoir des processus et des produits chimiques respectueux de l'environnement et de la santé humaine. Son objectif principal est de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la génération de substances nocives tout au long du cycle de vie d'un produit chimique. La chimie verte cherche à promouvoir une utilisation plus responsable des ressources naturelles, à réduire les risques pour la santé humaine et l'environnement, et à favoriser un développement durable.



I. GENERALITES

Les déchets résultant de la transformation des matières premières sont généralement considérés comme ayant peu ou pas de valeur marchande. Cependant, l'utilisation de ces sous-produits comme matériau vise à leur donner de la valeur et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux riches en tanins et en lignine, comme l'écorce et la sciure de bois. Ces dernières décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux portant sur l'utilisation de sous-produits industriels et de déchets agricoles comme supports d'adsorption, par exemple l'utilisation de pin pour le traitement des effluents contenant des métaux lourds [25].

II. LES BIOSORBANTS ET FILAO (CASUARINA EQUISETIFOLIA)

II.1. Définition

Les biosorbants sont des matériaux d'origine biologique ou dérivés de substances biologiques utilisés pour éliminer ou réduire les concentrations de substances indésirables, telles que des polluants, des métaux lourds, des colorants ou des composés organiques, de solutions liquides. Les biosorbants sont souvent utilisés dans des processus de purification de l'eau, dans le traitement des eaux usées, la décontamination des sols, ou même dans des applications industrielles pour récupérer des métaux précieux.

La principale méthode d'élimination des substances indésirables par les biosorbants est l'adsorption, un processus où les substances à éliminer sont retenues à la surface du matériau biosorbant. Les biosorbants peuvent être d'origine naturelle, tels que des biomasses végétales, des résidus agricoles, des microorganismes, ou synthétisés à partir de biomolécules ou de polymères spécifiques. Ils peuvent également être modifiés chimiquement pour améliorer leurs propriétés d'adsorption [26].

II.2. Les avantages des biosorbants

Les biosorbants présentent plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes d'épuration des effluents, notamment en termes d'efficacité, de coût et d'impact environnemental. Les biosorbants à base de résines naturelles, ont montré une efficacité importante dans la rétention des métaux lourds et des polluants organiques grâce à leurs composants chimiques. Les études comparatives ont montré que les biosorbants peuvent avoir une capacité de rétention supérieure à celle des adsorbants conventionnels [27]. Les biosorbants sont généralement des matériaux abondants dans la nature ou sont des sous-produits agricoles ou industriels, ce qui en fait des matériaux disponibles et économiques. Ils sont moins coûteux que les matériaux artificiels traditionnels utilisés dans les systèmes d'épuration des effluents.

Il s'agit souvent des déchets végétaux ou animaux, ce qui signifie qu'ils sont déjà présents dans l'environnement et ne nécessitent pas de production supplémentaire. De plus, ils peuvent être régénérés après leur utilisation, ce qui réduit l'impact environnemental global de la méthode.

Les biosorbants sont des matériaux naturels et renouvelables, ce qui les rend adaptés à des applications à long terme. Ils peuvent être cultivés, élevés ou reproduits pour être utilisés à nouveau dans le processus d'épuration des effluents [28].

II.3. Filao (*Casuarina Equisetifolia*)

La *Casuarina Equisetifolia* est donc une espèce polyvalente et robuste, jouant un rôle important dans les écosystèmes côtiers et fournissant une gamme d'utilisations pratiques dans diverses industries.

La *Casuarina Equisetifolia* est souvent utilisée pour la stabilisation des sols dans les zones côtières en raison de sa tolérance au sel et de son système racinaire profond. Son bois, dense et durable, est également utilisé dans la construction de bateaux, de meubles, de poteaux et dans d'autres applications où une résistance élevée est nécessaire.

En raison de sa croissance rapide et de sa capacité à fournir de l'ombre dense, elle est souvent plantée à des fins d'ornementation dans les parcs, les jardins et le long des routes dans les régions tropicales et subtropicales.

La *Casuarina Equisetifolia* est un arbre élancé qui peut atteindre une hauteur de 20 à 35 mètres, avec un tronc droit et cylindrique. Les jeunes arbres ont souvent une forme conique, tandis que les spécimens matures développent une couronne plus étalée, elle est largement répandue dans les régions côtières des climats tropicaux et subtropicaux à travers le monde [29].



Figure I.12 : *L'arbre de Casuarina Equisetifolia.*

Les feuilles de la *Casuarina Equisetifolia* ressemblent à des écailles vert foncé disposées en rangées régulières le long des branches. Elles sont réduites en de minuscules segments en forme d'aiguilles, ce qui leur donne une apparence similaire à celles des feuilles de prêle, d'où son nom latin "*Equisetifolia*".



Figure I.13 : *Les aiguilles de Casuarina Equisetifolia.*

Les cônes mâles de la *Casuarina Equisetifolia* sont de petits organes cylindriques, souvent rougeâtres, qui apparaissent en grappes le long des branches. Ils libèrent du pollen qui est transporté par le vent pour féconder les cônes femelles. Les cônes femelles sont plus gros et globuleux, généralement verts ou bruns. Ils se développent également le long des branches et renferment de nombreuses petites graines ailées.



Figure I.14 : *Les cônes de Casuarina Equisetifolia.*

Les fleurs de la *Casuarina Equisetifolia* sont petites et discrètes, de couleur rougeâtre. Elles sont regroupées dans les cônes de l'arbre et sont pollinisées par le vent. La floraison peut varier en fonction de la région et de la saison.



Figure I.15 : *La rose de Casuarina Equisetifolia.*

II.4. Propriétés absorbantes

II.4.1. Propriétés physiques

Les biosorbants possèdent plusieurs propriétés importantes liées à leur structure poreuse et leur surface spécifique [30]. Voici quelques-unes de ces propriétés :

- Structure poreuse : Les biosorbants physiques présentent une structure poreuse qui peut être constituée de pores de différentes tailles, allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Cette structure poreuse permet une meilleure accessibilité des sites actifs de sorption, favorisant ainsi l'adsorption des contaminants. La taille, la distribution et la forme des pores peuvent varier en fonction de la méthode de préparation du biosorbant et du type de biomasse utilisé.
- Surface spécifique : La surface spécifique des biosorbants physiques est élevée en raison de leur structure poreuse complexe. Une surface spécifique élevée signifie qu'il y a plus de sites actifs disponibles pour l'adsorption des contaminants, ce qui améliore l'efficacité de la sorption. Cette surface spécifique élevée est généralement mesurée en mètres carrés par gramme ($m^2.g^{-1}$).
- Capacité d'adsorption : La structure poreuse et la surface spécifique élevée des biosorbants physiques leur confèrent une capacité d'adsorption élevée pour divers contaminants présents dans l'eau, les sols ou les gaz. Les sites actifs présents sur la surface du biosorbant permettent l'adsorption physique ou chimique des contaminants, ce qui entraîne leur élimination de l'environnement.
- Réversibilité : En raison de leur nature physique, les biosorbants peuvent généralement être régénérés et réutilisés après saturation en contaminants. Les contaminants adsorbés peuvent être récupérés par des techniques appropriées telles que la désorption thermique, la désorption chimique ou d'autres méthodes de régénération, permettant ainsi de prolonger la durée de vie et l'efficacité du biosorbant.

II.4.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des biosorbants sont essentielles pour comprendre leur capacité à adsorber des substances spécifiques et leur interaction avec les contaminants. Voici quelques aspects importants de ces propriétés chimiques [30] :

- Composition élémentaire : La composition élémentaire des biosorbants fait référence aux éléments qui composent leur structure chimique. Cela peut inclure des éléments tels que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore... etc. La composition élémentaire peut varier considérablement d'un biosorbant à un autre en fonction de sa source biologique et de son traitement.

- Chimie de surface : La chimie de surface des biosorbants concerne les réactions et les interactions qui se produisent à la surface du matériau lors de l'adsorption des contaminants. Les groupes fonctionnels présents à la surface du biosorbant jouent un rôle crucial dans l'adsorption. Ces groupes fonctionnels peuvent inclure des hydroxyles (-OH), des amines (-NH₂), des groupes carbonyles (-C=O), des acides carboxyliques (-COOH), ...etc. Les interactions telles que les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques, les interactions d'acidité-base, et les interactions de type π - π peuvent se produire entre les groupes fonctionnels du biosorbant et les molécules cibles.
- Principaux constituants : les biosorbants sont généralement constitués de polymères complexes qui peuvent être classés en deux principales fractions : la fraction pariétale et la fraction intracellulaire. La fraction pariétale des biosorbants se compose principalement de composés cellulaires externes, tels que les polysaccharides, les protéines, les lipides, les lignines, etc. Ces composés peuvent contenir des groupes fonctionnels qui facilitent l'adsorption des contaminants. Par exemple, les polysaccharides peuvent présenter des groupes hydroxyles qui favorisent les interactions avec les contaminants [31,32].

III. LES NANOPARTICULES MAGNETIQUE

III.1. Nanoparticule

Les nanoparticules sont de petites particules ayant des dimensions de l'ordre du nanomètre. Elles peuvent être composées de divers matériaux tels que des métaux, des oxydes, des polymères ou des composés organiques. En raison de leur taille extrêmement petite, les nanoparticules peuvent présenter des propriétés physiques, chimiques et optiques uniques par rapport à leurs homologues à l'échelle macroscopique. Par exemple, les nanoparticules métalliques peuvent avoir des propriétés magnétiques ou conductrices différentes de celles de leurs formes plus grandes [20].

III.2. Ferrofluide

Les ferrofluides sont en effet des matériaux magnétiques intéressants utilisés dans diverses applications, de l'industrie à la recherche en passant par la médecine. Ils consistent en une suspension colloïdale de nanoparticules magnétiques dans un liquide porteur.



Figure I.16 : Schéma de ferrofluide magnétique.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un ferrofluide, les nanoparticules magnétiques s'alignent avec les lignes de champ magnétique, ce qui donne au fluide des propriétés magnétiques uniques. Cette capacité à répondre aux champs magnétiques et à modifier leur viscosité en fonction de l'intensité du champ les rend extrêmement utiles dans diverses applications [33].

IV. LES BIOSORBANTS MAGNETIQUES

IV.1. Définition

Les biosorbants magnétiques sont des matériaux utilisés pour l'adsorption de substances polluantes ou indésirables, qui présentent la particularité d'être magnétiques. Ces matériaux sont capables d'attirer et de retenir des contaminants grâce à leurs propriétés magnétiques, ce qui facilite leur récupération après utilisation. En résumé, les biosorbants magnétiques sont des agents de dépollution qui combinent les capacités d'adsorption des biosorbants avec la facilité de manipulation offerte par leur caractère magnétique [34].



Figure I.17 : *Les aiguilles de Casuarina Equisetifolia magnétiques.*

IV.2. Synthèse des biosorbants-magnétiques

La fabrication de ces biosorbants magnétiques implique la combinaison de deux composants principaux : - La biomasse utilisée peut provenir de diverses sources telles que les résidus agricoles, les déchets de bois, ou d'autres matériaux organiques.

- Les nanoparticules métalliques, qui peuvent être constituées des oxydes de métaux tels que le fer, sont également intégrées au processus de fabrication.

IV.3. Mécanisme des biosorbants-magnétiques

Le mécanisme d'adsorption des biosorbants magnétiques pour la purification des eaux est basé sur plusieurs interactions chimiques et physiques. Les principales fonctionnalités responsables de l'adsorption des contaminants comprennent les groupes fonctionnels tels que les carboxyles, amines, thiols, et les groupes carboxylates et ammoniums. Les biosorbants magnétiques peuvent adsorber des cations et des anions en fonction de la charge de surface et du pH de l'environnement.

- Pour les cations, l'adsorption est favorisée par l'interaction électrostatique, la complexation, la co-précipitation, l'échange d'ions, la liaison hydrogène, la chimisorption, la chélation ou la complexation. Les groupes fonctionnels principaux impliqués dans l'adsorption des cations comprennent les groupes carboxyle (-CO), ester (-COO), groupes métalliques (Fe/Ni/Ti/Zr - O/OH), amines (-NH₂), groupes hydroxyle (OH) et groupes carboxylique (COOH).
- Pour les anions, l'adsorption est favorisée par l'interaction électrostatique, la complexation, la co-précipitation et la liaison hydrogène. Les groupes fonctionnels principaux impliqués dans l'adsorption des anions comprennent les groupes carboxyle (-CO), hydroxyle (OH), amine (-NH₂) et groupes carboxylique (COOH) [35].

IV.4. Régénération

Le recyclage des biosorbants magnétiques implique la récupération de ces matériaux après leur utilisation pour adsorber des contaminants. Certains points clés de ce procédé fournis comprennent [36] :

1. Études de réutilisation : Des études ont exploré la capacité de recyclage des biosorbants magnétiques, et certaines ont rapporté une réutilisation réussie (3-7 fois) sans réduction significative de la capacité d'adsorption à l'échelle du laboratoire.
2. Techniques de désorption : Différents acides et bases, tels que NaOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃, Ca(NO₃)₂ et NaNO₃, sont utilisés pour désorber les contaminants des biosorbants magnétiques.
- Des solvants organiques, dont l'acide acétique et l'EDTA sont utilisés pour régénérer les biosorbants magnétiques. Le méthanol, l'éthanol et l'acétone sont réputés avoir une capacité de régénération plus élevée pour séparer les contaminants organiques des biosorbants magnétiques.

P

artie II : ETUDE EXPERIMENTALE

La présente partie est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, les matériels et produits.

A- La synthèse d'extractant solide à base des particules magnétiques utilisées dans notre étude (Filao-magnétique).

B- l'étude de la sorption de Th(IV) à partir d'une solution aqueuse par le Filao-magnétique.

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 :

- ✓ Effet de masse d'extractant.*
- ✓ Effet du pH initial de la phase aqueuse.*
- ✓ Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en cation métallique Th (IV).*
- ✓ Effet du temps.*

I. PRODUITS CHIMIQUES

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

Tableau II.1 : Réactifs et solvants utilisés.

| Réactif | Formule | Fournisseur |
|---------------------|---|---------------|
| Nitrate de thorium | Th (NO ₃) ₄ •4H ₂ O | FLUKA |
| Acide chlorhydrique | HCl, 36,5-38% | SIGMA-ALDRICH |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | SIGMA-ALDRICH |
| Acide nitrique | HNO ₃ | RIEDEL-DEHAEN |
| Acide sulfurique | H ₂ SO ₄ , 96% | VWR |
| Acide acétique | CH ₃ -CO-OH | SIGMA-ALDRICH |
| Chlorure ferreux | FeCl ₂ . 4H ₂ O | SIGMA-ALDRICH |
| Chlorure ferrique | FeCl ₃ . 6H ₂ O | SIGMA-ALDRICH |

II. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE

Pour les expériences, des équipements de laboratoire standard ont été employés, notamment des Erlenmeyers, des béchers, des pipettes de 2 et 5 mL, des fioles jaugées de différents volumes (10, 20, 25, 50, et 250 mL), des entonnoirs, des tubes à essais et des micro-pipettes de volumes variables (10-100 µL). De plus, un aimant permanent a été utilisé pour la récupération des extractants magnétiques dans la phase aqueuse.

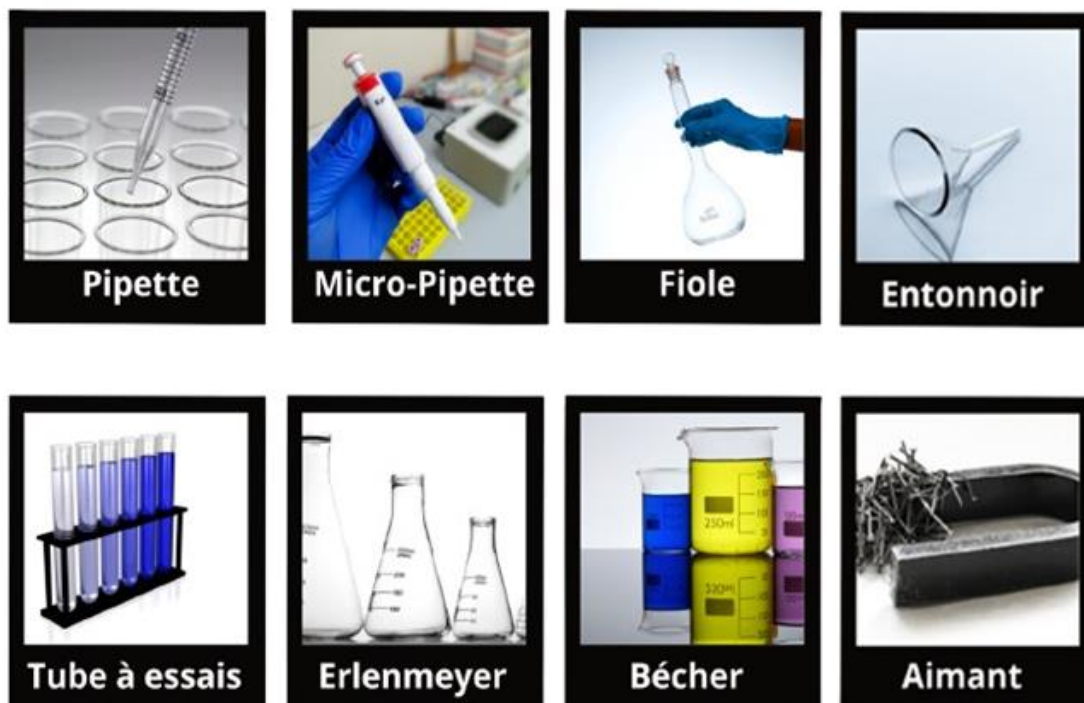


Figure II.1 : Instruments de laboratoire utilisés.

Et pour l'appareillage :

- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa).
- Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type (SPECORD 210/plus).
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type balance analytique (OHAUS).
- L'agitation est faite avec un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type agitateur multiposte (HAIER PLATE-FORME SECOUEUR).
- Homogénéisation des solutions par Vortex de marque (IKA-GENIUS 3).
- Séchage, chauffage, étuvage, vieillissement, cuisson et durcissement de précision (MEMMERT).



Figure 0.2 : *Appareillages utilisés.*

Pour la caractérisation de notre extractant, les différents appareils utilisés sont :

- Un diffractomètre Rigaku Miniflex 600 (DRX).
- Un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum Two (IRTF).
- Une ATG haute résolution TA Instruments Q Série Q 600 SDT (ATG).

III. SYNTHÈSES DE BIOSORBANT-MAGNETIQUE

III.1. La préparation du biosorbant

Pour une meilleure utilisation du biosorbant, nous devons passer par les étapes suivantes :

- Lavage : les feuilles de *Casuarina Equisetifolia* ont été lavés avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés.
- Séchage : le séchage des matériaux a été réalisé jusqu'à masse constante au moyen d'une étuve, entre 50 et 60°C. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire. A titre d'exemple, des algues marines ont été séchées à l'aide de l'énergie solaire par Kaewsarn et Yu (2001) et Leusch et al. (1995) [37].
- Broyage et Tamisage : le broyage a été réalisé en vue d'obtenir des particules de taille inférieure à 200 µm. Le tamisage a été réalisé pour l'obtention des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire. Cette opération a été effectuée mécaniquement en utilisant un tamis.

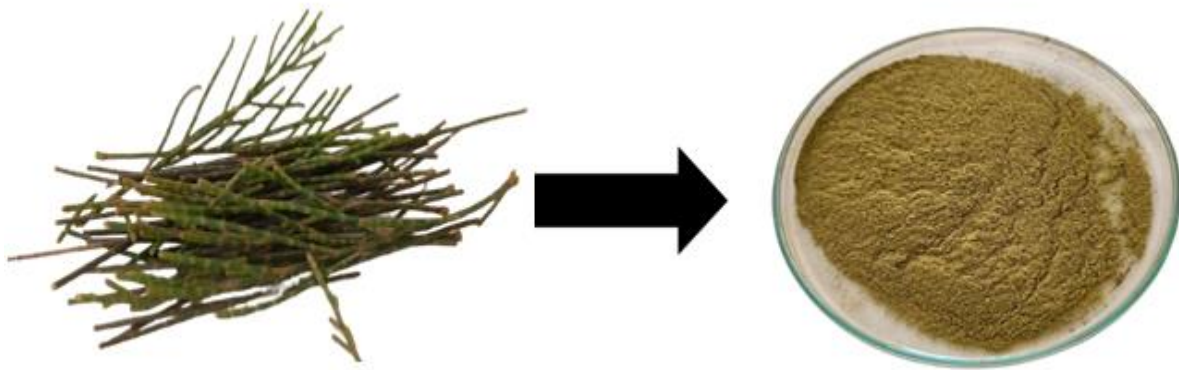


Figure II.3 : Aiguilles de *Casuarina Equisetifolia*. **Figure II.4** : Aiguilles de *Casuarina* à 200 µm.

III.2. Synthèse de ferrofluide magnétique

Les nanoparticules magnétiques superparamagnétiques (NPs) ont été préparées à l'aide d'une méthode de coprécipitation chimique classique. Cette méthode est l'un des moyens les plus simples de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de fer de diamètre inférieur à 20 nm.

Selon cette méthode, Les nanoparticules magnétique (NPs) Fe_3O_4 ont été synthétisées par la coprécipitation de sels ferreux (Fe^{2+}) et de ferrique (Fe^{3+}) avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH). $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,64 mol) et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,28 M) ont été dissous dans 250 ml d'eau distillée sous azote, de sorte que $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$.

Après dissolution complète du mélange à température ambiante, 50 ml d'hydroxyde de sodium (1,5 M) ont été ajoutés goutte à goutte au mélange réactionnel, qui a été agité mécaniquement

à 300 tours/minute (pH= 9 à 11). Dès l'ajout des premières gouttes de la base, il est remarqué que la solution commence à noircir, c'est la formation de Fe₃O₄. Afin d'obtenir une homogénéité de la solution, le mélange réactionnel est maintenu pendant 60 minutes à 70 °C avec une agitation vigoureuse continue.

Les nanoparticules de Fe₃O₄ ont été recueillies à l'aide d'un aimant permanent et soigneusement rincées quatre fois avec de l'éthanol et l'eau distillée pour éliminer toute impureté inerte ou non réactive.

Enfin, les nanoparticules de Fe₃O₄ ont été redispersées dans de l'eau distillée après une sonication de 5 minutes, et la suspension ainsi obtenue a conduit à la formation *du ferrofluide magnétique à base d'oxyde de fer*.

Ensuite les particules précipitées ont été lavées séparées par décantation magnétique et séchées dans un dessiccateur à température ambiante. Les échantillons séchés ont ensuite été stockés en vue d'une caractérisation ultérieure.

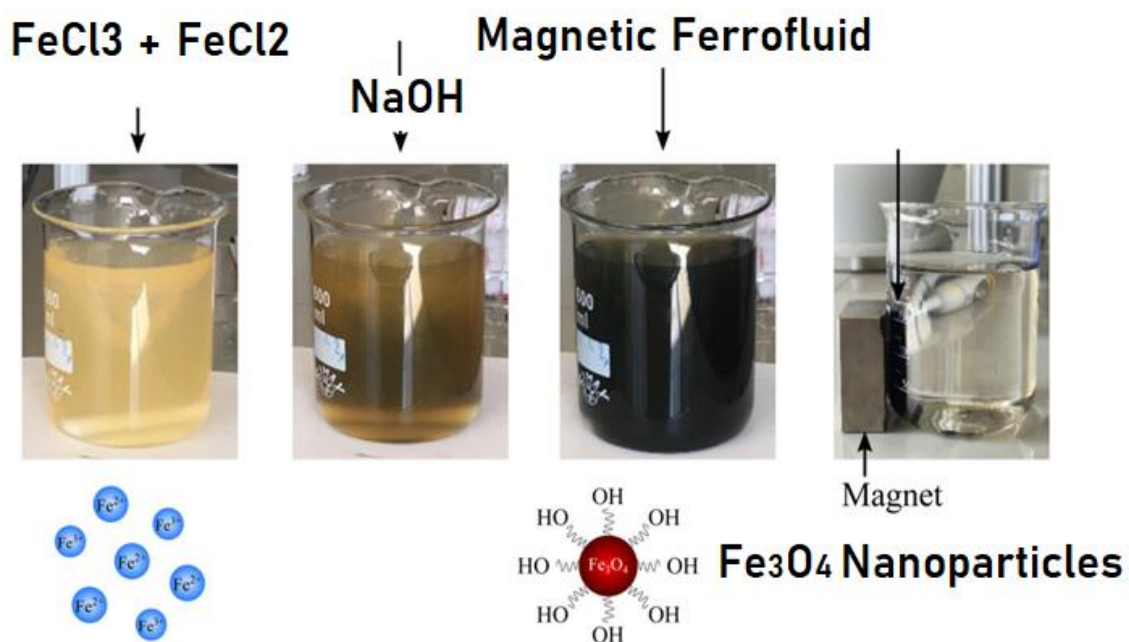


Figure II.5 : *Synthèse de ferrofluide magnétique.*

Réaction de synthèse :



Il faut noter que la taille, la composition et les propriétés physico chimiques des nanoparticules sont déterminées par des critères tels que la nature du solvant, la concentration et la nature des sels dans le milieu aqueux, le pH ou la durée et la température de la réaction.

III.3. Protocole de magnétisation :

Une quantité de 0,5 g du biosorbant est mélangée avec 1,5 g de ferrofluide dans un volume de méthanol compris entre 15 et 20 mL. Le mélange est ensuite agité pendant une durée de 2 heures, suivi d'une période de repos de 24 à 48 heures jusqu'à évaporation complète du méthanol. Les particules magnétiques obtenues sont ensuite lavées avec de l'eau distillée, puis séchées à 50 °C [38].



Figure II.6: Les aiguilles de Casuarina Equisetifolia magnétiques.

IV. PREPARATION DES SOLUTIONS

IV.1. Préparation de la solution mère du Thorium à 500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$

Une solution de thorium à une concentration de 500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ a été préparée comme solution mère. À partir de cette solution mère, d'autres solutions diluées de thorium ont été préparées en respectant la loi de dilution : $C_1V_1=C_2V_2$

Une quantité précise du thorium (0,0690 g) a été pesée et placée dans une fiole jaugée de 250 mL. Ensuite, la fiole a été remplie avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, assurant ainsi un volume total de 250 mL dans la solution.

IV.2. Préparation de la solution de HCl

Une solution de HCl à une concentration de 9N a été préparée en utilisant de l'acide chlorhydrique (HCl) à 37% avec une densité de 1,18. Dans une fiole jaugée de 250 mL, une quantité de 187,97 mL d'acide chlorhydrique à 37% a été mesurée. Ensuite, cette quantité a été diluée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, assurant ainsi un volume total de 250 mL dans la solution.

IV.3. Préparation de la solution d'ArsénazoIII

Pour la préparation de la solution d'ArsénazoIII à 10^{-3} M, une masse de 0,0080 g a été pesée, mise dans une fiole jaugée de 10 mL et puis complétée avec de l'éthanol.

V. PROCEDURE D'EXTRACTION DES METAUX

L'extraction du Th(IV) à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-solide est effectuée dans des erlenmeyers. Un volume précis de la solution contenant le thorium

à extraire (5 mL) est mis en contact avec une quantité déterminée de notre extractant. Ce processus est réalisé pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre, en respectant des conditions fixes telles que le pH initial (pHi), etc. À la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées à l'aide d'un aimant.

V.1. Effet de masse du biosorbant

Des masses différentes de particules du biosorbant-magnétique ont été pesées (0,0050 g à 0,3000 g) et placées dans des erlenmeyers contenant des solutions de la même concentration du Thorium et sous agitation à 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes. Après le temps d'équilibre, des échantillons de la phase aqueuse ont été prélevés pour une analyse UV-Visible.

V.2. Influence de pH initial

L'effet de pH a été optimisé en introduisant une masse de biosorbant-magnétique $m = 0,0100$ g dans des erlenmeyers, puis en versant 5 ml de la solution contenant le Thorium avec la même concentration dans chaque erlenmeyer. L'adsorption a été réalisée à différents pH allant de 1,5 à 8,5 et sous agitation à 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes, pendant un temps d'équilibre. Le pH a été ajusté en ajoutant des solutions diluées d'acide nitrique (HNO_3) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH).

V.3. Effet de la concentration initiale du Thorium

Diverses solutions du Th(VI) à concentrations différentes (entre $500 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$), ont été préparées dans des erlenmeyers et mélangées chacune avec la même masse de l'adsorbant (0,01g), un pH=3 fixé et sous agitation à 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes. Après le temps d'équilibre, des prélèvements sont faits pour chaque solution et pour les analyser par l'UV-Visible.

V.4. Effet du temps de contact

Dans l'étude de la cinétique d'adsorption du Th(IV) par le biosorbant-magnétique à une température ambiante, un volume de 5 mL de solution du Th(IV) a été mis en contact à différents temps avec 0,01g d'adsorbant dans un erlenmeyer sous une vitesse d'agitation moyenne de 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes dont nous avons fixé le pH=3 et à une concentration de $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Ces échantillons ont été séparés pendant des périodes définies du ($t = 3$ à 120 min) grâce à un aimant.

V.5. Etude de l'élution

V.5.1. Effet de la nature de l'éluant

Dans des erlenmeyers une quantité de biosorbant-magnétique saturé (0,0100 g) est mélangé avec 5 mL de différentes solutions suivantes : HCl, CH_3COOH , HNO_3 , H_2SO_4 , avec une concentration de 1 mol/L et l'eau distillée. Les mélanges sont mis sous agitation pendant 60

min sur un banc vibrant, ensuite ils sont séparés par un aimant et la phase aqueuse sera analysé par l'UV-visible.

V.5.2. Effet de la concentration de l'éluant

Après la détermination de l'éluant le plus efficace, une masse $m= 0,0100$ g de l'extractant saturé est introduite dans des erlenmeyers, puis 5 ml de l'éluant choisi sont ajoutés dans chaque erlenmeyer à différentes concentrations de 0,1 à 2 mol.L⁻¹.

Les mélanges sont agités pendant le temps nécessaire sur un banc vibrant, puis les deux phases sont séparées et la phase aqueuse est analysée par UV-Visible.

V.5.3. Cinétique d'éluion

Cette étude permet de déterminer le temps nécessaire pour obtenir la meilleure efficacité de désorption. Dans les flacons, une masse $m= 0,0100$ g de biosorbant-magnétique saturé, dont 5 mL de l'éluant choisi est introduit. Ensuite, des prélèvements sont effectués à des intervalles bien définis de 3 à 120 min.

VI.METHODE D'ANALYSE

Des prélèvements de 100 μ L de la solution métallique sont dosées par spectrométrie d'absorption UV-Visible après l'ajout de 2 mL de HCl à 9N pour chaque échantillon et 100 μ L d'Arsénazo [38].

P

artie III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans notre laboratoire, nous nous concentrons sur l'extraction du Thorium « Th(IV) » en utilisant des extractants solides magnétiques qui ont été synthétisés et caractérisés. En effectuant l'analyse du métal par la méthode spectrophotométrique UV-visible.

Cette partie décrit et explique l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Effectivement, comme mentionné précédemment, le protocole expérimental réalisé tient compte de l'analyse de du thorium en tant que substance contaminante. L'utilisation d'aiguilles magnétiques de filao comme adsorbants permet de les séparer rapidement de l'environnement à l'aide d'un aimant permanent.

Ces recherches expérimentales mettent en évidence l'impact de divers paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du thorium, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption et la vitesse d'adsorption. La régénération de ce biosorbant est possible pour d'autres applications.

I. CARACTERISATION DU BIOSORBANT

I.1. Le pH de charge zéro (PH_{PCZ})

Le point de charge zéro (pH_{PCZ}), également connu sous le nom de point isoélectrique, est un paramètre crucial dans la caractérisation de l'acidité de surface de notre extractant. Il nous renseigne sur la nature des charges présentes à la surface du matériau [39].

I.1.1. Mode opératoire

Le point de charge nulle (ou zéro) a été déterminé par la méthode de l'addition de sel en utilisant une solution de KNO₃ à 0,1 mol.L⁻¹.

Le pH de la solution saline a été modulé dans une plage allant de 1,5 à 8,5 en utilisant des solutions de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹. Des volumes de 10 mL de ces solutions salines, ayant subi un ajustement de pH, ont été combinés avec 0,02 g d'extractant et agités sur un banc vibrant pendant une période de 24 heures. Par la suite, le pH final de chaque solution a été mesuré.

Un graphe a été construit en représentant la différence entre le pH final (pH_f) et le pH initial (pH_i) en fonction du pH initial (pH_i). Le pH_{pzc} a été déterminé comme l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses.

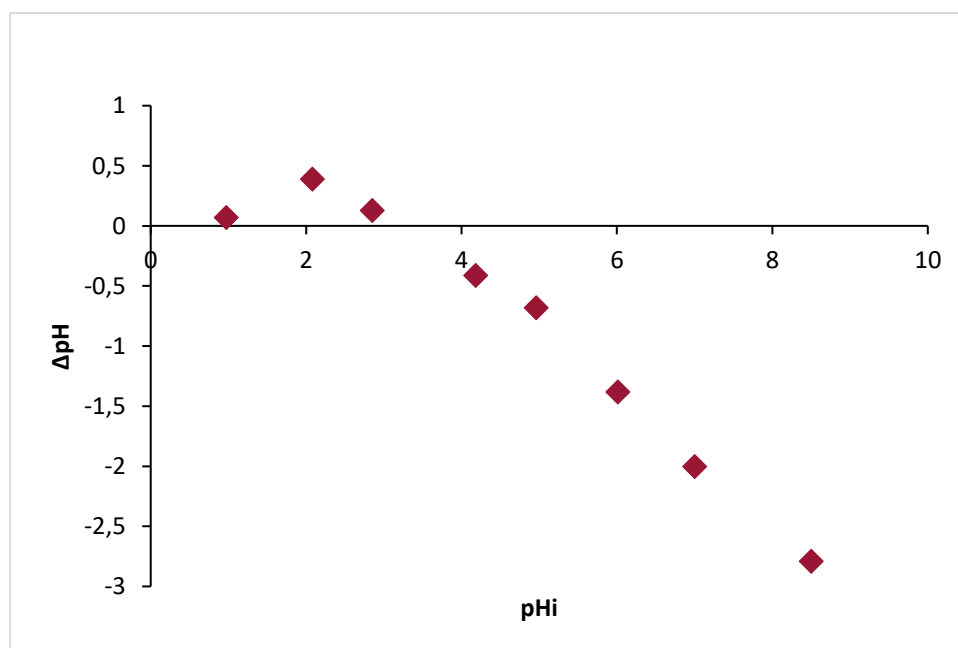


Figure III.1 : (pH_{pzc}) du biosorbant magnétique.

Les résultats de ces mesures sont représentés dans la figure III.1, à partir laquelle le point de charge zéro (pH_{pzc}) du biosorbant magnétique a été déterminé à $3 \pm 0,1$, dont notre extractant est d'une charge positive au-dessus de pH égale à 3 et de charge négative en dessous du pH égale à 3.

I.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) était importante pour étudier les groupes fonctionnels de notre biosorbant-magnétique (Filao-magnétique). Le spectre FTIR brut de *Casuarinna Equisetifolia* est représenté dans la figure III.2.

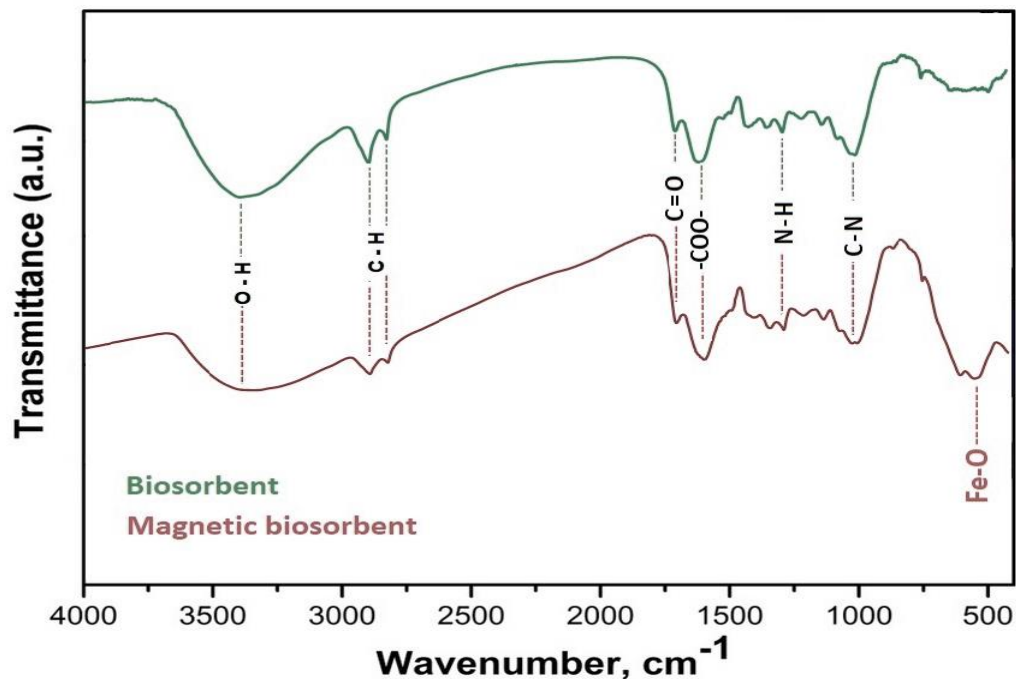


Figure III.2 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

D'après ce spectre, la large bande d'absorption observée à 3429 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement des groupes ($-\text{OH}$) et des groupes fonctionnels ($-\text{NH}$).

La bande observée à 2923 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'étirement alkyles ($\text{C}-\text{H}$). L'étirement caractéristique ($\text{C}=\text{O}$) est clairement visible à 1731 cm^{-1} . Une bande à 1627 cm^{-1} était due aux ions carboxylate ($-\text{COO}-$), une petite bande observée à 1451 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations d'étirement ($\text{N}-\text{H}$) du groupe amine, ces groupes carboxylate et amine pouvant faire partie de la proline comme l'un des composants de *Casuarinna Equisetifolia*. Une autre petite bande faible à 1317 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'étirement ($\text{C}-\text{O}$) des alcools ou des acides carboxyliques, et une bande plus intense à 1035 cm^{-1} pourrait être attribuée à l'étirement ($\text{C}-\text{N}$) de l'amine aliphatique [40-42].

Par ailleurs, un nouveau pic est observé à 578 cm^{-1} , dû à la vibration d'étirement de Fe_3O_4 sur le biosorbant-magnétiques cela signifie que la synthèse est réussie de nanoparticules Fe_3O_4 avec notre biosorbant modifié. La comparaison des résultats des spectres IRTF de biosorbant naturel et magnétique a montré que presque toutes les gammes spectrales du *Casuarinna Equisetifolia* ont été observées dans le composé magnétique [43].

I.3. Analyse Thermogravimétrique ATG- DTG

Les étapes de dégradation de l'analyse ATG de biomasse sélectionnée et de la biomasse magnétisé sont présentées dans la figure III.3.

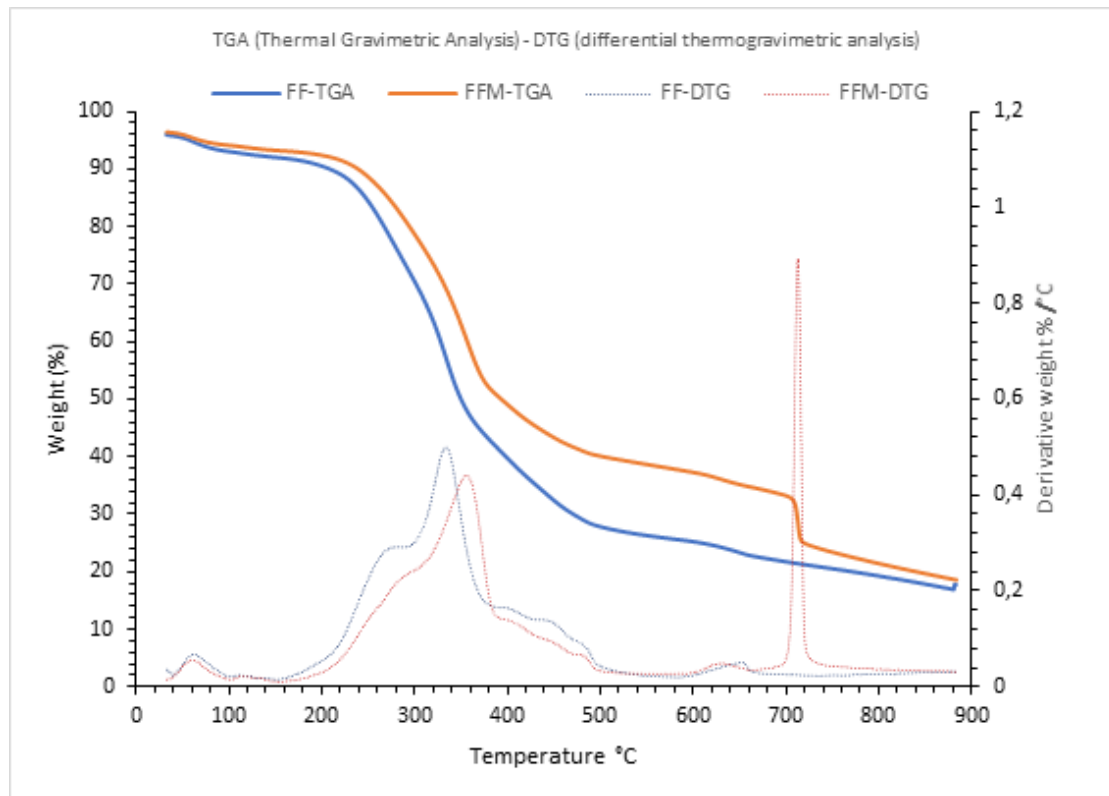


Figure III.3 : Spectre ATG et DTG du biosorbant magnétique.

D'après la figure III.3, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) nous ont permis de recueillir de nombreuses informations sur la stabilité thermique de nos échantillons. Il est clair que deux stades différents de perte de poids ont été observés dans la dégradation thermique des aiguilles de *Casuarina Equisetifolia* et trois stades différents de perte de poids pour les magnétiques.

Le premier stade indique la perte de molécules d'eau piégées 5 % de la perte de poids, et à environ 80-100 °C, tandis que la deuxième étape se produit à une température d'environ 200-500 °C, avec une décomposition thermique en perte de poids environ 39%.

Cette étape est attribuée à la dépolymérisation, décarboxylation et la dégradation des constituants de biosorbant (cellulose, hémicelluloses et lignine), aussi la carbonisation s'est produite pour les aiguilles de *Casuarina Equisetifolia* et de la biomasse magnétisé.

Au cours de la troisième étape, une réduction de masse importante à une température entre 650 et 750 °C pour les aiguilles de *Casuarina Equisetifolia* magnétiques ont été attribuées à la déshydroxylation des minéraux magnétiques qui existait dans la structure du nanocomposite magnétique synthétique [44].

I.4. Diffractomètre de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui est utilisée pour déterminer la composition minéralogique de nos échantillons et pour déterminer les propriétés interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. La figure III.4 présente Diffractogramme DRX de Fe_3O_4 et du biosorbant magnétique.

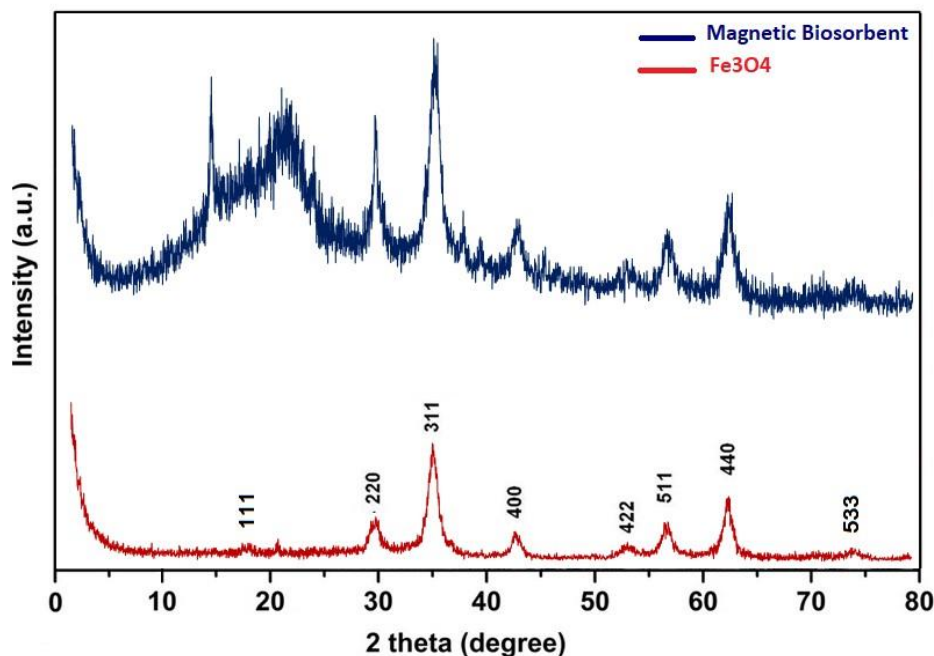


Figure III.4 : *Diffractogramme DRX de Fe_3O_4 et du biosorbant magnétique.*

La figure III.4 présente le diagramme DRX de notre biosorbant magnétique qui montre une série de pics de diffraction à environ $2\theta = 18^\circ, 30^\circ, 36^\circ, 43^\circ, 54^\circ, 58^\circ$ et 63° correspondant aux sept faces cristallines (111), (220), (311), (400), (422), (511) et (440), d'oxyde de fer Fe_3O_4 . La présence de ces pics est parfaitement conforme au modèle standard de la magnétite cristalline, ce qui confirme la réussite de la synthèse du Fe_3O_4 sur le biosorbant.

II. PROCEDURE D'ANALYSE DES IONS DE THORIUM (IV)

Avant la détermination de la courbe d'étalonnage nous avons déterminé la longueur d'onde maximale pour l'analyse des ions de Thorium (IV).

II.1. Détermination de λ_{max} du Thorium :

Une concentration de $500 \mu\text{mol.L}^{-1}$ a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du métal. L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 664 nm, cette dernière est celle de λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale. Pour doser le métal étudié, plusieurs solutions de ce dernier à différentes concentrations ont été préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère. Pour chaque solution, l'absorbance est mesurée à la longueur d'onde d'absorption ($\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$) par spectrophotométrie UV- visible.

La courbe d'étalonnage pour le Thorium par UV-visible est représentée dans la figure III.5 :

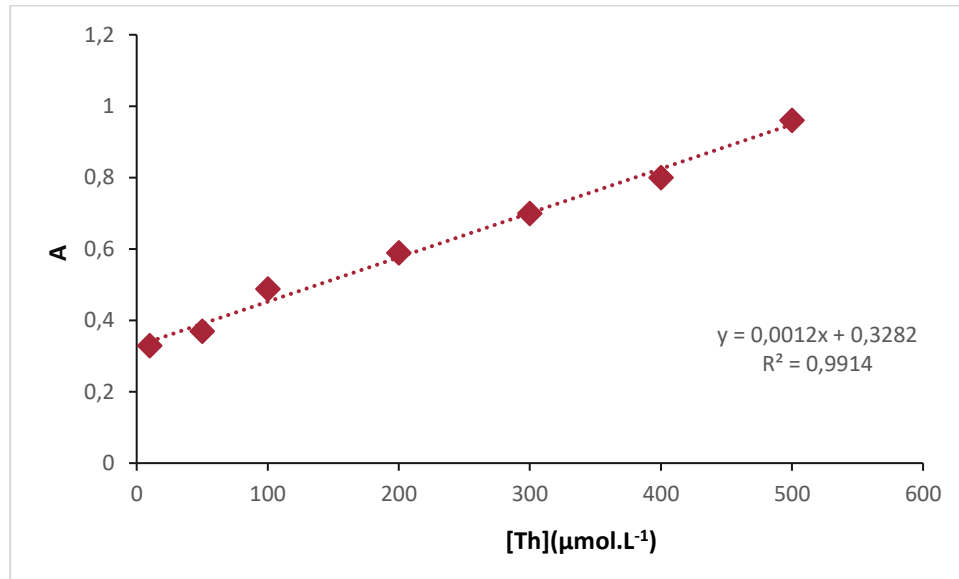


Figure III.5 : La courbe d'étalonnage du Th (IV).

La courbe d'étalonnage correspondante au dosage de Th(IV) est une droite dans le domaine de concentration étudié qui lie l'absorbance à la concentration, ce qui montre qu'elle obéit à la loi de Beer-Lambert avec un $R^2=0,9914$ dont l'équation est :

$$A = 0,0012[Th] + 0,3282$$

III. ETUDE D'ADSORPTION DU THORIUM

Le procédé d'extraction liquide-solide est réalisé par mélange d'une solution aqueuse contenant l'élément Th(IV) à extraire avec des concentrations bien connues, et une masse de biosorbant magnétique, sous une agitation de 250 tours par minute « tpm », à l'aide d'un banc vibrant. Les deux phases liquide et solide sont séparées, la phase solide est régénérée pour d'autres applications et la phase liquide est analysée par le spectromètre UV-Visible.

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

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)MV}{m}$$

Où :

C_e : la concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol.L⁻¹).

C_0 : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mol.L⁻¹).

V : le volume de la solution aqueuse (5 mL).

M : la masse molaire de métal.

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

III.1. Effet de la masse d'adsorbant

La masse d'adsorbant est l'un des facteurs influençant la performance d'adsorption. Pour obtenir la dose optimale d'adsorbant, différentes quantités d'adsorbant ont été mélangées avec 5 ml de solution du thorium. Sachant que le biosorbant est d'une taille de 200 μ m car elle présente une surface pour interagir avec les molécules par rapport aux particules de plus grande taille, d'après des études ultérieures [42].

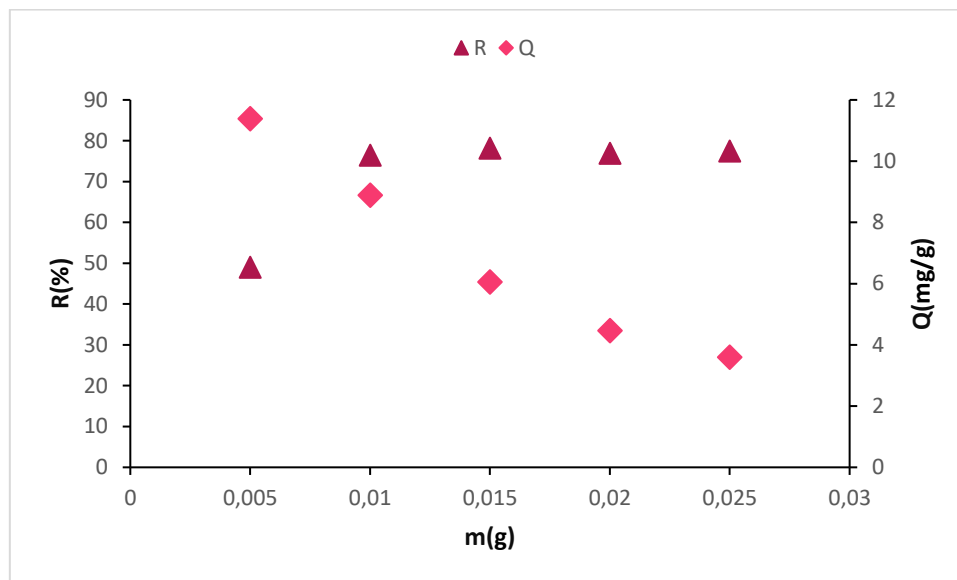


Figure III.6 : *Effet de la masse d'adsorbant ($V=5$ mL $\Phi=250$ tpm).*

Selon la figure III.6, l'efficacité d'élimination du métal a augmenté jusqu'à 79% à une masse de 0,01 g, tout en restant constante. Cette corrélation positive entre la quantité d'adsorbant et l'efficacité d'élimination est due à l'augmentation de la surface des sites actifs disponibles alors que la capacité d'adsorption diminue peut sembler paradoxale.

Une plus grande masse de biosorbant-magnétique peut également entraîner une augmentation de la distance que les contaminants doivent parcourir pour atteindre les sites actifs.

Cela peut affecter la diffusion des contaminants vers les sites actifs, réduisant ainsi la capacité d'adsorption malgré une plus grande quantité d'adsorbant disponible.

En résumé, bien que l'augmentation de la masse d'extractant puisse améliorer l'efficacité de l'adsorption en fournissant plus de sites actifs disponibles et en améliorant leur distribution, il existe une limite à la capacité d'adsorption au-delà de laquelle l'ajout de plus d'extractant ne contribue pas à augmenter la quantité totale de contaminants adsorbés.

Cette observation souligne l'importance de trouver un compromis entre l'efficacité et la capacité d'adsorption lors de la conception de systèmes d'adsorption pour le traitement des eaux usées ou d'autres applications similaires.

III.2. Effet du pH

Le pH initial de la solution joue un rôle crucial en déterminant l'état ionique ou moléculaire de l'analyte en solution, ainsi que la charge de surface de l'adsorbant et ses propriétés fonctionnelles. Cela a une influence directe sur les performances d'adsorption. la figure III.7 présente l'influence effet de pH sur l'extraction du thorium.

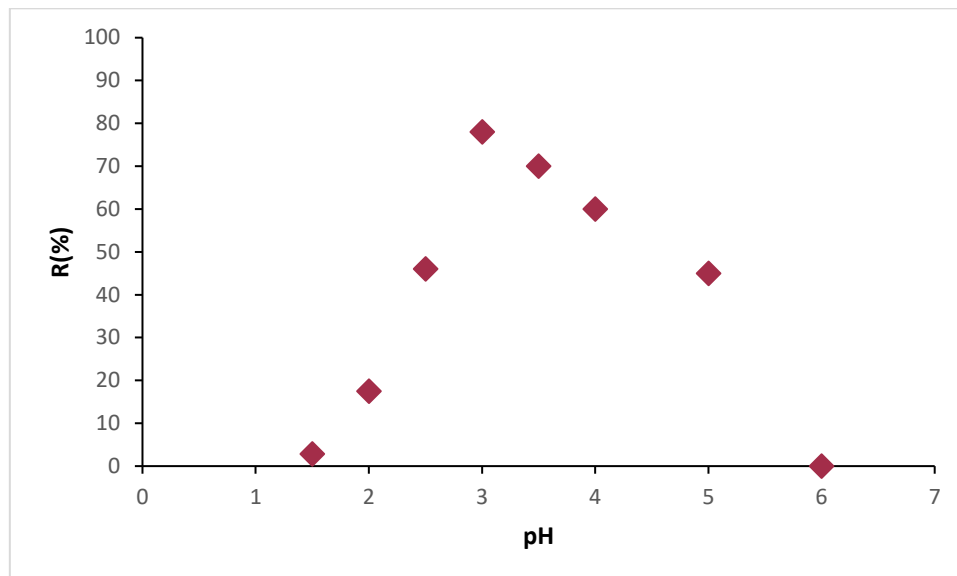


Figure III.7 : Effet de pH sur l'extraction du thorium ($m=0,01g$, $V=5 mL$, $\Phi=250 tpm$).

Lors de l'interprétation l'effet du pH sur l'adsorption, il est crucial de sélectionner une plage de pH appropriée en raison du comportement du thorium. Cette observation est cruciale pour la compréhension des processus de solubilisation et de précipitation du thorium dans différents environnements aqueux. L'analyse à l'aide du diagramme de prédominance de Médusa est présente dans la figure III.8.

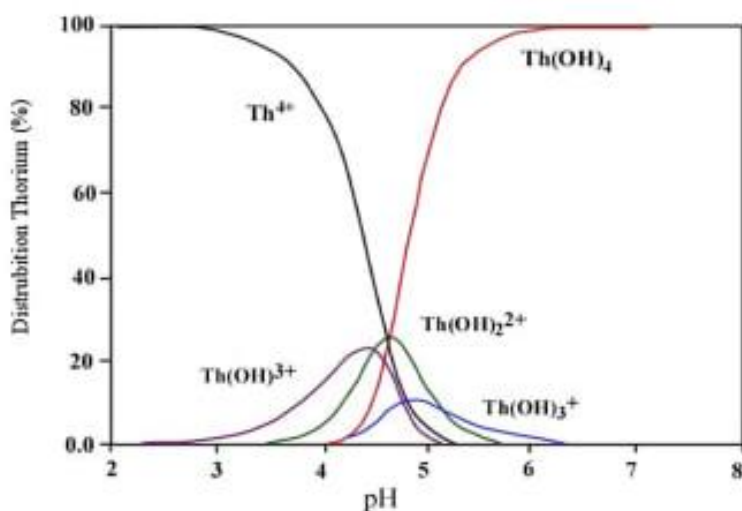


Figure III.8 : Diagramme de prédominance de médusa de Thorium.

Cette méthode est particulièrement utile pour prédire les conditions dans lesquelles la précipitation d'un composé métallique, tel que le thorium, peut se produire.

Lorsque le thorium est en solution aqueuse, il peut former différentes espèces chimiques en fonction du pH.

Ces espèces peuvent inclure des ions libres (Th^{4+}), des complexes avec des ligands présents dans la solution (les ions hydroxyde OH^-), ou des précipités solides (comme $\text{Th}(\text{OH})_4$).

Dans le cas où le thorium commence à se précipiter de manière significative lorsque le pH dépasse 4, cela signifie que la concentration des espèces précipitées ($\text{Th}(\text{OH})_4$) devient notablement plus élevée à des valeurs de pH supérieures à 4.

En raison de ses propriétés chimiques particulières, le thorium présente une tendance à se précipiter à des valeurs de pH élevées, ce qui signifie que sa solubilité diminue au fur et à mesure que le milieu devient plus basique.

Cette information est essentielle pour la conception et l'optimisation des processus de séparation et de purification impliquant le thorium, en particulier dans le contexte de la gestion des déchets industriels et des activités nucléaires.

L'étude d'effet du pH initiale sur l'extraction de Th(IV) par le biosorbant-magnétique est réalisée par la variation de pH de 1 à 6 comme le montre la figure III.7.

- Aux valeurs de pH de 1 à 3,3 : le rendement augmente rapidement pour atteindre son maximum à pH=3,3.
- À des pH faiblement acides (3,3-6), les ions H^+ diminuent, dont il est remarqué une légère diminution de l'efficacité.

Les résultats trouvés montrent que le rendement atteint son maximum à pH égal à 3,3 avec un rendement égal à 80%.

À des pH plus faibles, la concentration en protons est plus élevée, ce qui peut empêcher l'adsorption du thorium sur le biosorbant-magnétique.

Cependant, à mesure que le pH augmente, la concentration en protons diminue, ce qui permet une adsorption plus efficace du thorium sur le biosorbant-magnétique.

III.3. Effet de la concentration initiale du thorium

L'effet de la concentration initiale du métal a été étudié dans une gamme de concentrations de 10 à 500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Une masse de 0,01 g d'adsorbant a été ajoutée à un volume de 5 ml de chaque concentration initiale de la solution métallique et agitée à 250 tours par minutes jusqu'à ce que le temps d'équilibre soit atteint.

La figure III.9 montre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Th(IV) sur la capacité d'adsorption.

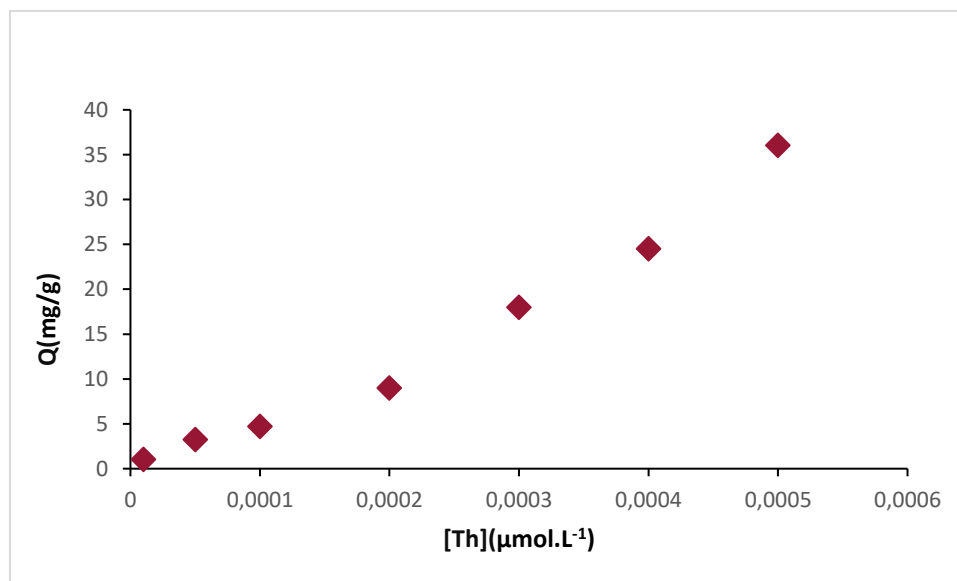


Figure III.9 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du Th(IV) ($m=0,01g$, $V=5 mL$, $pH=3,3$, $\emptyset=250 tpm$).

La capacité d'adsorption Q_e a fortement augmenté de 1,032 à 36,044 $mg.g^{-1}$ pour Th(IV) avec le biosorbant-magnétique. La tendance est celle de l'augmentation progressive de l'interaction entre les ions du thorium et les sites actifs adsorbants.

De plus, cela peut s'expliquer par le fait qu'à mesure que la concentration en ions métalliques augmente, de plus en plus de sites d'adsorption sont couverts. En outre, des concentrations initiales plus élevées conduisent à une augmentation de l'affinité des ions thorium vers les sites actifs [42].

III.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la concentration d'un soluté adsorbé à l'interface solide-liquide et la concentration du soluté en solution à une température donnée et une pression constante.

Différents modèles sont utilisés pour ajuster les données expérimentales et interpréter les mécanismes d'adsorption. Dans ce travail, plusieurs modèles d'adsorption ont été testés :

II.4.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir indique qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène d'adsorbant, que tous les sites d'adsorption sont identiques avec la même énergie et qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

L'expression linéaire de ce modèle est donnée par la relation suivante : $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L C_e} + \frac{1}{Q_0}$

Dans ce modèle, les constantes d'adsorption sont déterminées graphiquement en traçant la variation du rapport $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$.

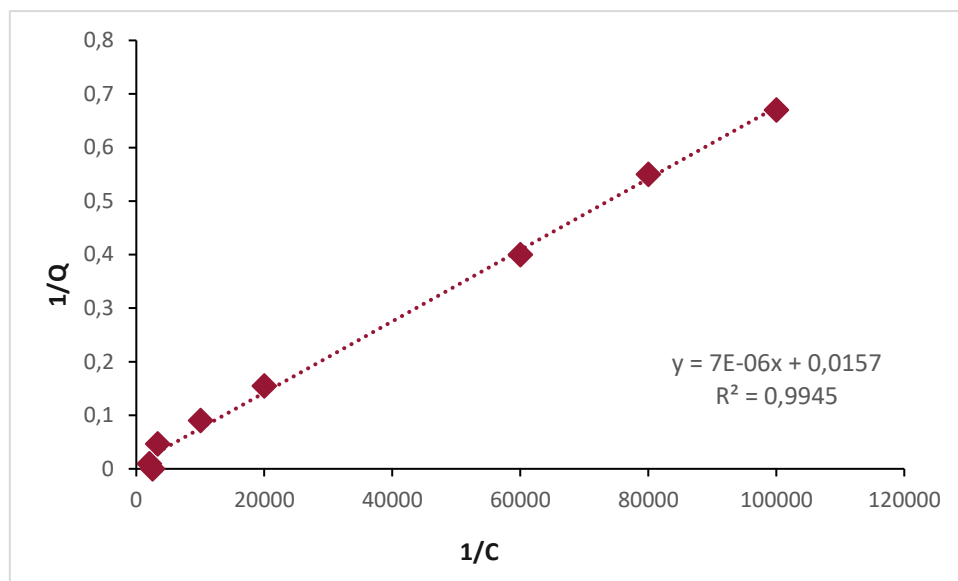


Figure III.10 : *Modèle d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption du thorium.*

La courbe obtenue figure III.10 est une droite de pente ($1/Q_m$) et d'ordonnée à l'origine ($1/K_L Q_m$).

II.4.2. Isotherme de Freundlich

L'expression mathématique linéarisée du modèle de Freundlich est exprimée selon l'équation

$$\text{Ln} Q_e = \text{Ln} K_F + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e$$

L'application de l'équation linéarisée de Freundlich aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure III.11:

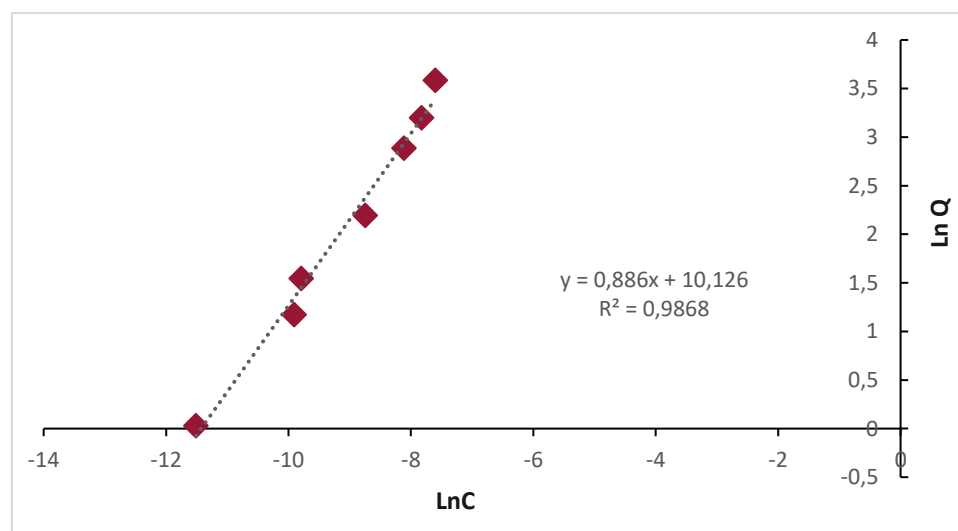


Figure III.11 : *Modèle d'adsorption de Freundlich pour l'adsorption du thorium.*

K_F et n peuvent être déterminés graphiquement par le tracé de $\text{Ln}(Q_e)$ en fonction de $\text{Ln}(C_e)$.

II.4.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

L'équation linéaire de modèle Dubinin-Radushkevich (D-R) a été exprimé par l'équation :

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2$$

Où β est une constante utilisée pour déterminer l'énergie de sorption, Q_m (mg.g^{-1}) est la capacité de saturation d'adsorption et ε est le potentiel de Polanyi qui peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon = \ln(1 + 1/C_e)$$

Dans ce modèle, les constantes d'adsorption sont déterminées graphiquement en traçant la variation du rapport $\ln(Q_e)$ en fonction de ε^2 .

La courbe obtenue (figure) est une droite de pente (β) et d'ordonnée à l'origine $\ln(Q_m)$.

L'énergie moyenne d'adsorption E (kJ.mol^{-1}) peut être obtenue à partir des valeurs de β en utilisant l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

L'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes sur ces propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique.

$E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.

$E > 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$: la chimisorption est dominée pour le mécanisme de sorption.

L'application de l'équation linéarisée de Dubinin-Radushkevich aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure III.12 :

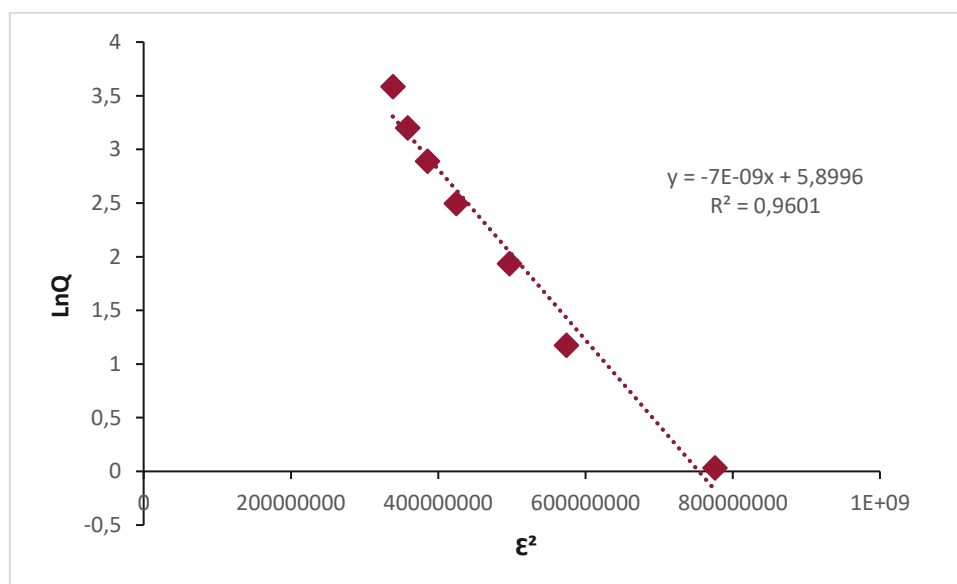


Figure III.12 : Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'adsorption Th(IV).

II.4.4. Modèle de Sips

Le modèle Sips est un modèle à 3 paramètres le plus applicable pour l'adsorption monocouche. Le modèle Sips peut décrire des systèmes homogènes ou hétérogènes. L'équation linéaire du modèle isotherme de Sips est donnée par l'équation :

$$\ln\left(\frac{Q_t}{Q_e - Q_t}\right) = \ln K_S + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Avec :

1/n : C'est l'exposant du modèle Sips.

KS : La constante de Sips (L.mg⁻¹).

L'application de l'équation linéarisée de Sips aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure III.13 :

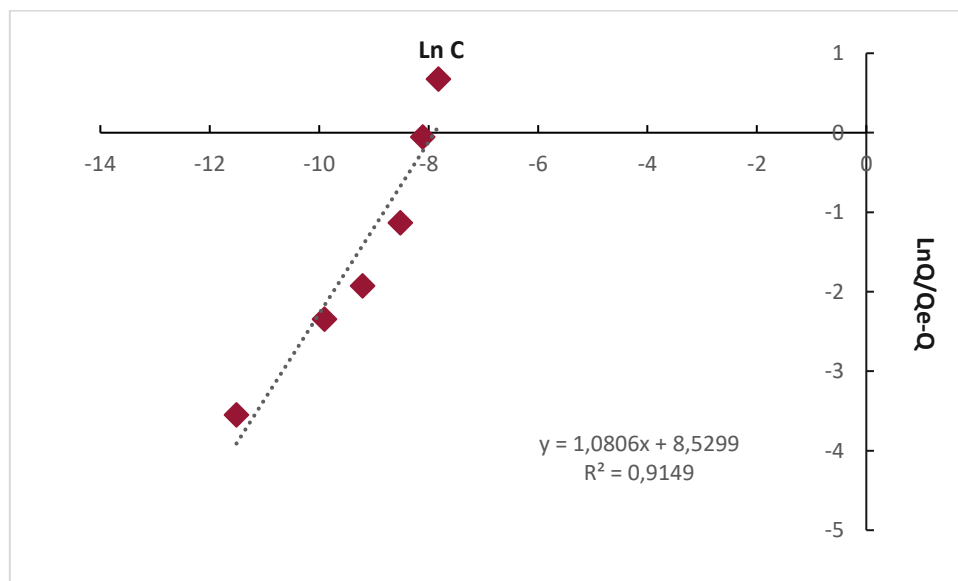


Figure III.13 : Application modèle de Sips du pour l'adsorption du thorium.

II.4.5. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que pendant l'adsorption, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de récupération.

A partir de tracé Q_e en fonction de $\ln(C_e)$, les valeurs β et KT peuvent être déterminées. Le modèle de Temkin a été exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln KT + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e$$

Avec :

β : constante de Temkin.

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹).

T : la température absolue (K). **BT** : la variation en énergie d'adsorption (J.mol⁻¹).

K_T : la constante de Temkin ($L \cdot mg^{-1}$).

L'application de l'équation linéarisée de Temkin aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure III.14:

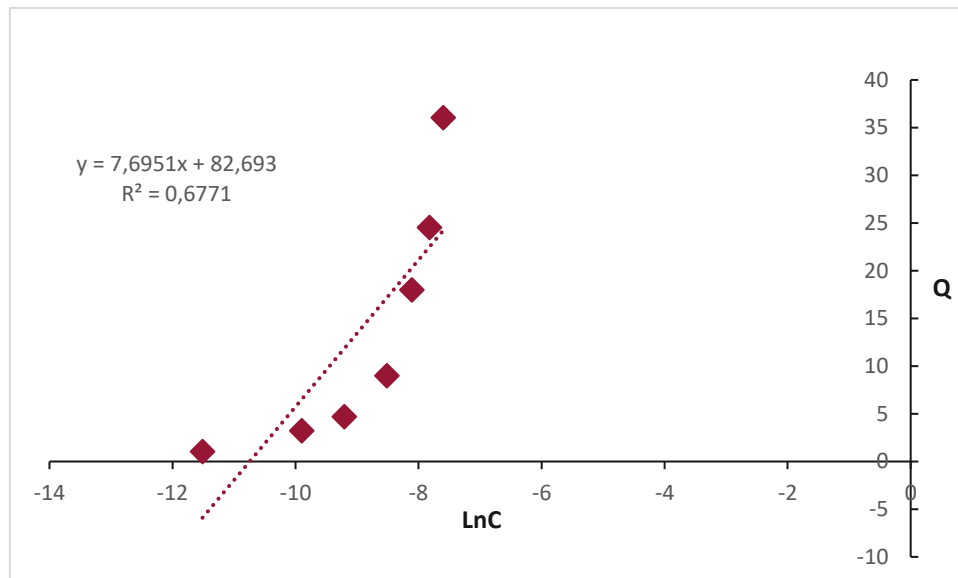


Figure III.14 : : Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du thorium.

Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin et Sips sont rapportés dans le tableau III.1:

Tableau III.1 : Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin et Sips.

| Langmuir | Freundlich | D-R | Sips | Temkin |
|-------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------|----------------|
| $R^2=0,9945$ | $R^2=0,9868$ | $R^2=0,9601$ | $R^2=0,9141$ | $R^2=0,6771$ |
| $Q_m(mg \cdot g^{-1})= 61,73$ | $n_F=1,1286$ | $E(Kj \cdot mo^{-1}) = 8,451$ | $n=0,9254$ | $B=7,695$ |
| $K_L=1,134E-07$ | $K_F=24984,22$ | $\beta=7E-09$ | $K_S=5063,93$ | $K_T=46452,67$ |

Le modèle le mieux adapté et l'applicabilité des équations d'isothermes d'adsorption ont été évalués sur la base des valeurs du coefficient de régression (R^2). Les paramètres des isothermes pour l'adsorption sont calculés et rapportés dans le tableau III.1. Les valeurs R^2 du modèle de Langmuir étaient de 0,9945, tandis que les valeurs R^2 pour le Freundlich, Sips et Temkin étaient de (0,9868/0,9141/0,6771) [43,44].

Les résultats ont révélé que l'adsorption correspondait mieux au modèle de Langmuir, ce qui a permis de conclure que l'adsorption du Thorium par notre biosorbant-magnétique suivait un mécanisme d'adsorption monocouche. De plus, comme le montre le tableau la valeur maximale de la capacité d'adsorption monocouche (Q_{max}) du modèle de Langmuir était de 61,73 $mg \cdot g^{-1}$.

Par ailleurs et d'après le modèle D-R, il a été observé que les valeurs $E > 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui signifie que le processus d'adsorption est une adsorption chimique. Pour l'isotherme de Sips, la valeur de $n \approx 1$ donc ce modèle combine au modèle de Langmuir. Aussi pour le modèle de Temkin n'est pas approprié pour cette étude, car il est conçu pour la description de l'adsorption des gaz sur les surfaces solides.

III.5. Effet du temps de contact

Ce paramètre nous permet de définir le temps d'équilibre qui est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Th(IV) entre la phase aqueuse et l'adsorbant afin d'avoir un rendement maximal.

Pour bien voir l'effet de temps de contact sur l'adsorption du métal sur l'adsorbant, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents, allant de 1 jusqu'à 120 min, des solutions Th(IV) de 5 mL, dont la concentration initiale d'adsorbât est $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et une quantité de l'extractant (0,01g), au pH de la solution « $\text{pHi} = 3,3$ », à une température ambiante, sous une vitesse d'agitation de 250 tr/min.

La figure III.15 illustre l'évolution la capacité d'adsorption du thorium en fonction du temps pour l'utilisation du biosorbant magnétique.

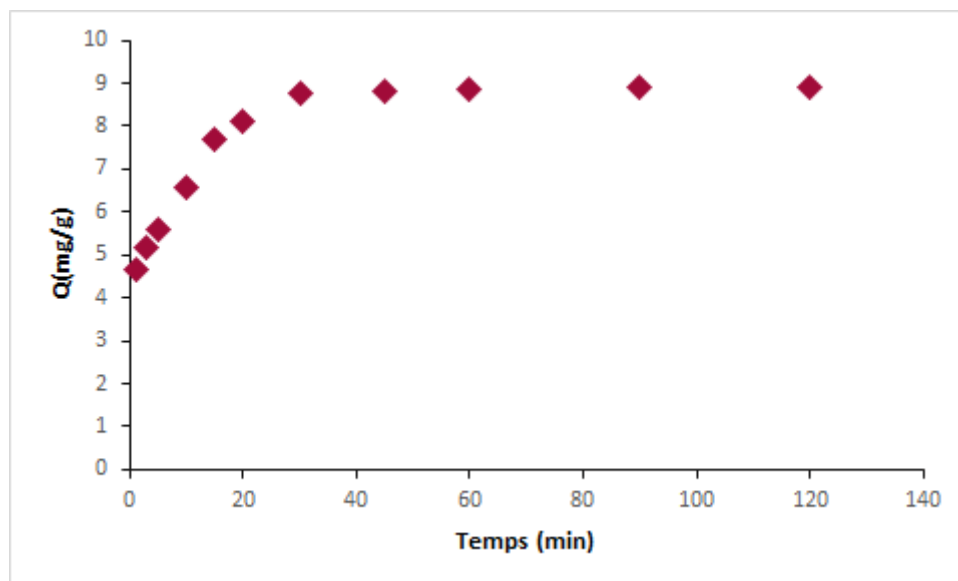


Figure III.15 : Cinétique d'adsorption de Thorium par le biosorbant-magnétique.
 ($[\text{Th}] = 100 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3,3$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$).

Dès les premières minutes, la capacité d'adsorption atteint 4 mg/g puis continue légèrement à augmenter avant de se stabiliser au fil du temps. Le temps nécessaire pour parvenir à l'extraction maximale du thorium par le biosorbant magnétique est de 30 minutes.

Cette adsorption initiale rapide est due à la présence de sites d'adsorption libres à haute capacité

sur la surface du biosorbant. Il est remarquable de constater que ce temps d'équilibre de 30 minutes est significativement plus court que ceux rapportés dans la littérature pour d'autres composites magnétiques, qui ont souvent des temps d'équilibre plus longs, comme observé dans des études citées en référence [45].

Par conséquent, les 30 minutes ont été appropriées pour atteindre une adsorption maximale du thorium par le biosorbant magnétique.

III.6. Etude cinétique

Pour pouvoir examiner le mécanisme du processus de sorption des ions Th(IV) par le biosorbant magnétique et pour connaître quel est le modèle cinétique le plus adéquat pour d'écrire nos travaux expérimentaux, on doit tester les modèles cinétiques suivants :

III.6.1. Modèle cinétique du pseudo 1^{er} ordre

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

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

L'application de l'équation linéarisée de modèle cinétique de pseudo-premier ordre aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure III.16:

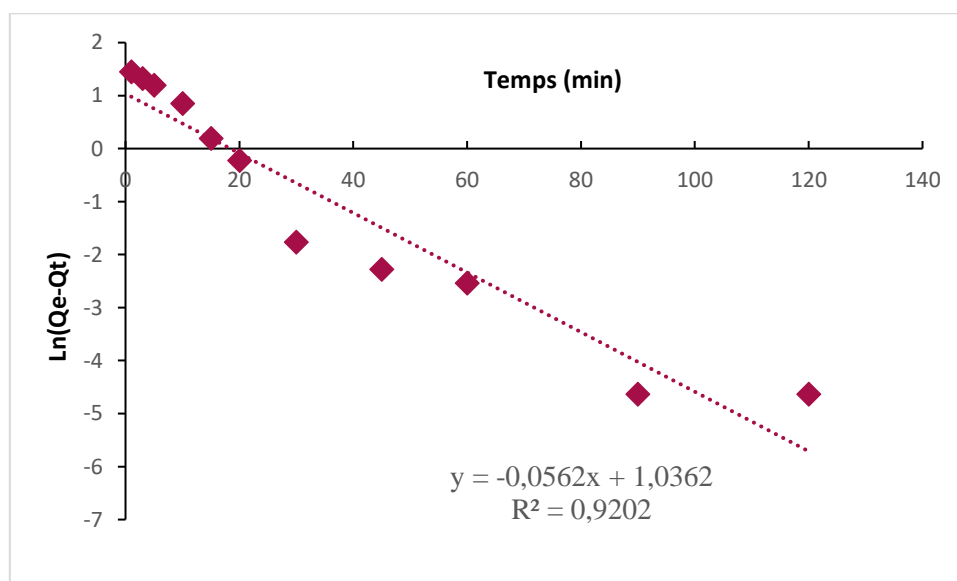


Figure III.16 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre de la réaction chimique d'adsorption de Th(IV) par le biosorbant-magnétique.

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren a été utilisé pour vérifier l'interaction physique entre les molécules absorbées et la surface du matériau.

III.6. Modèle cinétique du pseudo 2^{ème} ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il s'exprime comme suit : $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 K_2} + \frac{t}{Q_e}$

L'application de l'équation linéarisée de modèle cinétique de pseudo-second ordre aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure III.17:

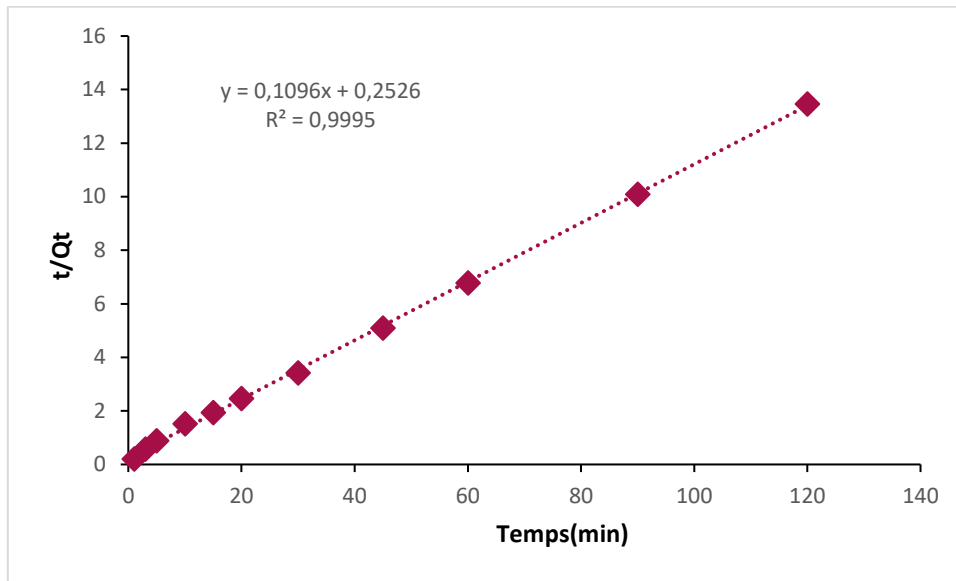


Figure III.17 : Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre de la réaction chimique d'adsorption de Th(IV) par le biosorbant-magnétique.

III.6.3. Model d'Elovitch

Ce modèle est décrit par l'équation suivante : $Qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$

L'application de l'équation linéarisée de modèle Elovitch aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure III.18:

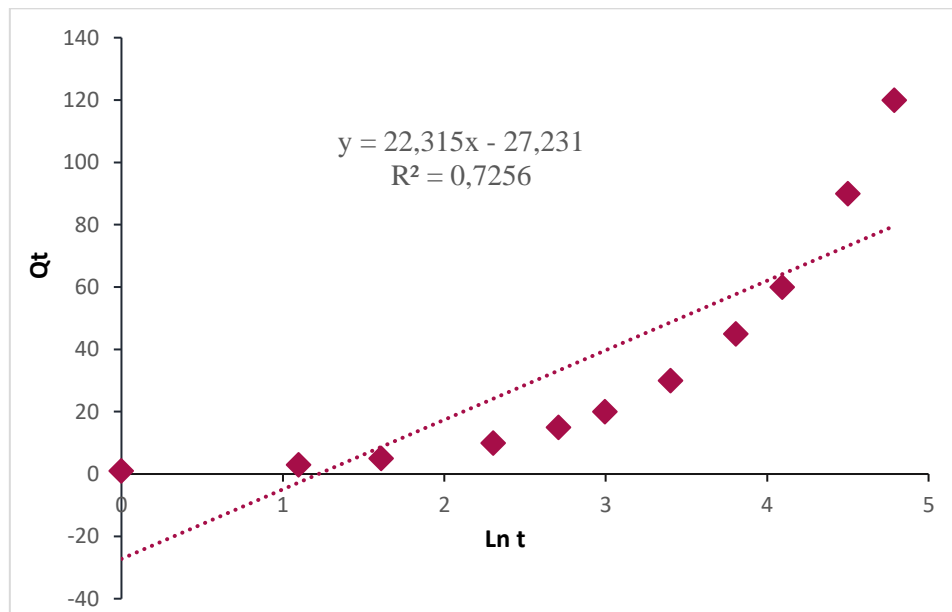


Figure III.18 : Application du Model d'Elovitch de la réaction chimique d'adsorption de Th(IV) par le biosorbant-magnétique.

L'équation repose sur le principe cinétique selon lequel le nombre de sites d'adsorption croît de manière exponentielle avec l'adsorption, permettant ainsi la formation de multicouches d'adsorption.

III.6.4. Modèle de Diffusion

Le modèle de diffusion intra-particulaires a été largement appliqué pour décrire le processus de transfert de masse à l'intérieur des particules adsorbantes. L'équation linéaire de diffusion intra-particulaires donne selon l'équation : $Q_t = K_d\sqrt{t} + C$

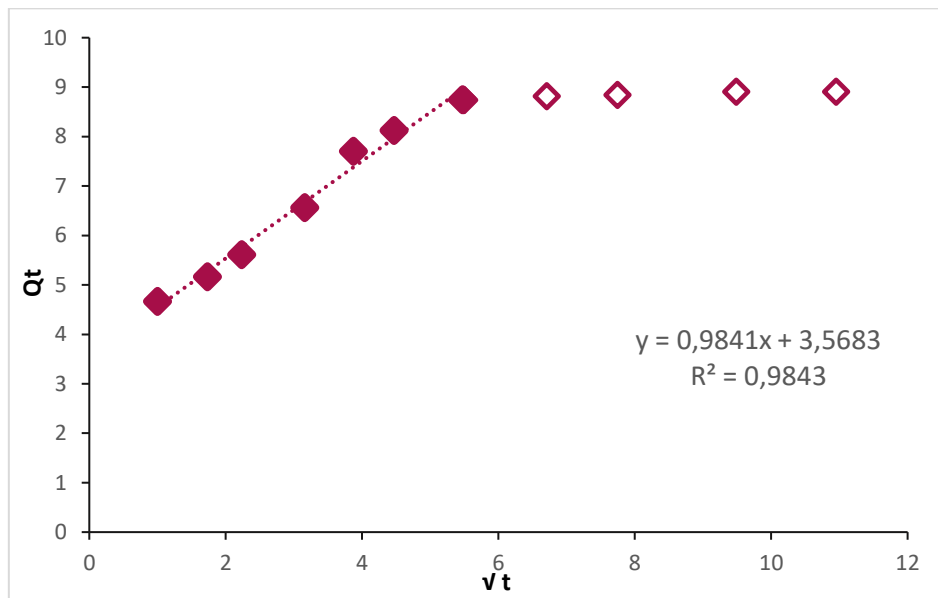


Figure III.19 : Application de modèle de diffusion intra-particulaires de la réaction chimique d'adsorption de Th(IV) par le biosorbant-magnétique.

Les paramètres cinétiques d'adsorption du Th(IV) sont représentés sur le tableau III.2 :

Tableau III.2 : Les paramètres cinétiques d'adsorption du Th (IV).

| Pseudo 1 ^{er} Ordre | Pseudo 2 ^{ème} Ordre | Model d'Elovitch | Modèle de Diffusion |
|---|---|-----------------------------|-------------------------|
| R ² =0,9202 | R ² =0,9995 | R ² =0,7256 | R ² =0,9843 |
| K ₁ = 0,0562 | K ₂ = 0,0475507 | α=6,586 | K _d = 0,4965 |
| Q _{exp} = 8,92 mg.g ⁻¹ | Q _{exp} =8,92 mg.g ⁻¹ | β=0,044812906 | C=4,6496 |
| Q _{cal} =2,8184 mg.g ⁻¹ | Q _{cal} =9,1240 mg.g ⁻¹ | t ₀ =3,388247798 | |

D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau III.2 qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations et ont été évalués sur la base des valeurs du coefficient de régression (R²). La valeur R² du modèle du pseudo second

ordre est $R^2=0,9995$, tandis que les valeurs R^2 pour le modèle du pseudo premier ordre, modèle de diffusion et d'Elovitch étaient de ($R^2=0,9202/ 0,9843 / 0,7256$).

Le fait que le modèle du pseudo 2^{ème} ordre présente le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2=0,9995$) indique une très bonne adéquation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle.

Un coefficient de corrélation proche de 1 indique un bon ajustement linéaire des données par rapport au modèle, ce qui suggère que le modèle de 2^{ème} ordre est approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du le système.

De plus, dans le cas de la cinétique de pseudo second ordre, les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($Q_{exp}= 8,2 \text{ mg.g}^{-1}$) et calculée ($Q_{cal}=9,12 \text{ mg.g}^{-1}$), sont très proches. Alors que dans le cas de la cinétique de premier ordre, ces deux valeurs sont totalement différentes : pour la capacité d'adsorption expérimentale $Q_{exp}=8,2 \text{ mg.g}^{-1}$ et calculée $Q_{cal}= 2,8184 \text{ mg.g}^{-1}$.

Pour le modèle de diffusion intraparticulaire n'est pas une droite passant par l'origine représenté par la figure III.19. Les valeurs de la constante de diffusion et le coefficient de corrélation (K_d et R^2) sont présentés dans le tableau III.2.

Le fait que la partie linéaire de la courbe ne passe pas par l'origine indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption du Thorium sur notre biosorbant-magnétique. Il est à noter que le phénomène d'adsorption peut impliquer d'autres mécanismes [46].

La première étape, correspondant au premier palier observé, peut être attribuée à la diffusion du métal à travers les macro-pores du biosorbant magnétique.

Ce processus implique le transfert des molécules métalliques de la phase externe à travers le film jusqu'à la surface du biosorbant.

En revanche, la deuxième étape, représentée par le deuxième palier, est associée à la diffusion du métal à travers les micropores de l'extractant.

Cette phase implique la diffusion intraparticulaire du métal à l'intérieur des micropores du biosorbant magnétique, ainsi que la formation de liaisons métalliques avec les sites actifs présents à l'intérieur de ces micropores.

Concernant le modèle d'Elovitch, le taux d'adsorption initial α est estimé à $6,586 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, ce qui indique la vitesse initiale à laquelle le thorium est adsorbé par le biosorbant magnétique. Par ailleurs, le temps de début d'adsorption (t_0) est calculé à 3,38 secondes, ce qui représente le temps nécessaire pour que le processus d'adsorption commence effectivement à se produire à partir du moment où le biosorbant est mis en contact avec la solution contenant le thorium [47].

III. ÉTUDE COMPARATIVE

Les étude comparative pour l'adsorption du Th(IV) sont représentés sur le tableau III.3 :

Tableau III.3 : Étude comparative pour l'adsorption du Th(IV).

| Adsorbant | Qm(mg.g ⁻¹) | pH | t _{eq} (min) | Références |
|---|-------------------------|-----|-----------------------|--------------------|
| Biosorbant algues-levures bi-fonctionnalisés | 26,95 | 4 | 120 | [48] |
| Nanocomposites de polyaniline. | 68,49 | 3 | 20 | [49] |
| La peau d'orange immobilisée sur l'alginate de calcium | 29,58 | 3,8 | 200 | [50] |
| Adsorbants nanohybrides PVA/Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /APTES | 62,5 | 5 | 300 | [51] |
| Composite magnétique de talc et d'oxyde de titane. | 56,179 | 4 | 100 | [52] |
| Le SiO ₂ amorphe (200-300 nm) | 16,39 | 5 | 75 | [53] |
| Oxyde de polyéthylène-méthylène-phosphine hyperramifié (PEMPO) | 28,6 | 3,6 | 30 | [54] |
| Les aiguilles de filao magnétique | 61,73 | 3 | 30 | Notre étude |

D'après une étude comparative avec d'autres articles, notre étude se distingue par un temps d'équilibre rapide et une capacité d'absorption remarquable. Ces résultats soulignent l'efficacité de notre méthode d'extraction liquide-solide utilisant les aiguilles magnétiques de *Casuarina Equisetifolia*.

IV. ETUDE D'ELUTION

La réutilisation des adsorbants est l'un des facteurs limitants les plus importants affectant leur utilisation pratique dans le domaine du traitement des eaux usées. Une étude d'élution approfondie est nécessaire pour évaluer la faisabilité de réutilisation des adsorbants dans le traitement des eaux usées. Cela implique de trouver un équilibre entre l'efficacité de l'élution, la stabilité de l'adsorbant, la recyclabilité, l'analyse des effluents et l'impact environnemental, afin de garantir une utilisation pratique et durable des adsorbants dans ces applications.

IV.1. Effet de la nature de l'éluant

D'abord, des expériences d'adsorption ont été réalisées pour que le biosorbant-magnétique sera saturé avec le Thorium. Après le processus d'adsorption, les échantillons sont mis en contact avec quatre éluants acide : acide nitrique (HNO₃), acide sulfurique (H₂SO₄), acide chlorhydrique (HCl), acide acétique (CH₃COOH) et l'eau (H₂O).

Le biosorbant-magnétique saturé avec le Thorium est mélangé avec les différents éluants pendant 60 min et sous une agitation de 250 avec une concentration de 1 mol.L⁻¹.

Le rendement d'élution est calculé par l'équation suivante :

$$R = \frac{\text{Adsorption de la phase aqueuse après élution}}{\text{Adsorption de la solution de Th initialement traité}} \times 100\%$$

Les résultats obtenus sur l'effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'élution du biosorbant-magnétique sont présentés sur la figure III.20.

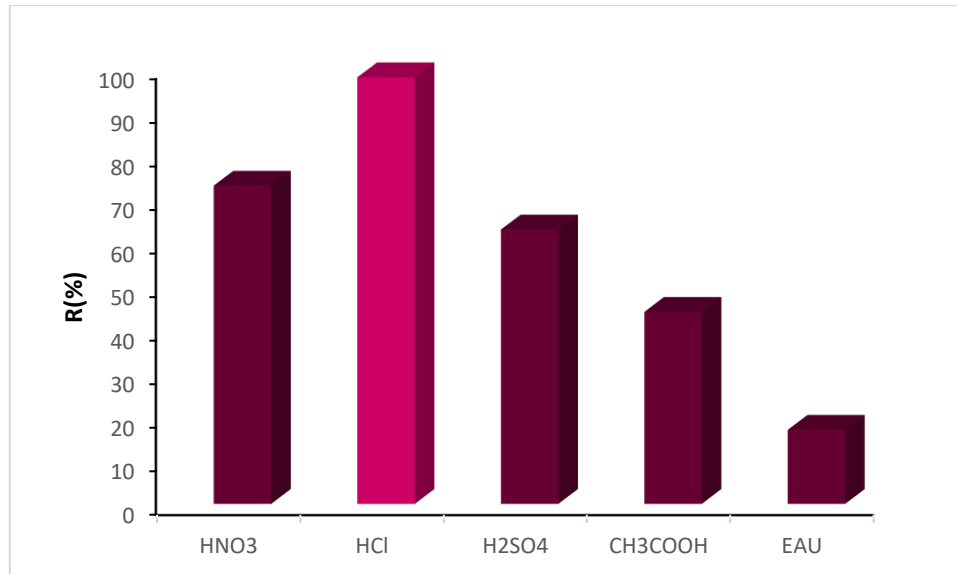


Figure III.20 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'élution du biosorbant-magnétique ($[Acide] = 1 \text{ mol. L}^{-1}$, $m=0,01\text{g}$, $V=5 \text{ mL}$, $\emptyset=250 \text{ rpm}$, $t=60 \text{ min}$).

Il est intéressant de constater que l'acide chlorhydrique (HCl) présente la capacité de désorption la plus élevée avec un rendement maximal de 97%. Cela suggère que l'HCl est très efficace pour libérer les ions thorium (Th(IV)) adsorbés sur le biosorbant. L'HCl semble être un agent de désorption très efficace pour le Th(IV) adsorbé sur le biosorbant. Son efficacité élevée peut être attribuée à sa capacité à fournir des ions H^+ qui peuvent compétitivement remplacer les ions thorium adsorbés sur les sites actifs du biosorbant. Le fait que la désorption avec HCl se produise en une seule étape simplifie le processus de désorption et le rend potentiellement plus économique et plus pratique à mettre en œuvre à grande échelle.

IV. Effet de la concentration de l'éluant

L'étude de l'effet de la concentration initiale d'acide chlorhydrique (HCl) sur la désorption du Th(IV) est une étape cruciale pour comprendre les conditions optimales de désorption de l'adsorbant. Des solutions de HCl à différentes concentrations, variant de 0,1 à 2 mol/L, ont été préparées. Chaque solution de HCl est mélangée avec l'adsorbant (le biosorbant-magnétique saturé) afin d'initier le processus de désorption. Le temps de 60 minutes et la méthode de mélange doivent être standardisés qui est de 250 tours par minute pour assurer des conditions reproductibles entre les échantillons. L'efficacité de la désorption du Th(IV) est évaluée en mesurant la concentration de thorium dans la phase liquide après le processus de désorption.

Une fois que l'équilibre de désorption est atteint, il est possible d'étudier comment la concentration de HCl affecte la quantité totale de Th(IV) désorbé. Cela permet de déterminer les conditions optimales de désorption en termes de rendement et d'économie de réactifs.

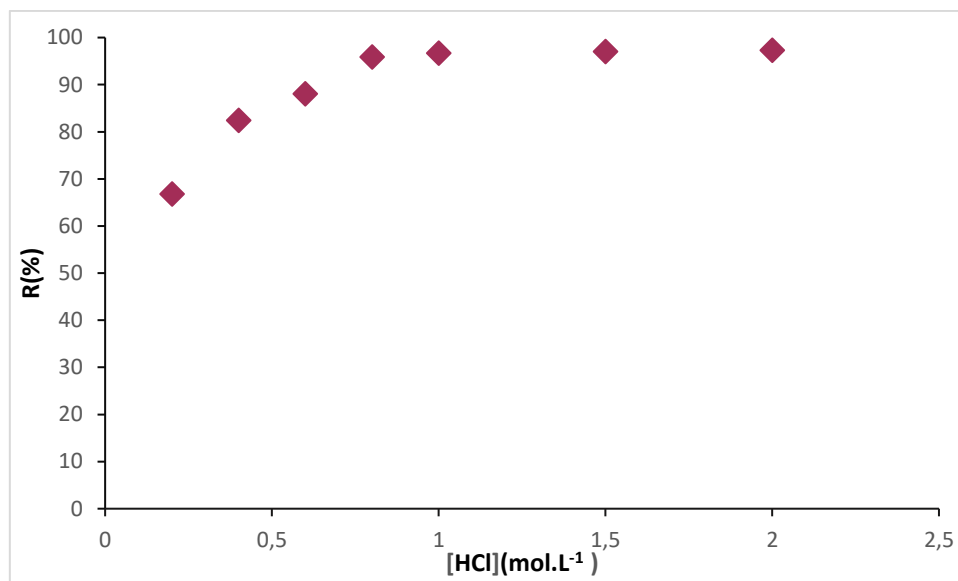


Figure III.21 : Effet de la concentration d'éluant sur le rendement d'éluion du biosorbant-magnétique ($m=0,01g$, $V=5 mL$, $\Phi=250\ tpm$, $t=60\ min$).

La figure III.21 montre que $0,8\ mol.L^{-1}$ d'acide est suffisante pour atteindre le rendement de désorption maximal de 97% en une seule étape.

IV. 3. Étude de la cinétique d'éluion

Cependant pour plus approfondir et pour optimiser cette étude de désorption, la cinétique de désorption est réalisée. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.22.

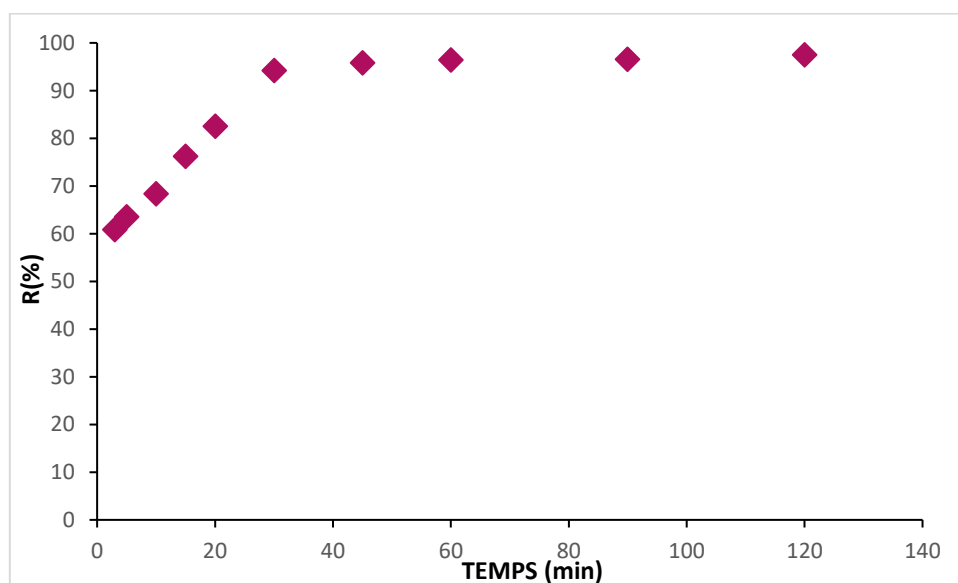


Figure III.22 : cinétique d'éluion sur le rendement d'éluion du biosorbant-magnétique ($[HCl] = 0,8\ mol. L^{-1}$, $m=0,01g$, $V=5 mL$, $\Phi=250\ tpm$).

Dès les premières minutes, le rendement atteint 60% puis continue légèrement à augmenter avant de se stabiliser au fil du temps à un rendement de 97 %. Le temps nécessaire pour parvenir la désorption maximale du thorium par le HCl est de 30 minutes. Il est remarquable de constater que ce temps d'équilibre de 30 minutes est significativement plus court que ceux rapportés dans la littérature pour d'autres.

IV. 4. Désorption et Recyclage

Les résultats de nos cycles d'adsorption et de désorption confirment que notre biosorbant magnétique maintient son efficacité exceptionnelle même après des utilisations répétées, témoignant ainsi de sa fiabilité dans le traitement durable des eaux usées contaminées.

La figure III.23 présente le nombre de cycles que notre biosorbant magnétique maintient.

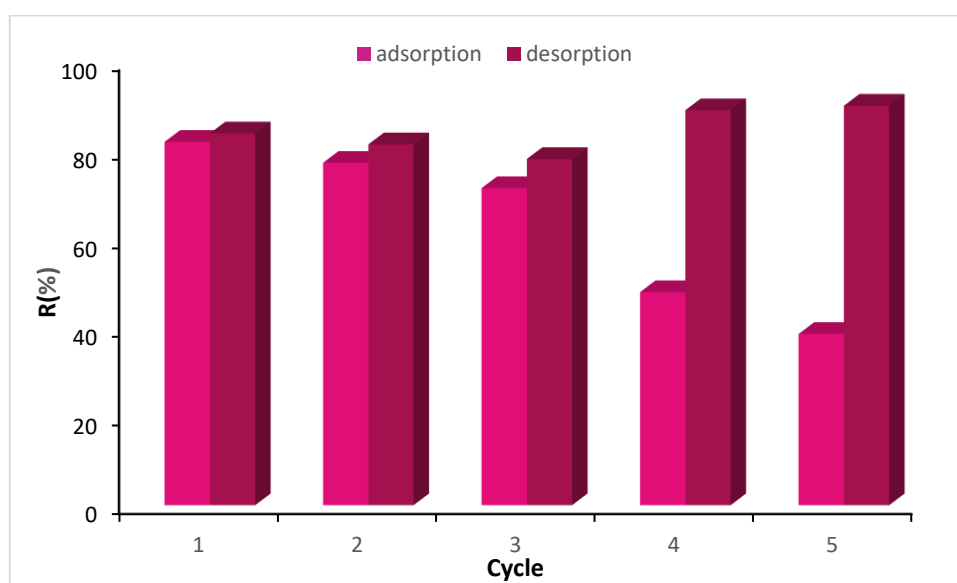


Figure III.23 : *Etude d'éluion du biosorbant-magnétique et les cycles qui maintient.*

Le pourcentage d'adsorption du thorium a diminué de façon non significative de 81 % à 70% après trois cycles. Ceci suggère que les aiguilles de Casuarina Equisetifolia magnétiques peuvent être recyclées et réutilisées jusqu'à trois cycles successifs.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce mémoire est de mener à une étude d'adsorption de Th(IV) à partir d'une solution aqueuse par un biosorbant magnétique (Les aiguilles de *Casuarina Equisetifolia* magnétiques). Cette étude est réalisée en vue de la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds tels que le thorium. Afin d'optimiser les conditions d'adsorption du métal par notre biosorbant magnétique, différents paramètres ont été étudiés. Ce qui nous a permis de conclure que :

- ✓ *L'efficacité d'élimination du métal augmente jusqu'à 80% à une masse de 0,01 g, mais reste constante par la suite, en raison de la disponibilité accrue des sites actifs. Cependant, une augmentation de la masse peut affecter la diffusion des contaminants, réduisant la capacité d'adsorption malgré une plus grande quantité d'adsorbant. Il est crucial de trouver un équilibre entre l'efficacité et la capacité d'adsorption pour concevoir des systèmes d'adsorption efficaces pour le traitement des eaux usées.*
- ✓ *L'étude montre que l'adsorption du Th(IV) par le biosorbant-magnétique est maximale à pH égale à 3,3, avec un rendement de 80%. À des pH inférieurs à 3,3, l'efficacité augmente, tandis qu'à des valeurs plus élevées, le rendement d'adsorption diminue, le thorium ayant tendance à se précipiter. Cette observation est cruciale pour choisir une plage de pH appropriée, confirmée par le diagramme de prédominance de Médusa. Le point de charge nulle « zéro » (PZC) du biosorbant magnétique est déterminé à 3.*
- ✓ *L'analyse des modèles d'isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Langmuir était le mieux adapté, avec des valeurs R^2 de 0,9945, confirmant un mécanisme d'adsorption monocouche pour le Thorium. La capacité d'adsorption maximale (Q_{max}) selon le modèle de Langmuir était de $61,73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Les résultats du modèle D-R indiquent une adsorption chimique avec des valeurs d'énergie supérieures à 8 kJ/mol , tandis que les modèles de Sips et Freundlich montrent une combinaison avec le modèle de Langmuir, contrairement au modèle de Temkin inadapté à cette étude.*
- ✓ *L'étude cinétique d'adsorption du thorium a montré que l'équilibre d'adsorption a été atteint à 30 minutes. Les coefficients de corrélation (R^2) qui sont de 0,9995 indique que le modèle de pseudo-second ordre peut être appliqué pour définir la cinétique d'adsorption puisqu'il montre clairement que les données expérimentales coïncident avec ceux attendus.*
- ✓ *Les expériences de désorption ont montré que l'acide chlorhydrique (HCl) présente le meilleur rendement d'éluion, atteignant 97% en une seule étape. Une concentration d'acide de $0,8 \text{ mol/L}$ est optimale pour obtenir ce rendement maximal. De plus, la cinétique de désorption a révélé que l'équilibre était atteint en 30 minutes.*

PERSPECTIVES DANS L'AVENIR

*En conclusion, cette étude a démontré l'efficacité de l'adsorption du thorium par un biosorbant (aiguilles de *Casuarina Equisetifolia*) fonctionnalisés par des nanoparticules magnétiques, facilitant ainsi la séparation et augmentant le rendement d'extraction du thorium. Ces résultats encouragent davantage l'adoption de pratiques de chimie verte en offrant une alternative écologique pour le traitement des eaux contaminées par des polluants toxiques. De plus, la possibilité de régénérer le biosorbant magnétique pour une utilisation ultérieure souligne son potentiel durable et son importance dans la gestion des déchets.*

Dans le cadre de ce mémoire, les travaux réalisés ont ouvert une voie prometteuse de recherche, mais le défi n'est pas encore pleinement relevé. Nous sommes convaincus que cette direction de recherche mérite d'être approfondie, notamment pour :

- ✓ Compléter l'étude paramétrique ; effet de l'ajout de sel, étude thermodynamique ...*
- ✓ Une étude comparative des matériaux pour l'extraction des polluants organiques et inorganiques, tels que les métaux, les colorants et les mélanges de métaux/colorants.*
- ✓ Optimisation de cette technique par l'utilisation d'un plan d'expérience.*
- ✓ Utilisation d'autres matériaux magnétiques.*

Références bibliographiques

- [1] Bachelard, Gaston. 2002 *The Formation of the Scientific Mind*. Clinamen Press.
- [2] Sanchez, J. M., Hidalgo, M., Salvado, V., & Valiente, M. (1999). Extraction of neodymium (III) at trace level with di (2-ethyl-hexyl) phosphoric acid in hexane. *Solvent extraction and ion exchange*, 17(3), 455-474.
- [3] Benkaddour, B. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie) (2018). (Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France).
- [4] Xiu, T., Liu, Z., Wang, Y., Wu, P., Du, Y., & Cai, Z. (2019). Thorium adsorption on graphene oxide nanoribbons/manganese dioxide composite material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 319, 1059-1067.
- [5] Lambrechts, A., Foulquier, L., & Garnier-Laplace, J. (1992). Natural radioactivity in the aquatic components of the main French rivers. *Radiation Protection Dosimetry*, 45(1-4), 253-256.
- [6] Henner.P et Garcia-sanchez.L, 2002, Fichier radionucléide, Thorium 232 et environnement, Direction de l'environnement et de l'intervention.
- [7] Chanteur, J. (1994). LE THORIUM : PHYSICO-CHIMIE, PHYSICO-PATHOLOGIE, RISQUES ET PREVENTION. *La Semaine des hôpitaux de Paris*, 70(27-28), 850-855.
- [8] Yona.R, Etude des interactions des dérivés de la Thioflavine avec les agrégats amyloïdes, 2009, thèse de doctorat Université de Toulouse.
- [9] Faucheux, M., & Fovet, O. (2014). Mesures in situ et à haute fréquence de la chimie d'un cours d'eau par spectrophotométrie UV-visible. *Le Cahier Technique de l'INRA*, 82(2), 1-15.
- [10] Kadous.A, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, 2011, thèse de doctorat, Université de Tlemcen.
- [11] Kolendowski.A, Magaud.H, Migne.V, Plus.C,2003, Détermination des concentrations prédites sans effet de 30 substances potentiellement dangereuses pour le compartiment aquatique, Rapport technique, Ineris.
- [12] Abderrahim.O, Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthyléniméthylène phosphonique, 2006, thèse de doctorat, Université de Tlemcen.
- [13] Miraoui, A, 2016, Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques ,Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [14] Wang, D. C., Li, Y. H., Li, D., Xia, Y. Z., & Zhang, J. P,2010. A review on adsorption refrigeration technology and adsorption deterioration in physical adsorption systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 344-353.
- [15] Khenfoussi, M., Boulghiti, C., Arroussi, A. Dépollution des eaux usées par un biosorbant 2019.Thèse de doctorat, Université d'Adrar, Algérie.
- [16] H. Aksas, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, 2013, Thèse de doctorat, Université Boumerdes Algérie.
- [17] M. Abbas., 2015, Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux, Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, Algérie.
- [18] Nandi, B. K., Goswami, A., Purkait, M. K. (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of hazardous materials*, 161(1), 387-395.).
- [19] Dali, Nacer. Influence des cations échangés sur la Modification Structurale des Argiles et des Bentonites. 2021. Thèse de doctorat, Université de Mascara, Algérie.
- [20] Belyouci, O, Le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique dans la rétention du Praseodymium et du cadmium. Optimisation des procédés,2018, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [21] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, 2007, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Hazardous Materials*, 147, 381-394.

- [22] LACENE NECER, I, Extraction à base de particules magnétiques de polluants organiques et inorganiques, 2023, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [23] J. Bayo, 2012, *Chemical Engineering Journal*, 191, 278–287.
- [24] Y. S. Ho, G. McKay, 2004, *Water, Air, and Soil Pollution*, 158, 77–97
- [25] Joaneson LACOUR, Valorisation de résidus agricoles et autres déchets organiques par digestion anaérobie en Haïti, le 19 mars 2012, INSA de Lyon Université Quisquey
- [26] Khelifi O. & al.2018, METHYL ORANGE ADSORPTION ON BIOSORBENT DERIVED FROM MANGO SEED KERNELS / *Larhyss Journal*, 36 145-156
- [27] Kyzas, George Z., and Kostas A. Matis. 2015, The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Materials* 8.11 8248-8283.
- [28] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. 2012. Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation. *Bioresource technology*, 112, 143-150.
- [29] Dahri, M. K., Kooh, M. R. R., & Lim, L. B. 2015. Application of *Casuarina equisetifolia* needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. *Alexandria Engineering Journal*, 54(4), 1253-1263.
- [30] Joseph, O. 2009. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués (Doctoral dissertation, INSA LYON).
- [31] Ndiaye, O; Diallo, A; Matty, F; Thiaw, A; Fall, RD; Guisse, A ,2012, Caractérisation des sols de la zone des Niayes de Pikine et de Saint Louis Sénégal. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*,
- [32] Chandarana, H., Kumar, P. S., Seenuvasan, M., & Kumar, M. A.2021. Kinetics, equilibrium and thermodynamic investigations of methylene blue dye removal using *Casuarina equisetifolia* pines. *Chemosphere*, 285, 131480.
- [33] Touil, I., Drise, S., & Korichi, R. Etude comparative de la capacité d'adsorption de charbon magnétique et de charbon actif pour la rétention des métaux lourds (Thèse de doctorat, Université de KASDI MERBAH OUARGLA).
- [34] Zhou, J., Liu, Y., Zhou, X., Ren, J., & Zhong, C. 2017. Removal of mercury ions from aqueous solution by thiourea-functionalized magnetic biosorbent: preparation and mechanism study. *Journal of colloid and interface science*, 507, 107-118.
- [35] Hassan, M., Naidu, R., Du, J., Liu, Y., & Qi, F. 2020. Critical review of magnetic biosorbents: Their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 702, 134893.
- [36] Chaukura, N., Gwenzi, W., Tavengwa, N., & Manyuchi, M. M. 2016. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: opportunities and challenges for developing countries. *Environmental Development*, 19, 84-89.
- [37] Kaewsarn, P., & Yu, Q. 2001. Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. *Environmental pollution*, 112(2), 209-213.
- [38] Safarik, I., Safarikova, M., Weyda, F., Mosiniewicz-Szablewska, E., & Slawska-Waniewska, A. 2005. Ferrofluid-modified plant-based materials as adsorbents for batch separation of selected biologically active compounds and xenobiotics. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 293(1), 371-376.
- [39] Dahri, M. K., Kooh, M. R. R., & Lim, L. B. 2013. Removal of methyl violet 2B from aqueous solution using *Casuarina equisetifolia* needle. *International Scholarly Research Notices*, 2013.
- [40] Seghier, A. 2017. Préparation et modification d'un précurseur végétal pour le traitement des eaux, Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Mohamed Boudiaf d'Oran.
- [41] Rao, R. A. K., & Khatoun, A. 2017. Aluminate treated *Casuarina equisetifolia* leaves as potential adsorbent for sequestering Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution. *Journal of cleaner production*, 165, 1280-1295.

- [42] Feddane, S., Oukebdane, K., Didi, M. A., Didi, A., Amara, A., & Larabi, O. 2023. Removal of textile dye Bemacid Red from water using *Casuarina equisetifolia* needles: kinetic and thermodynamic modeling. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 289, 248-257.
- [43] Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V., & Zerrouq, F. 2016. Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel]. *J. Mater. Environ. Sci*, 7, 9-17.
- [44] Huang, H., Ding, S., Su, D., Liu, N., Wang, J., Tan, M., & Fei, J. 2014. 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.
- [45] Ravichandran, P., Sugumaran, P., Seshadri, S., & Basta, A. H. 2018. Optimizing the route for production of activated carbon from *Casuarina equisetifolia* fruit waste. *Royal Society open science*, 5(7), 171578.
- [46] Tumin, N. D., Chuah, A. L., Zawani, Z., & Rashid, S. A. 2008. Adsorption of copper from aqueous solution by *Elais Guineensis* kernel activated carbon. *Journal of Engineering Science and Technology*, 3(2), 180-189.
- [47] Amara, A. Extractions du Samarium (III), Cadmium (II) et Mercure (II). Aspects cinétiques et thermodynamiques. Optimisation des procédés 2015, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [48] Gok, C., Turkozu, D., & Aytas, S. 2011. Removal of Th(IV) ions from aqueous solution using bi-functionalized algae-yeast biosorbent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287(2), 533-541.
- [49] Abdi, S., Nasiri, M., & Khani, M. H. 2020. Application of polyaniline nanocomposites in the trapping of thorium ions from aqueous solutions: adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Progress in Nuclear Energy*, 130, 103537.
- [50] Khamseh, A. A. G., Ghorbanian, S. A., Amini, Y., & Shadman, M. M. 2023. Investigation of kinetic, isotherm and adsorption efficacy of thorium by orange peel immobilized on calcium alginate. *Scientific Reports*, 13(1), 8393.
- [51] Mirzabe, G. H., & Keshtkar, A. R. 2015. Application of response surface methodology for thorium adsorption on PVA/Fe₃O₄/SiO₂/APTES nanohybrid adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 277-285.
- [52] Morsy, A. M. A. 2017. Performance of magnetic talc titanium oxide composite for thorium ions adsorption from acidic solution. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 399-410.
- [53] Kaynar, U. H., & Şabikoğlu, İ. 2018. Adsorption of thorium (IV) by amorphous silica; response surface modelling and optimization. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 318, 823-834.
- [54] Miloudi, W, A, Nouveau composite de polyéthylène phosphoné pour l'élimination des ions thorium (IV) et uranium (VI) des solutions aqueuses : études cinétiques, isothermes et thermodynamiques, Janvier 2024, *Journal Iranien De Chimie Et De Génie Chimique - Edition Internationale En Anglais*

Résumé

L'intérêt croissant pour la décontamination de l'eau dans divers domaines a incité de nombreux chercheurs à explorer différentes techniques, telles que l'adsorption, pour éliminer certains polluants toxiques des effluents. Dans cette étude, l'objectif principal est d'extraire un métal, le thorium, par la technique d'extraction liquide-solide, en utilisant un biosorbant naturel (*les aiguilles magnétiques de Casuarina Equisetifolia*). Plusieurs paramètres ont été étudiés (temps de contact, pH, concentration en thorium, etc.) Les résultats montrent que l'extractant magnétique utilisé dans cette étude est remarquablement efficace pour adsorber et immobiliser les métaux lourds, en particulier le thorium, et qu'il peut être régénéré pour une utilisation ultérieure. Ces résultats prometteurs suggèrent que cet extractant magnétique pourrait être une solution efficace et économique pour dépolluer les eaux contaminées par des métaux lourds, ouvrant la voie à de futures applications dans la gestion de l'environnement.

Mots clés : Extraction liquide-solide, adsorption, extractant magnétique, Casuarina Equisetifolia, Thorium.

ملخص

تزايد الاهتمام بتنقية المياه في مجالات متنوعة دفع العديد من الباحثين إلى استكشاف تقنيات مختلفة، مثل الامتزاز، لإزالة بعض الملوثات السامة من مياه الصرف. يهدف هذا البحث إلى استخراج فلز الثوريوم باستخدام تقنية الاستخلاص السائل-صلب، باستخدام مادة ممتصة طبيعية (إبر المغناطيسية من شجرة الكاسوارينا إكوسيتيفوليا). تم دراسة العديد من المعايير (وقت الاتصال، الحموضة، تركيز الثوريوم، الخ). تظهر النتائج أن المستخلص المغناطيسي المستخدم في هذه الدراسة فعال بشكل ملحوظ في امتصاص وتثبيت المعادن الثقيلة، وخاصة الثوريوم، ويمكن تجديده للاستخدام المستقبلي. تقترح هذه النتائج الواعدة أن هذا المستخلص المغناطيسي يمكن أن يكون حلاً فعالاً واقتصادياً لتنقية المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة، مما يفتح الباب أمام تطبيقات مستقبلية في إدارة البيئة.

الكلمات الرئيسية: الاستخلاص السائل-الصلب، الامتزاز، المستخلص المغناطيسي، الكازوارينا إكوسيتيفوليا، الثوريوم

Abstract

The growing interest in water decontamination across various fields has spurred numerous researchers to explore different techniques, such as adsorption, to remove certain toxic pollutants from effluents. This study aims to extract a metal, thorium, through the liquid-solid extraction technique, using a natural biosorbent (magnetic needles from Casuarina Equisetifolia). Several parameters were investigated (contact time, pH, thorium concentration, etc.). The results demonstrate that the magnetic extractant used in this study is remarkably effective in adsorbing and immobilizing heavy metals, particularly thorium, and can be regenerated for further use. These promising findings suggest that this magnetic extractant could be an efficient and cost-effective solution for depolluting waters contaminated with heavy metals, paving the way for future environmental management applications.

Keywords: Liquid-solid extraction, adsorption, magnetic extractor, Casuarina Equisetifolia, Thorium.