

N° d'ordre : .....

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



*Domaine :* **SCIENCE DE LA MATIERE**

*Filière :* **CHIMIE**

*Spécialité :* **CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

## **Mémoire de Master**

*Thème*

**Application des bentonites modifiées dans l'adsorption de l'euporium**

*Présenté par :* **Ben Kaci Djida**

**Bourahla Lylia**

*Soutenu publiquement, le 15/07/2021 devant le Jury composé de :*

<b>Ferrag</b>	<b>Fatiha</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>PRESIDENTE</b>
<b>Mitiche</b>	<b>Lynda</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>EXAMINATRICE</b>
<b>Miraoui</b>	<b>Abdelkader</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>PROMOTEUR</b>

*Session 2020 / 2021*

## *Dédicaces*

*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je m'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

*À l'homme, mon précieux offre du dieu, ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **Hamid***

*À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, mon âme, la meilleure dans le monde : mon adorable mère : **Zakia***

*À mes chers frères (**Hamid, Jugurtha, Aghiles**) et mon fiancé **Lounis** qui n'ont pas cessés de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études, que dieu les protège*

*Je tiens profondément à le dédier à la mémoire de ma base, mes premiers pas de mes études : ma grand-mère paternelle **Djida***

*À ma grand-mère maternelle **Ouiza** et mon grand-père maternel **Ibrahim**. Que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.*

*À ma tante et sœur **Dalila***

*À mes oncles (**Amar, Samir, Ismaïl**) et mes tantes (**Houria, Saadia, Nora**).*

*Merci pour leurs amours et leurs encouragements.*

*Sans oublier ma binôme : **Lylia***

*À notre encadreur, monsieur : **Miraoui** pour le soutien moral, sa patience et sa compréhension tout long de ce projet.*

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou du l'enseignement supérieur.*

***Djida.***

# Dédicaces

## Au nom de Allah

Je dédie ce travail en premier lieu à mes merveilleux parents qui m'ont toujours encouragé et soutenu, eux qui m'ont doté d'une éducation digne, leurs amours a fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Aucun mot ne pourra exprimer ma haute gratitude et ma profonde affection pour eux.

Je le dédie aussi à:

Mes chères sœurs Nacima, Nawal, Sarah et mon grand frère Yacine qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études

Sans oublier mes petits anges Marzouk, Amayas et aylane et notre petite princesse Elina qui ont aussi contribué à rendre mes journées plus belles.

**LYLIA**

## *Remerciements*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude et nos remerciements à ALLAH qui nous a donné la vie et la santé pour pouvoir réaliser ce mémoire.*

*Nous voudrions aussi remercier le corps professoral et administratif du département de Science et Technologie pour la richesse et la qualité de leurs enseignements et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.*

*Nous tenons également à remercier particulièrement monsieur ABDELKADER MIRAOUI notre encadreur, ce travail ne serait pas aussi riche et il n'aurait pu voir le jour sans son aide précieuse et l'excellente qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité tout au long de ce mémoire.*

*Nous tenons aussi à exprimer nos vifs remerciements envers madame Ferrag Fatiha qui a accepté de présider le jury de la soutenance. Nos remerciements s'adressent aussi à madame Mitiche Lynda qui a accepté d'examiner enrichir notre travail.*

*Enfin je remercie tous les ingénieurs des laboratoires (cinétique, analytique et organique) et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

**MERCI**

# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre 1: bibliographie

### Extraction liquide-solide

I. Introduction.....	3
II. Les techniques d'extraction.....	3
II.1 Séparation par électrolyse.....	3
II.2 Séparation par précipitation.....	3
II.3 Séparation par membrane.....	3
II.4 Séparation par extraction.....	4
II.5 Extraction liquide – liquide.....	4
II.6 Extraction solide-liquide.....	4
III. EXTRACTION LIQUIDE–SOLIDE.....	5
III.1 Introduction.....	5
III.2 Principe.....	5
III.3 Etapes d'une extraction liquide-solide.....	5
III.4 Paramètres de l'extraction liquide-Solide.....	6
IV. Avantages de l'extraction liquide-solide.....	7
V. Domaines d'applications.....	7

### Adsorption

I. Introduction.....	8
II. Les types d'adsorption.....	8
1. L'adsorption physique (physisorption).....	8
2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	8
III. Comparaison entre la chimisorption et la physisorption.....	8
IV. Les adsorbants.....	9
V. Mécanismes d'adsorption.....	9
V. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	9
V.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	10
V.2 Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre.....	10
V.3 Isotherme de Freundlich.....	10
V.4 Isotherme de Langmuir.....	11

### La bentonite

I. Introduction.....	12
II. La bentonite .....	12
III. La structure de la bentonite .....	13
IV. Utilisation de la bentonite .....	13
V. Préparation de la bentonite sodique (BS) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI- Modification de la bentonite par l'aliquat 336 .....	27

### L'euporium

I. Introduction.....	13
II. Revenue sur les terres rares .....	14
III. Utilisation des terres rares .....	14
IV. L'euporium.....	15
IV.1 Introduction .....	15
IV.2 Caractérisation.....	15
IV.3 Application .....	16
IV.4 L'effet sur la sante des êtres vivants .....	16
IV.5 L'impact sur l'environnement .....	17

### Spectrophotomètre UV-visible

I. Introduction.....	18
II. Principe.....	18
III. Appareillage et Applications .....	19
III.1 Appareillage.....	19
III.2 Applications.....	19
IV. Loi de Béer et Lambert .....	20

### *Chapitre 2: Protocole expérimental*

I. Introduction.....	23
II. Réactifs et produit utilisé.....	23
III. Appareils et instruments de mesure .....	23
IV. Préparation des solutions .....	24
IV.1 La préparation de solution mère des nitrates d'euporium $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .....	24
IV.2 Préparation d'Arsenazo à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .....	24
V. Procédé d'extraction.....	24
V.1 Dosage d'Euporium en phase aqueuse .....	25
V.2 Etude de la cinétique d'extraction .....	25
VI. Etude paramétrique de l'extraction .....	25

VI.1 Effet de pH .....	25
VI.2 L'effet de la concentration initiale .....	25
VI.3 L'effet de sel.....	26
VI.4 L'effet de la vitesse et de type d'agitation .....	26
VI.5 L'effet de la température .....	26
VI.6 L'effet de masse .....	26

***Chapitre 3: Résultats et discussions***

I. Introduction.....	27
II. Extraction et procédure.....	27
III. Extraction liquide-solide de l'euporium(III) par les deux bentonites .....	28
III.1. Détermination du temps de contact .....	28
III.2 Etude cinétique de sorption d'Eu(III).....	29
III.3 Etude de la diffusion des ions Eu(III).....	31
IV. Etude paramétrique .....	33
IV.1 Effet de pH initial de la solution aqueuse sur l'adsorption .....	33
IV.2 Effet de la concentration initiale en Eu(III).....	34
IV-3 Effet de la force ionique de la phase aqueuse .....	36
IV.4 Effet de masse d'extractants.....	37
IV.5 Effet de la vitesse d'agitation (mécanique et magnétique) .....	37
V- Effet de la température .....	38
Conclusion générale .....	40
Références bibliographiques .....	42

# Introduction générale

## **Introduction générale**

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque car ces métaux sont potentiellement toxiques et ne sont pas biodégradables.

L'activité humaine n'apporte pas de changement dans les quantités de métaux existantes (ni création, ni suppression). Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement.

La science séparative est devenue un des plus grands axes demandé à l'échelle industrielle, vue la diversité des domaines et la variété des rejets qui sortent. Les techniques conventionnelles d'extraction d'ions métallique à partir de matrices environnementales incluent les procédés suivants : la précipitation, l'échange ionique, l'adsorption et la récupération électrochimique. Ces derniers qui sont actuellement les plus employés.

L'extraction en phase solide (EPS) est une technique alternative très performante en matière de pré concentration des métaux en faible teneurs à partir de solution aqueuse. Car elle présente : un grand facteur d'enrichissement, un meilleur rendement, voir même une extraction totale, une cinétique de séparation rapide, une utilisation faible de solvants organique.

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

L'utilisation du charbon dans l'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. La bentonite qui fait l'objet de notre travail désigne généralement un minéral constitué essentiellement de montmorillonite.

L'objectif de ce travail porte sur l'application de la bentonite modifiée avec le sodium et avec l'aliquat 336 dans l'extraction d'euporium, Différents paramètres seront étudiés : effet de PH initial, effet de temps d'agitation, effet de la contraction, effet de sel, .....etc.

La manuscrite est divisé en trois parties. Une partie théorique qui porte sur le procédé d'extraction solide-liquide et l'adsorption, sur la bentonite utilisée dans cette étude comme extractant, une revue sur les terres rares et l'Euporium et leurs effets sur l'environnement et l'être humain, et la technique d'analyse utilisée dans ce travail.

La partie expérimentale commence par une présentation des appareils utilisés, avec une description de l'ensemble des expériences menées, les produits utilisés, la préparation des différentes solutions de cation métallique.

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

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

# Chapitre 1: bibliographie

## **I. Introduction**

Par leur développement accéléré, les différentes industries, principalement, chimiques, pétrochimiques, minières et métallurgiques, produisent une multitude de rejets déversés dans la nature. Ces rejets de différentes natures contiennent souvent des micros polluants tels que les métaux lourds, nocifs pour l'environnement, rendant leur récupération indispensable.

L'évolution de la réglementation internationale visant la protection de l'environnement incite et encourage, la recherche dans de nouveaux procédés et méthodes plus efficaces pour le traitement des déchets et des rejets industriels.

L'implication de l'industrie, de la recherche et de la technologie dans le développement des procédés de recyclages a permis l'élaboration de nouvelles méthodes et techniques de pré-concentrations, séparations et de purifications des rejets comme la séparation par précipitation, par distillation, par échange d'ions, par chromatographies par adsorption, par électrolyse, par électrophorèse, ou par membrane.

## **II. Les techniques d'extraction**

Ces différents procédés se définissent sommairement, comme suit :

### **II.1 Séparation par électrolyse**

Ce procédé est la décomposition par électricité. L'opération est basée sur l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique et qui crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement.

Des réactions d'oxydation et de réduction se produisent aux interfaces électrolyte - électrode de l'anode et de la cathode respectivement, dès que la tension appliquée est suffisante [1].

### **II.2 Séparation par précipitation**

La précipitation est considérée comme le phénomène le plus important parmi l'ensemble des processus de rétention des métaux lourds par les particules solides. La précipitation, contrairement à la dissolution, correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide [2].

### **II.3 Séparation par membrane**

Il s'agit de procédés de séparation physique mettant en œuvre des pellicules minces (film) semi-perméables et synthétisées à base de produits minéraux ou organiques. Cette pellicule,

appelée membrane constitue une barrière sélective, qui selon le diamètre des pores qu'elle contient, permet de séparer les constituants d'un fluide en fonction de leur taille. Le transfert d'un élément d'une phase vers une autre est effectué sous l'impulsion d'une force motrice.

#### **II.4 Séparation par extraction**

Ce procédé de séparation par extraction, qui est souvent utilisé, consiste à obtenir une espèce chimique à partir d'une substance naturelle qui la contient. Cette technique emploie un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction est pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange alors que le composé à extraire possède plus d'affinités avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange. On distingue plusieurs techniques d'extraction, les plus utilisées, sont :

#### **II.5 Extraction liquide – liquide**

Ce procédé, appelé également, l'extraction par solvant est une technique physicochimique de séparation et de concentration des composés ou des éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant (solvant) [3].

Les inconvénients d'une extraction liquide - liquide sont bien connus tel que la consommation d'énorme quantités de solvants organiques potentiellement toxiques, perte de solvants organiques et extractants (dans la phase aqueuse), la lenteur de la séparation des deux phases par décantation [4].

#### **II.6 Extraction solide-liquide**

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, et de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un constituant solide ou piégé dans le solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [2].

### **III. EXTRACTION LIQUIDE–SOLIDE**

#### **III.1 Introduction**

L'extraction liquide–solide ou l'extraction en phase solide (Solid Phase Extraction, SPE) est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en général aqueuse) vers une phase solide. Elle est reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses.

Cette technique est apparue comme une alternative à l'extraction liquide-liquide, en remplaçant le solvant organique par un support solide non polluant et facilement régénérable.

Elle est apparue à la fin des années 1960 et connaît un essor considérable. Aujourd'hui, elle représente une part importante à l'échelle de laboratoire et industriel dans le cadre de développement des technologies de séparation et de purification. Comme pour l'extraction liquide-liquide, le soluté A se partage entre deux phases, liquide et solide, et l'équilibre suivant s'établit. Cette méthode combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide.

#### **III.2 Principe**

Le principe d'une extraction liquide - solide est similaire à celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que pour le procédé d'extraction liquide-solide, le transfert des espèces métalliques se fait de la phase liquide (dans laquelle se trouve l'échantillon contenant le métal) vers la phase solide (adsorbant, échangeurs d'ions et/ou chélateurs). Les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide organique (résines) ou minérale (zéolithe) [2].

#### **III.3 Etapes d'une extraction liquide-solide**

Généralement, l'extraction en phase solide se déroule en quatre étapes:

La première étape concerne le conditionnement par des lavages préliminaires de la résine (support) afin d'éliminer les contaminants (impuretés et produits résiduels de synthèse) piégés dans les pores. Elle permet d'activer les sites de rétention et la solvataion des groupements fonctionnels pour favoriser les échanges entre le soluté et la phase solide.

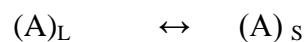
La seconde étape vise la fixation de l'analyte (sorption en surface et en profondeur) de l'échantillon sur la phase solide. Le but est de provoquer une rétention quantitative des analytes d'intérêts sur le solide, pour un maximum d'efficacité, le contact entre la phase solide et l'échantillon doit être optimal.

L'étape suivante porte sur le lavage de la phase solide afin d'éliminer les interférents faiblement retenus. Un choix du solvant de faibles forces éluantes est conseillé pour n'éluer que les interférents et de conserver la structure et la morphologie de la phase solide.

La dernière étape est celle de l'éluion. Pour éviter la dégradation de la matrice solide, Il est recommandé d'utiliser un éluant modérée, capable d'entraîner la totalité du soluté. Le choix de l'éluant est aussi guidé par sa facilité d'évaporation, son effet sur l'environnement et sa comptabilité avec la technique de récupération de l'analyte qui suivra [2].

#### **III.4 Paramètres de l'extraction liquide-Solide**

**Coefficient de partage D** : Le soluté A se partage entre les deux phases liquide et solide, d'où l'équilibre suivant s'établit :



$[A]_L$  et  $[A]_s$ , représentent respectivement les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide

Le coefficient de distribution (partage) est défini par la relation suivante [5] :

$$D = [A]_s/[A]_L$$

Le temps de mise en solution : C'est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre du partage du métal entre les deux phases.

**Rendement de l'extraction** : Le rendement de l'extraction est exprimé en pourcentage %. Le % d'extraction du soluté A est défini comme suit :

$$\text{Rendement d'extraction \%} = (C_0 - C_e) \cdot 100 / C_0$$

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

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

Où

$C_0$  : La concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mol /L)

$C_e$  : La concentration de métal dans la phase aqueuse a l'équilibre (mol/L)

V : Le volume de la solution aqueuse (ml)

M : La masse molaire de métal

M : La masse de l'extraction solide (g)

#### **IV. Avantages de l'extraction liquide-solide**

Par rapport à l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide-solide présente plusieurs avantages notables :

- ❖ La rapidité (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par simple filtration),
- ❖ Haute sélectivité par un choix large d'échangeurs d'ions,
- ❖ Economique et moins polluante (pas de consommation de solvants organiques),
- ❖ Facilité de la régénération de la phase solide (par un lavage adéquat acide ou basique),
- ❖ Optimisation de l'extraction par la possibilité de faire varier ou ajouter la phase solide,
- ❖ Technique moins polluante : elle limite les pertes en polluants et en solvants

#### **V. Domaines d'applications**

La principale application de l'extraction liquide-solide est dans le domaine analytique, c'est une méthode préliminaire très utile pour la préparation des échantillons selon les besoins suivants:

- ❖ Enrichissement de l'analyte: généralement les composés ciblés sont en trop faible quantité pour être détectés ou quantifiés, par conséquent une étape de pré-concentration est nécessaire afin de dépasser les limites de détections des techniques d'analyses,
- ❖ Elimination des espèces indésirables: la présence des espèces interférentes peut perturber l'analyse. L'extraction en phase solide permet d'éliminer l'excès de contaminants
- ❖ Conservation des échantillons: la plupart des méthodes de dosage se font en solution ou l'environnement chimique de l'analyte est perturbé. L'extraction en phase solide permet de conserver l'analyte en solution, dans son milieu d'origine ou dans une nouvelle matrice (éluant)[2].

## I. Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse (adsorbat) vers une surface solide (adsorbant). [6]

## II. Les types d'adsorption

Selon la nature des forces impliquées. On distingue deux type principaux d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

### 1. L'adsorption physique (physisorption)

Les forces mise en jeu pour attirer les molécules verre la surface du catalyseur sont de type de van der Waal, elle se caractérise par une chaleur d'adsorption plus faible.

### 2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Elle conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbe des liaisons covalentes.

## III. Comparaison entres la chimisorption et la physisorption

Dans l'adsorption physique le gaz pénètre dans le solide alors que dans l'adsorption chimique le gaz se lie à la surface.

**Tableau 1** : Différence entre chimisorption et physisorption

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature de l'interaction	Liaisons chimiques	Liaisons de Van Der Waals
Enthalpie d'adsorption	Exothermique, $\Delta H > 100$ KJ/mol	Exothermique, $\Delta H < 20$ KJ/mol
Distance d'équilibre	$< 3A$	4 à 6 A
Nombre des couches adsorbées	1	$> 1$
Liaison	Spécifique	Non-spécifique
Dépendance avec T	Dépend de l'énergie d'activation	Haut près du point d'ébullition

## IV. Les adsorbants

Les adsorbants industriels les plus utilisés sont : [7]

- ✓ Les gels de silice.
- ✓ Les alumines activées.
- ✓ Les zéolithes.
- ✓ Les argiles activées.
- ✓ Les charbons actifs.

## V. Mécanismes d'adsorption

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en 4 étapes élémentaires successives :

1. Transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne : dans les pores.
3. Diffusion de surface : Ce processus est une migration d'espèces concentrées vers les moins concentrées.
4. Adsorption proprement dite : c'est-à-dire sa fixation à la surface de l'adsorbant. [6]

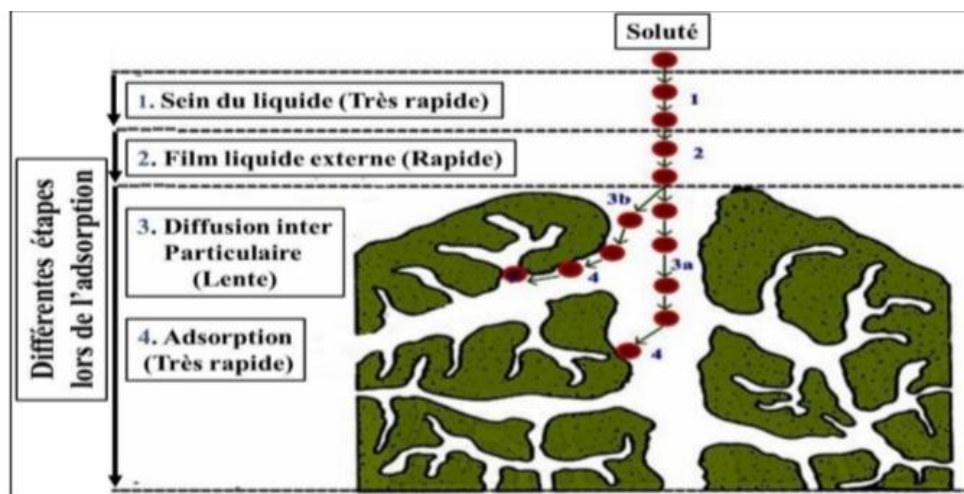


Figure 1 : Les différentes étapes du mécanisme d'adsorption

## V. Modèles d'isothermes d'adsorption

Une **isotherme d'adsorption** est la courbe reliant l'activité de l'adsorbant contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbant adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Alors on distingue modèle de la cinétique du pseudo première ordre et seconde ordre, isotherme de Freundlich et le plus utilisés isotherme de Langmuir.

### V.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Basé sur la quantité de métal adsorbée à la surface de l'adsorbant. Elle est donnée par la relation suivante :

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

Après l'intégration on trouve :

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

Avec :

$K_1$  : Constante de vitesse ( $mn^{-1}$ )

$q_t$  : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg /g)

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) . [8]

### V.2 Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre

C'est l'existence d'échange d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant sa formule est donnée comme suit : [8]

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

Après l'intégration on trouve :

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

### V.3 Isotherme de Freundlich

Elle est capable de décrire l'adsorption des composés organique et inorganique sur une large variété d'adsorption. Il est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^n$$

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit : [8]

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

Avec :

$K_F$  et  $n$  sont des constantes de Freundlich ( $\text{g.mol}/\text{m}^{-1}$ ).

$q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre respectivement.

#### V.4 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, son objectif est de décrire de façon simple la formation d'une monocouche d'un adsorbat sur une surface métallique.

Il se repose sur plusieurs hypothèses, on peut citer : [6]

- L'adsorption se produit uniquement en monocouche.
- Il y'a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme.

L'isotherme est décrite par l'équation suivante :

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

La linéarisation de cette équation donne :

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

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : Quantité maximum de substance adsorbée (mg/g).

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

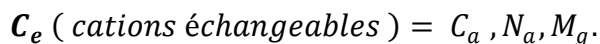
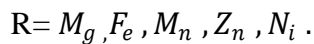
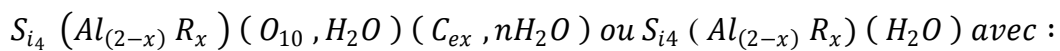
$K_L$  : Constante d'équilibre de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

## I. Introduction

Les communautés scientifiques exercent des pressions pour mettre au point de nouvelles méthodes de détection et d'élimination des contaminants toxique dans les eaux usées de manière efficace et économique. L'élimination des métaux lourds polluants dans les écosystèmes est d'un intérêt primordial en raison de leur toxicité. Les techniques de séparation magnétique visent à fournir un moyen efficace, moins couteux et plus facile d'éliminer les métaux dangereux des déchets. [6]

Pour ce là en utilisons des extractants solides qui sont différents du l'un à l'autre tel que : charbon actif, charbon actif magnétique, la bentonite sodique, la bentonite d'aliquat 336...etc. Et dans notre travail là, on utilise la bentonite sodique et la bentonite d'aliquat 336.

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites de formule brute :



## II. La bentonite

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs .....). Les caractéristique physico-chimique, les propriétés clarifiants de bentonites d'origine diverses firent l'objet de nombreuses études. [7]

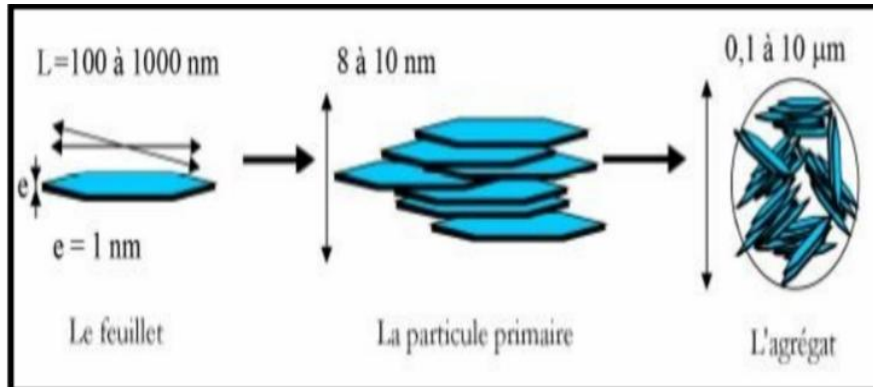
La bentonite est une argile colloïdale dont le nom vient de Fort Benthon dans le Wyoming aux Etats-Unis ....les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale.



**Figures 2:** La bentonite

### III. La structure de la bentonite

Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille de phyllo silicates. La description de leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifique c'est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX). [9]



**Figure 3 :** Structure multi-échelle de la montmorillonite. [9]

### IV. Utilisation de la bentonite

La bentonite est l'argile industrielle la plus utilisée en raison de son principal composant de montmorillonite qui lui confère une capacité d'adsorption et de gonflement très élevées qui sont exploités dans différents domaines dont :

- ❖ La protection de l'environnement
- ❖ Le forage
- ❖ La céramique
- ❖ Le raffinage du pétrole
- ❖ Le génie civil
- ❖ La pharmacie et le cosmétique. [7]

### I. Introduction

Les terres rares sont des éléments métalliques chimiques dont le nombre atomique est compris entre 57-71, et leur appellation « rare » revient à leur grande dispersion à la surface du globe et leur découverte progressive.

Elles servent à réaliser des produits sensés diminuer notre empreinte environnementale (dématérialisation grâce à l'informatique, production d'électricité verte avec les éoliennes, réduction des émissions de  $\text{CO}_2$  grâce aux voitures hybrides).

## II. Revenue sur les terres rares

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques repris dans le tableau périodique de Mendeleïev. Elles ressemblent 15 lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'europium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'herbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique [10].

## III. Utilisation des terres rares

**La Lanthane** : Batteries nickel-métal hydrure ; verres d'indice de réfraction élevé et de faible dispersion ; laser (YLaF) ; verres fluorés ; stockage de l'hydrogène.

**Ce Cérium** : Agent chimique oxydant ; poudre de polissage du verre (CeO<sub>2</sub>) ; colorant jaune des verres et des céramiques ; décoloration du verre ; catalyseurs : revêtements de four autonettoyants, craquage des hydrocarbures, pots d'échappement ; YAG dopé au Ce : luminophore jaune vert pour les diodes électroluminescentes ; Manchons à incandescence.

**Pr Praséodyme** : Aimants permanents (allié à Nd) ; Amplificateurs à fibre ; colorants des verres (vert) et des céramiques (jaune) ; lunettes de soudeur (allié à Nd).

**Nd Néodyme** : Aimants permanents (éoliennes ; voitures hybrides) ; lasers YAG ; colorant violet des verres et des céramiques ; condensateurs céramique ; lunettes de soudeur (allié à Pr).

**Pm Prométhium** : Applications potentielles de <sup>147</sup>Pm : peintures lumineuses, batteries nucléaires, source d'énergie pour sonde spatiale.

**Sm Samarium** : Aimants permanents (SmCo<sub>5</sub>) ; lasers à rayons X ; catalyseurs ; capture neutronique ; masers ; <sup>153</sup>Sm : radiothérapie.

**Eu Europium** : Luminophores rouges (Eu<sup>3+</sup>) et bleus (Eu<sup>2+</sup>) : lampes fluocompactes, écrans renforçateurs pour rayons X, TV ; lasers ; cryptates : sondes biologiques par transfert d'énergie entre molécules fluorescentes.

**Gd Gadolinium** : Lasers ; capture neutronique : réacteurs nucléaires ; agent de contraste en IRM ; Luminophores verts ; écrans renforçateurs pour rayons X ; additif des aciers.

**Tb Terbium** : Luminophores verts : lampes fluocompactes, écrans renforçateurs pour rayons X, TV ; lasers ; cryptates (voir Eu) ; Terfenol-D (Tb<sub>0</sub>, 3Dy<sub>0</sub>, 7Fe<sub>1,9</sub>) : magnétostriction, transducteurs.

**Dy Dysprosium** : Aimants permanents ; lampes aux halogénures métalliques ; disques durs ; lasers ; Terfenol-D (voir Tb).

**Ho Holmium** : Lasers chirurgicaux infrarouges ; colorant rose des verres ; standard de calibration en spectrophotométrie ; Aimants permanents.

**Er Erbium** : Lasers infrarouges (dentisterie) ; Amplificateurs à fibre ; colorant rose des verres et des céramiques.

**Tm Thulium** : Luminophores bleus pour écrans renforçateurs de rayons X ; supraconducteurs haute température ; lasers YAG infrarouges ;  $^{170}\text{Tm}$  : curiethérapie, radiographie portable.

**Yb Ytterbium** : Lasers proche infrarouge ; horloge atomique ; acier inoxydable ;  $^{169}\text{Yb}$  : radiographie portable.

**Lu Lutécium** : Détecteurs en tomographie par émission de positons ; tantalate  $\text{LuTaO}_4$  hôte de luminophores pour électrons et rayons X. [11]

## IV. L'euporium

### IV.1 Introduction

L'euporium (Eu) est un lanthanide. Il est mou et argenté découvert en 1890 par Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, qui a obtenu une fraction concentrée de Samarium-Gadolinium possédant des lignes spectrales n'appartenant ni au samarium ni au gadolinium. Toutefois, la découverte est généralement attribuée au chimiste français Eugène Anatole Demarçay, qui a montré en 1896 que des échantillons de samarium récemment découverts étaient contaminés par un élément inconnu. Après l'euporium fut isolé à état pur en 1901 [12]. Quelles que soient les teneurs en euporium des milieux, les abondances entre les deux isotopes formant l'euporium naturel sont approximativement les mêmes:  $^{151}\text{Eu}$  (47,8%) et  $^{153}\text{Eu}$  (52,2%). Il existe aussi deux autres isotopes mais artificiels,  $^{150}\text{Eu}$  et  $^{152}\text{Eu}$ .

### IV.2 Caractérisation

- ❖ Il est plus réactif des éléments des terres rares.
- ❖ Il est plus dur que le plomb.
- ❖ Il s'oxyde rapidement à l'air.
- ❖ Il est soluble dans l'acide sulfurique.
- ❖ Réagit comme le calcium ( $_{20}\text{Ca}$ ) lorsqu'il est en contact de l'eau.

- ❖ Riche en feldspaths.
- ❖ Il peut s'enflammer spontanément en présence de l'air.

### **IV.3 Application**

- ❖ Il a été utilisé les Russes pour les barres de contrôle des réacteurs nucléaires de leur sous-marin.
- ❖ Il fait augmenter la qualité de certain plastique qu'est utilisé pour faire des lasers.
- ❖ Il est présent dans les écrans de télévision ou ordinateurs (0,5 à 1g pour un téléviseur).
- ❖ utilisé dans la protection des billets de banque.

### **IV.4 L'effet sur la sante des êtres vivants**

Les effets de l'euporium sur la santé sont mal connus mais devraient faire l'objet de davantage de recherches

- ❖ M. Roland Masse, toxicologue, membre de l'Académie des technologies et de l'Académie de médecine, président de sa commission des maladies professionnelles, estime que :

« L'euporium a été associé avec un effet tératogène. Les données acquises sont insuffisantes pour classer ces éléments parmi les toxiques cancérigènes et tératogènes mais elles constituent des alertes qui n'ont pas été prises en compte ».

« Dans la littérature, on trouve des alertes sur la reprotoxicité, liées notamment à l'euporium, utilisé beaucoup en télévision ».

- ❖ L'euporium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues exposition.
- ❖ L'euporium en généralement a tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'il est absorbe.
- ❖ Chez les animaux aquatiques provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux .

#### **IV.5 L'impact sur l'environnement**

C'est généralement lors des étapes d'extraction et d'affinage que l'euporium est libéré dans le sol ou dans un milieu aquatique, et son accumulation provoque une augmentation de concentration dans le sol, ce qui constitue un risque de pollution à court et long terme ; Portent principalement sur une destruction sévère de la végétation ainsi qu'une dégradation importante des sols et de la qualité des eaux.

## **I. Introduction**

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en information sur la structure des composés moléculaires et elle est désignée par l'UV/Visible, parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Bér-Lambert.

La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption. [13]

## **II. Principe**

L'énergie interne d'une molécule est composé de la somme de l'énergie électronique responsable des liaison entre atomes et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopies car cette énergie n'est pas quantifiée. [9]

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{rot} + \Delta E_{ele} + \Delta E_{vib}$$

Les spectres-Vis représentent en général l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Elle est basée sue l'absorption du rayonnement électromagnétique : un faisceau de la lumière de longueur d'onde donnée traverse la solution qui contient l'analyte, ou une partie de cette lumière incidente ( $I_0$ ) est absorbée par l'analyte en solution et une partie (I) traverse la solution. l'absorbance est définie par :

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

$T_r$  : La transmittance est donnée par  $T_r = \frac{I_0}{I}$

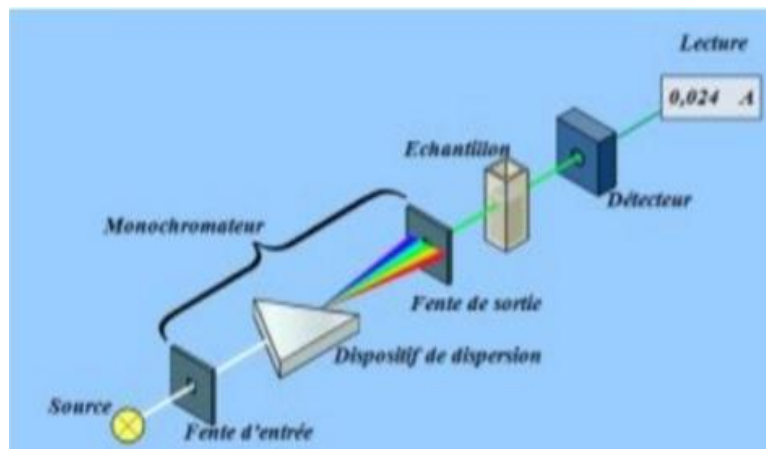
Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevé. [9]

### III. Appareillage et Applications

#### III.1 Appareillage

Les spectrométries UV-Vis comprennent les éléments suivants ; une source, un porte-échantillon, un monochromateur, un détecteur, un appareil de lecture.

Le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non pas juste après la source, afin d'éviter de détériorer des molécules fragiles avec tout le rayonnement UV de la source et de provoquer des fluorescences. La spectrophotométrie dans l'UV-Visible dérive de l'optique classique. [9]



**Figure 4** : Les éléments de spectrophotométrie UV-Visible.

#### III.2 Applications

Les mesures d'absorption par le spectromètre UV-Visible sont largement utilisées dans l'analyse qualitative et quantitative d'un très grand nombre d'espèces chimiques organiques et inorganiques. Les spectres UV-Visibles servent très souvent à des dosages, ils ne permettent pas l'identification de la structure des composés. [9]

La spectrométrie est utilisée principalement dans deux domaines : [9]

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



**Figure 5** : Spectrophotomètre UV-Visible type (UV mini – 1240)

#### **IV. Loi de B er et Lambert**

La loi de B er-Lambert, aussi connue comme la loi de B er-Lambert-Bouguer chez les français et loi de B er dans la littérature anglo-saxonne, est une relation empirique reliant l'atténuation d'un faisceau de lumière aux propriétés du milieu qu'il traverse et à l'épaisseur traversée.

Un rayonnement électromagnétique traversant un milieu subit plusieurs modifications. Une partie du faisceau est réfléchie, une autre est absorbée et transformée en chaleur par interaction avec la matière, le reste passe à travers le milieu soumis au rayonnement. Ces interactions onde-matière sont spécifiques au rayonnement mis en jeu et à l'élément chimique soumis au rayonnement. [14]

L'expression de l'absorbance est :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T$$

La relation de B er-Lambert fait état d'une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du soluté à une longueur d'onde précise :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon l c$$

Où  $\epsilon$  : absorptivité (L / mole cm)

$l$  : longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm)

$c$  : concentration molaire du soluté (mole / L)

Les intensités  $I$  et  $i_0$  sont mesurées simultanément ou successivement selon le matériel employé (spectrophotomètre à simple ou double faisceau). La mesure de  $I_0$  se fait à l'aide d'un " blanc " qui permet de tenir compte de la fraction du rayonnement absorbé et/ou réfléchi par la cuve et le solvant. [14]

La loi de B er-Lambert ne s'applique en tant normal que pour un seul constituant en solution le constituant absorbera une quantité de la lumière à plusieurs longueurs d'onde. Ces valeurs sont représentées par un graphique que l'on nomme spectre, donnant l'absorbance en fonction des longueurs d'onde. [14].

# Chapitre 2: Protocole expérimental

## I. Introduction

Cette partie décrit les expériences effectuées ainsi que la méthode d'analyse utilisée. Dans ce travail, on s'intéresse à l'extraction liquide solide de l'euporium (III) à partir de la solution d' $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  par deux bentonites modifiées, une avec le sodium (la bentonite sodique) et l'autre avec l'aliquat 336 (la bentonite d'aliquat 336).

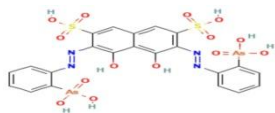
Dans notre étude, on a effectué quelques tests d'extraction pour étudier les effets des paramètres suivants :

- ❖ L'effet du temps de contact (cinétique) ;
- ❖ L'effet de pH ;
- ❖ L'effet de la concentration initiale de métal ;
- ❖ L'effet de température ;
- ❖ L'effet de masse ;
- ❖ L'effet de sel ;
- ❖ L'effet de type d'agitation : agitation mécanique et agitation magnétique.

## II. Réactifs et produit utilisé

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes

- ✓ Nitrate d'euporium  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Bentonite sodique
- ✓ Bentonite d'aliquat 336, Aliquat 336,  $(\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{CIN})$
- ✓ Thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,
- ✓ L'hydroxyde de sodium (NaOH)
- ✓ Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ )
- ✓ Ethanol
- ✓ Solution tampon pH=4



- ✓ Arsenazo  $(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2)$ ,  $M = 776,4 \text{ g/mol}$

## III. Méthodes et matériels

- ✓ Verrerie ordinaire (béchers, erlenmeyers, Pipettes, tubes à essais, .....) ;
- ✓ Barreau magnétique, thermomètres, Spatule ;

- ✓ Micropipette de volume constant (50  $\mu$ l) ;
- ✓ Agitateur mécanique et magnétique ;
- ✓ Balance analytique ;
- ✓ pH mètre ;
- ✓ Papier filtre ;
- ✓ Vortex spectrophotomètre UV-Visible

## IV. Préparation des solutions

### IV.1 La préparation de solution mère des nitrates d'euporium $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole de 1000 ml (1L), on introduit une quantité de 0,0428 g d'  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , on dissout le sel avec de l'eau distillée puis on complète jusqu'au trait de jauge.

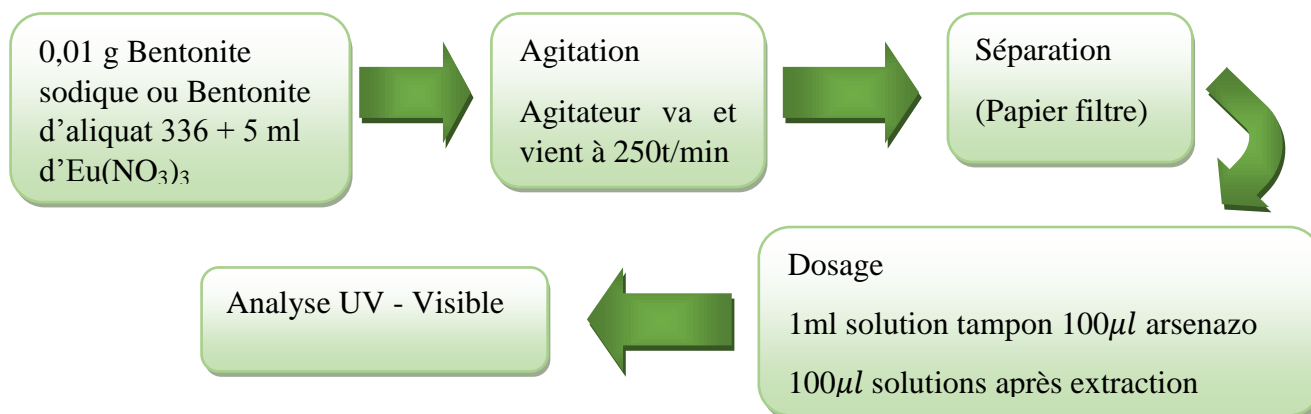
### IV.2 Préparation d'Arsenazo à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole de 100ml, on introduit une quantité de 0,082g d'arsenazo et on met un peu d'éthanol avec une petite agitation a la main il se dissout après on complète jusqu'au trait de jauge.

## V. Procédé d'extraction

L'extraction d'Eu (III) est réalisée dans des erlenmeyers par mélange de 0,01 g de l'extractant (bentonite sodique ou bentonite d'aliquat 336) avec 5mL de nitrate d'Euporium à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  sous une agitation mécanique 250 tr/min pendant le temps nécessaire à l'équilibre.

A la fin de l'extraction on sépare les deux phases liquides et solides à l'aide d'un papier filtre pour une bonne séparation. Des prélèvements on été faits après extraction pour quantifier la concentration de d'euporium par spectroscopie UV-Visible.



**Figure 6** : Procédé d'extraction d'euporium par bentonite sodique ou bentonite d'aliquat 336.

### **V.1 Dosage d'Euporium en phase aqueuse**

Le dosage d'euporium est effectué par spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde entre 400 et 800 nm, pour cela on met dans des tubes à essais 1ml de la solution tampon (pH=4), 100 $\mu$ L d'Arsenazo plus 100 $\mu$ L de la solution Eu (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> après séparation.

### **V.2 Etude de la cinétique d'extraction**

L'étude de la cinétique correspond à la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'extraction

On met en contacte 0,01g de bentonite sodique ou bentonite d'aliquat 336 avec 5mL d'Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sous une agitation de 250 t/min pendant des instants temps bien déterminés (1min, 5min, 10min, 20min, 30min, 1h, 2h et 3h).

A la fin de chaque temps on sépare les deux phases et on dose par spectrophotomètre UV-Visible, puis on calcule le rendement d'extraction pour chaque intervalle de temps et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction de temps.

## **VI. Etude paramétrique de l'extraction**

### **VI.1 Effet de pH**

On a réalisé l'extraction en préparant plusieurs solutions avec des différents pH (1,70 ; 2,02 ; 2,24 ; 2,74 ; 3, 54 ; 4,03 ; 4,42 ; 5,25 ; 6,53 ; 7,54).

A l'aide d'un pH-mètre et un agitateur magnétique on a obtenu un pH initial de nitrate d'euporium à une température ambiante de 27,7°C pH<sub>i</sub>= 6,10 à qui on a ajouté avec un micro pipettes l'acide chlorhydrique (HNO<sub>3</sub>) pour obtenir les pH acides (pH = 5, 52 ; 4,42 ; 4, 03 ; 3, 54 2 74 ; 2 ,24 ; 2,74 ; 2,24 ;2,02 ;1,70 ) ; et l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour obtenir des pH basique (6, 56 et 7, 54).

### **VI.2 L'effet de la concentration initiale**

Dans des erlenmeyers on a pesé 0,01g d'extractant auquel on a ajouté un volume de 5ml d'Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> qui ont été préparées à différentes concentrations entre 10<sup>-6</sup> et 2.10<sup>-3</sup> M et mis sous agitation. Après séparation, on effectue le dosage et on analyse les solutions par UV-visible.

### **VI.3 L'effet de sel**

On a étudié deux sels :  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

On a mesuré les masses nécessaires, pour chacun des deux sels, pour obtenir les concentrations suivantes  $C=0,1\text{M}$  ;  $0,2\text{M}$  ;  $0,3\text{M}$  ;  $0,5\text{M}$  ;  $1\text{M}$  auxquelles on a ajouté une masse de  $0,01\text{ g}$  de bentonite d'aliquat 336 ou la bentonite sodique dans des erlenmeyers et  $5\text{mL}$  de nitrate d'euporium à  $10^{-4}\text{ M}$

### **VI.4 L'effet de la vitesse et de type d'agitation**

On a choisi deux types d'agitation. : Une Agitation magnétique et une Agitation mécanique. Dans des erlenmeyers on mélange  $5\text{mL}$  de la solution mère ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  à  $10^{-4}\text{ mol/L}$ ) avec une masse  $m=0,01\text{g}$  de chaque bentonite en variant la vitesse d'agitation et le type d'agitation.

### **VI.5 L'effet de la température**

Sur des plaques chauffantes et à différentes températures  $T=30^\circ\text{C}$ ;  $40^\circ\text{C}$  ;  $50^\circ\text{C}$ , on introduit dans des erlenmeyers  $5\text{mL}$  de la solution mère et  $0,01\text{g}$  de chaque bentonite (bentonite d'aliquat 336 ou de bentonite sodique) pendant le temps nécessaire puis on sépare les deux phases par filtration sur papier filtre et on fait le dosage par l'UV-Visible. .

### **VI.6 L'effet de masse**

On a pesé différentes masses de chaque bentonite  $m=0,01$  ;  $0,02$  ;  $0,03$  ;  $0,05$  ;  $0,1\text{ g}$  dans des erlenmeyers et on ajoute  $5\text{ mL}$  de la solution mère ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  à  $10^{-4}\text{mol/L}$ ) pour chaque extractant et on les met sous agitation mécanique  $250\text{tr/min}$ .

#### **❖ . Préparation de la bentonite sodique (BS)**

Pour la préparation de la bentonite sodique,  $120\text{ g}$  de bentonite sont dispersés dans  $1,5\text{ L}$  d'eau distillée sous agitation pendant  $15\text{ minutes}$ . On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium  $0,3\text{ M}$ , bicarbonate de sodium  $1\text{ M}$  et chlorure de sodium  $2\text{ M}$ ) à  $\text{pH} = 7,3$ .

Le mélange est chauffé sous agitation à une température de  $75^\circ\text{C}$  pendant  $20\text{ minutes}$ . On ajoute ensuite lentement  $15\text{ g}$  de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Après  $15\text{ minutes}$  d'agitation, l'autre moitié de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  est ajoutée, soit  $15\text{ g}$ . Le mélange refroidi est centrifugé à  $6000\text{ tr/min}$  pendant  $15\text{ minutes}$ . Le culot de bentonite est lavé deux fois par  $\text{HCl } 0,05\text{ M}$  ( $1,5\text{ L}$ ) pendant  $3\text{ à }4\text{ heures}$ . Après centrifugation, la bentonite est redispersée dans  $2,5\text{ L}$

d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :10 volumes) pendant une nuit, puis chauffée à 70°C pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique,

L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution NaCl (0,5 M). Par échange d'ions, on obtient la bentonite sodique. Les ions Cl<sup>-</sup> gênants sont éliminés par lavage à l'eau permutée (3 fois).

**La bentonite-Na<sup>+</sup>** recueillie est séchée à 60°C à l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur.

La capacité d'échange cationique (CEC déterminée par la méthode d'acétate d'ammonium) et la surface spécifique BET augmente, respectivement, de 70 mEq/100g et 50 m<sup>2</sup>/g pour la bentonite naturelle à 98 mEq/100g et 95 m<sup>2</sup>/g de la bentonite sodique.

### ❖ **Modification de la bentonite par l'aliquat 336**

Pour la modification des bentonites par l'aliquat 336, le protocole suivant a été adapté :

- dans un ballon de 1000 ml, on agite 40 g de bentonite sodifiée et 400 ml d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).
- La quantité nécessaire d'aliquat 336 (0,02 M) qui assure la stoechiométrie surfactant/argile égale à 2 CEC est ajoutée progressivement. La valeur de CEC de notre bentonite est égale à 91 meq/100 g.
- On laisse le mélange pendant 24 h à température ambiante sous agitation.
- Après l'opération de pontage, les bentonites sont récupérées par filtration sous vide, lavées en deux étapes : d'abord 6 fois avec l'eau distillée et ensuite 6 fois avec le mélange eau/éthanol (50/50 en volume). La présence d'ion chlorure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent.
- Après lavage, la bentonite est séchée à 60°C pendant 24 heures et puis elle est broyée dans un broyeur à boulets.
- Après broyage, elle est conservée dans des flacons en verre teintés pour les tests d'adsorption ultérieurs.

# Chapitre 3: Résultats et discussions

## **I. Introduction**

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

Notre étude porte sur l'extraction de l'euporium (Eu) à partir de la solution  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  par deux bentonites modifiées : la bentonite sodique et la bentonite d'aliquat 336. L'analyse est effectuée avec la technique spectrophotométrie UV-visible en utilisant l'Arsenazo comme agent complexant.

Le procédé d'extraction liquide-solide utilisé pour ce travail est effectué par un mélange de 5 mL de la solution aqueuse contenant l'élément à extraire avec une concentration connue, et 0,01 de l'extractant, sous une agitation de (250 tpm). Les deux phases sont séparées, la phase liquide est analysée par le spectrophotomètre UV-visible.

Le rendement et la capacité d'extraction sont donnés par les équations suivantes

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

$$q \text{ (mg /g)} = (C_0 - C_e) * V * \frac{M}{m}$$

Où

$C_0$  : la concentration initiale de l'euporium en solution aqueuse (mol/L)

$C_e$  : la concentration de l'euporium dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L)

$V$  : le volume de la solution aqueuse (5ml)

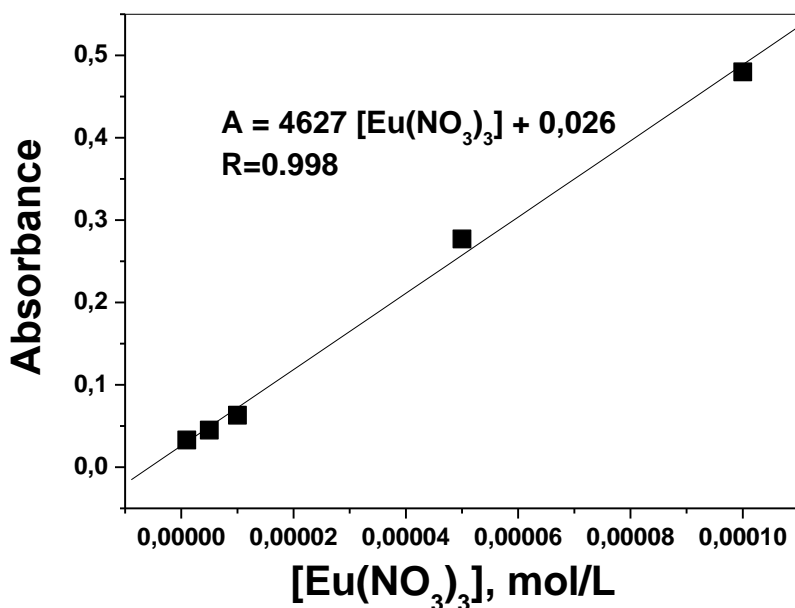
$M$  : masse molaire de l'euporium

$m$  : masse de l'extractant solide (g)

## **II. Extraction et procédure**

La courbe d'étalonnage est obtenue par la mesure de l'absorbance des différentes solutions en variant leurs concentrations. On met dans des tubes à essais : 1ml de la solution tampon à pH=4, 100 $\mu$ l Arsenazo et 100 $\mu$ l solution aqueuse à analyser de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  [15, 16].

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 7.



**Figure 7 :** Courbe d'étalonnage du dosage des ions  $\text{Eu}^{3+}$  par spectrophotométrie UV-Visible.

**Tableau 2:** les équations de régressions et les coefficients de corrélation

Métal	$\lambda_{\text{max}}$	Equation de régression	R
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	654	$\text{Abs}=4627[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]+0,026$	<b>0,998</b>

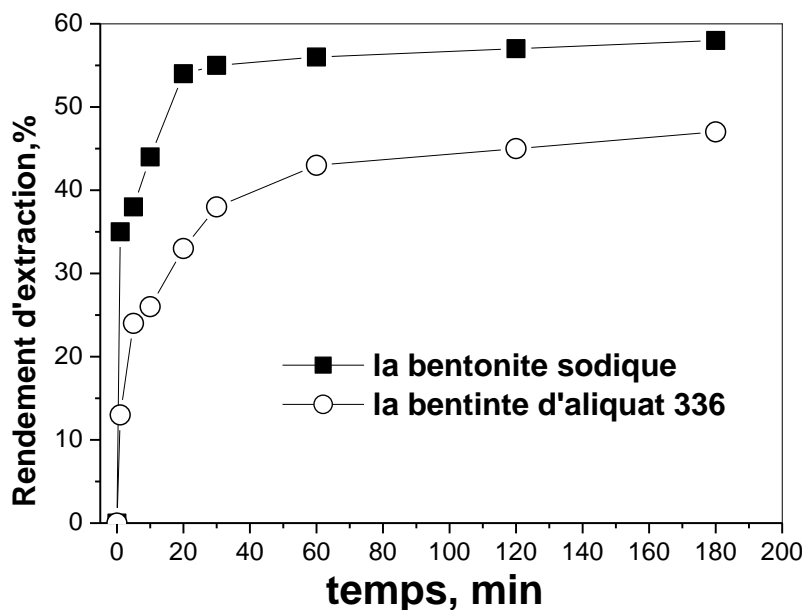
En appliquant la loi de Beer Lambert,  $A = \epsilon.l.C$ , on peut tirer l'expression qui donne la concentration du  $\text{Eu}(\text{III})$  pour n'importe quelle solution

$$[\text{Eu}^{3+}] = \frac{\text{Abs} - 0,026}{4627} ; \quad \text{en mol.L}^{-1}$$

### III. Extraction liquide-solide de l'euprium(III) par les deux bentonites

#### III.1. Détermination du temps de contact

Le temps de contact est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange d' $\text{Eu}(\text{III})$  entre la phase aqueuse et la phase solide. C'est l'un des paramètres les plus importants dans une extraction. Des extractions d'euprium sont réalisées pendant différents instants du temps allant de 1 à 180 minutes. Après séparations des deux phases, la quantité d' $\text{Eu}(\text{III})$  restante en phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible. Après calculs, la courbe qui donne le rendement de l'extraction en fonction de la durée d'agitation est illustrée dans la figure 8.



**Figure 8:** Extraction d'Eu (III) par les deux bentonites en fonction du temps  $[Eu(III)]_0=10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, m = 0,01 g, pH<sub>i</sub>= 6,10, V = 5 mL, Ø = 250 tpm.

De la figure 8, On remarque que la cinétique d'extraction est rapide pour la bentonite sodique, il a fallu 20 min pour que la bentonite sodique atteinte l'équilibre avec un rendement d'extraction de 54%, tandis que le maximum d'extraction pour le bentonite d'aliquat 336 est atteint au bout de 60 min avec un rendement de 43%.

La vitesse de sorption est très rapide ce qui peut être expliqué par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur les extractants (BS et B336) et aussi par la présence d'une phase aqueuse très riche en europium. La vitesse d'extraction diminue légèrement car les sites actifs deviennent de plus en plus inaccessibles par saturation et la phase aqueuse s'appauvrit en Eu<sup>3+</sup>. La vitesse d'extraction s'annule est l'équilibre est atteint ce qui peut être expliqué par la saturation des extractants.

D'après la figure 8, on constate que le rendement d'extraction d'europium est plus élevé avec la bentonite sodique que celles de la bentonite d'aliquat 336, parce que dans ce dernier la surface spécifique est occupée par l'aliquat 336 et comme l'europium se trouve sous forme ionique Eu<sup>3+</sup> et non d'espèces anioniques extractibles par l'aliquat 336.

### III.2 Etude cinétique de sorption d'Eu(III)

Les capacités maximales d'adsorption sont déterminées en ajustant les données expérimentales des modèles cinétiques de sorption. Deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude.

- ❖ **Modèle du pseudo premier ordre** : Ce modèle est défini par l'équation mathématique linéaire suivante :

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

K : constante de vitesse de sorption

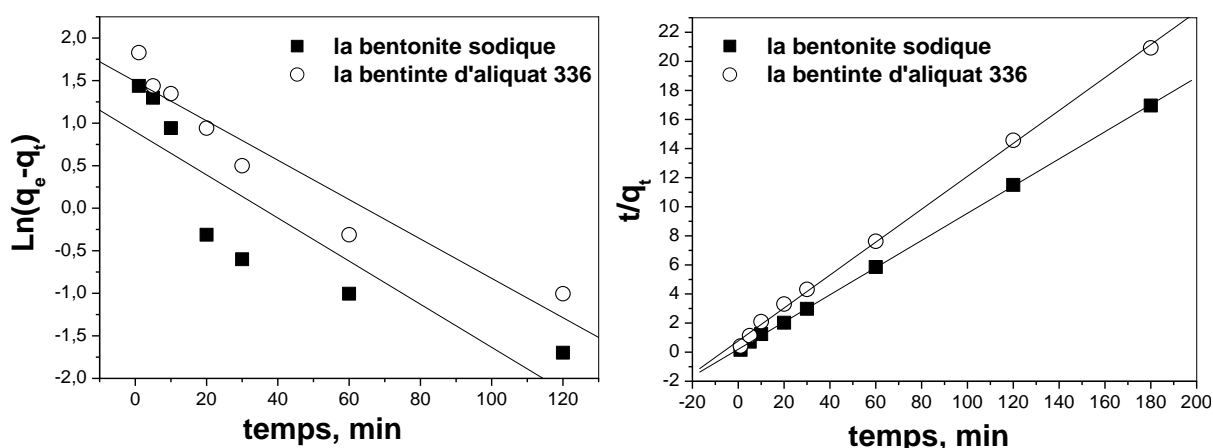
Les résultats sont présents dans la figure ci-dessous:

- ❖ **Modèle du pseudo second ordre** : Ce modèle est défini par l'équation mathématique suivante :

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

K : La constante de vitesse de sorption.

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



**Figure 9** : Modèle cinétique pour l'extraction d'Eu (III) par les deux bentonites  
 [Eu (III)]<sub>0</sub> = 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> ; m= 0.01g ; pH<sub>i</sub>Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>= 6,1, pH<sub>i</sub>; V=5ml ; Φ =250t/min

**Tableau 3** : paramètres cinétiques de sorption d'Eu (III) selon les deux modèles cinétiques.

	$q_e$ (exp.),mg.g <sup>-1</sup>	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
<b>La bentonite sodique</b>	10,61	R =0,877 $q_e$ (calc.)= 2,457 mg.g <sup>-1</sup> $K_1$ =0,02533	R = 0,999 $q_e$ (calc.)=10,69 mg.g <sup>-1</sup> $K_2$ =0,0431
<b>La bentonite d'aliquat 336</b>	8,60	R =0,96 $q_e$ (calc.)= 4,432 mg.g <sup>-1</sup> $K_1$ =0,0231	R =0,999 $q_e$ (calc.)= 8,83mg.g <sup>-1</sup> $K_2$ =0,0164

D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 3 qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnés à l'origine des formes linéaires des équations, on remarque que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux. Les coefficients de régression sont plus important que dans le cas du pseudo-second ordre et sont très proches de l'unité avec les deux extractants, ceci confirme la linéarité des points. De plus,

les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale et calculée sont très proches. Alors que dans le cas de la cinétique de pseudo-premier ordre, ces deux valeurs sont totalement différentes. On conclue que l'adsorption de l'euporium (III) par les deux bentonites modifiées suit, le modèle de pseudo-second ordre.

### **III.3 Etude de la diffusion des ions Eu(III)**

La sorption dépend de la vitesse de diffusion des ions métalliques sur la phase solide, la vitesse du processus de diffusion se fait selon les trois étapes suivantes :

- Transfert des ions de la phase aqueuse vers la surface de l'extractant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide, si le processus de sorption est contrôlé par ce mode de diffusion, la relation suivante est vérifiée

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

**F** : nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante

$$F = \frac{qt}{qe}$$

- Transfert des ions de la surface externe de l'extractant vers les micropores par l'intermédiaire d'une diffusion intraparticule, la relation appliquée pour ce mode de diffusion est la suivante

$$-\ln (1-F^2)=k.t$$

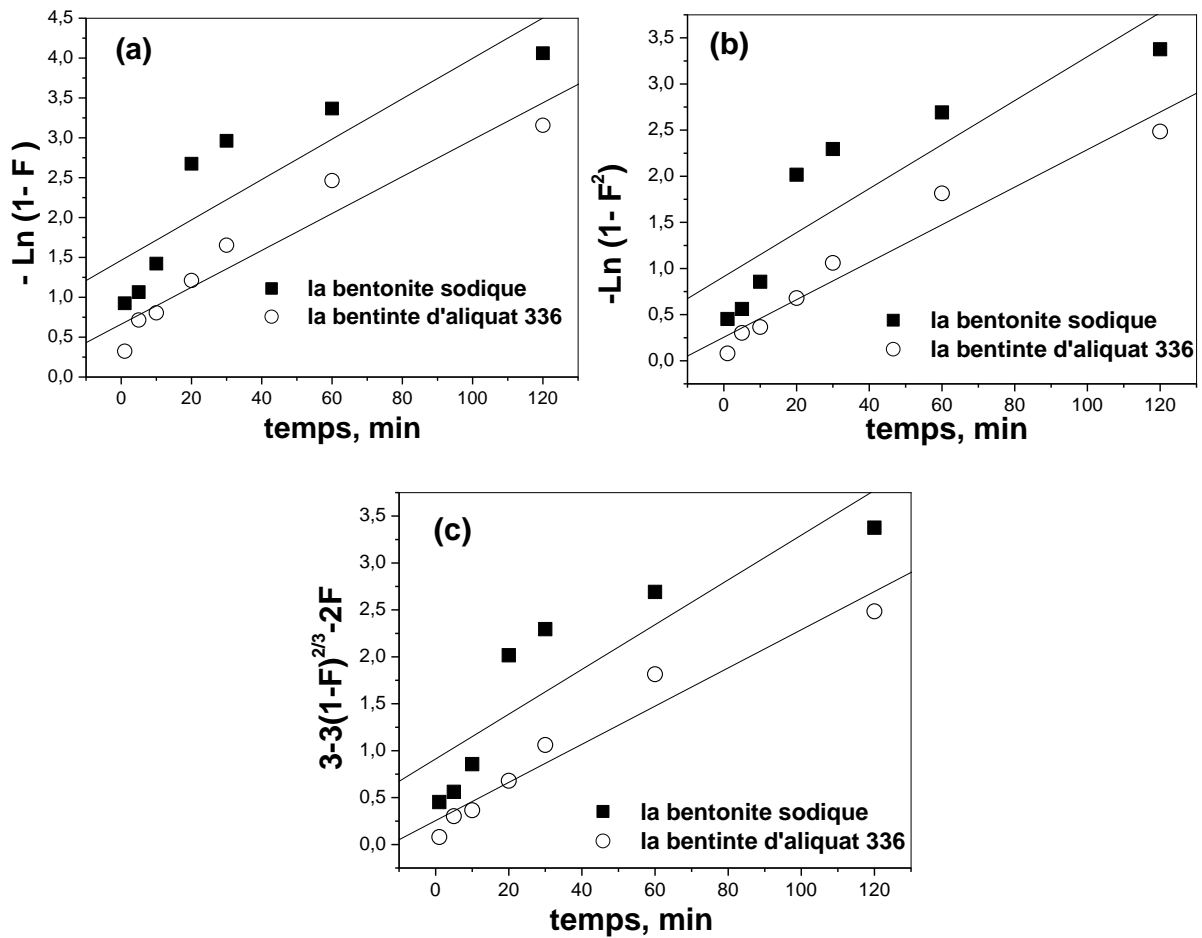
- Interaction des ions avec les sites actifs de l'extractant (réaction chimique), si la réaction chimique avec les groupements fonctionnels des extractants contrôle le processus, la relation suivante est utilisée

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

**t** : le temps ;

**k** : la constante de vitesse

Les résultats de l'étude de diffusion des ions  $\text{Eu}^{3+}$  obtenus sont représentés dans la figure 10 et le tableau 4.



**Figure 10 :** Le tracé linéaire de la diffusion d’Eu (III) par les deux bentonites (a) diffusion à travers le film liquide, (b) diffusion intraparticule, (c) réaction chimique

**Tableau 4:** paramètres des modèles diffusionnels appliqués à l’extraction d’Eu(III) par les deux bentonites

$[Eu^{3+}] = 10^{-4} M$	diffusion à travers le film	diffusion intraparticule	réaction chimique
<b>La bentonite sodique</b>	$K = 0,0253 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,8770$	$K = 0,0238 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,8878$	$K = 0,0234 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,8871$
<b>La bentonite d’aliquat 336</b>	$K = 0,231 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,960$	$K = 0,0203 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,97336$	$K = 0,021 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,971$

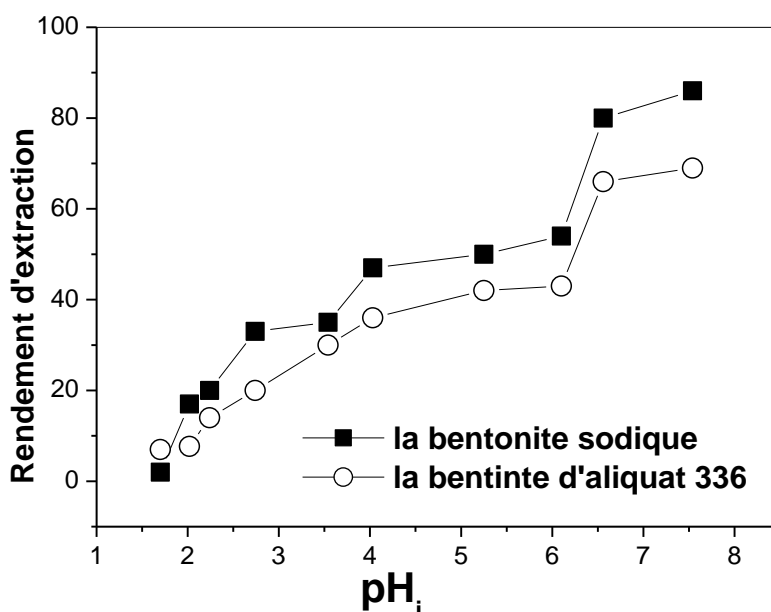
En comparant les coefficients de corrélation des trois modèles, on constate que le modèle de diffusion à travers que la diffusion intraparticule (à travers les feuillets de la bentonite) des ions  $Eu^{3+}$  s’adapte convenablement pour la bentonite sodique et la bentonite d’aliquat 336.

## IV. Etude paramétrique

### IV.1 Effet de pH initial de la solution aqueuse sur l'adsorption

L'étude de cet effet sur l'extraction d'Eu (III) a été réalisée en variant le pH de 1 à 7,5 par l'ajout de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> ou la soude NaOH. Le pH de la solution aqueuse est un paramètre très important pour contrôler l'évolution de l'adsorption parce que la formation des liaisons entre les cations et les groupes fonctionnels de surface dépend fortement du pH [17].

La figure 11 montre l'évolution du rendement d'extraction d'Eu(III) en fonction du pH.



**Figure 11** : Rendement d'extraction de l'Eu (III) par les deux bentonites en fonction du pH<sub>i</sub>

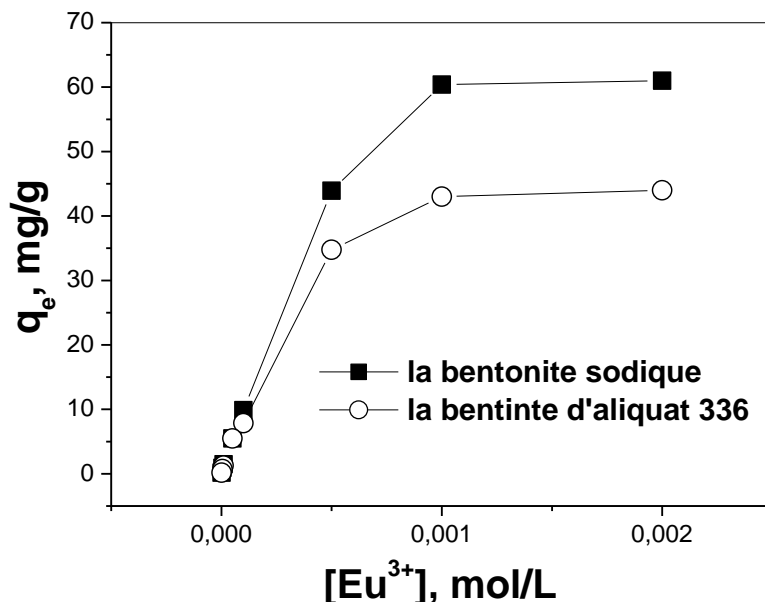
$$[\text{Eu (III)}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}; m = 0.01\text{g}; V = 5\text{ml}; \Phi = 250\text{tpm}.$$

A travers ces courbes, on remarque que les deux extractants se comportent de la même manière pour la sorption d'euporium, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH initial. Pour les deux bentonites, la meilleure extraction a été observée à un pH entre 6,5 et 7,5 avec un rendement de 86% pour la bentonite sodique et 69% pour la bentonite d'aliquat 336.

La diminution progressive de la rétention des ions euporium à pH acide est due à la compétition entre l'hydrogène et l'euporium sur les sites de sorption des deux bentonites et à la protonation des groupes actifs [18-20]. La déprotonation lors de l'augmentation de pH renvoie l'approche favorable des cations [21]. Lorsque le pH du milieu augmente, le rendement de sorption croît car les sites actifs sont moins bloqués par les protons et l'adsorption des ions d'euporium est plus probable que les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> [22-25].

#### IV.2 Effet de la concentration initiale en Eu(III)

L'étude de la capacité de sorption d'Eu(III) est effectuée par la variation de la concentration initiale en Europium de  $10^{-6}$  à  $2.10^{-3}$ M. La sorption des ions Eu(III) est estimée en  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et les résultats obtenus sont présentés dans la figure 12.



**Figure 12:** La capacité de sorption d'Europium par les deux bentonites en fonction de  $[\text{Eu}^{3+}]$ ,  $m = 0,01$  g,  $\text{pH}_i \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 = 6,1$ ;  $V = 5$  mL,  $\emptyset = 250$  tpm.

La figure 12 montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en europium. La capacité de fixation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale indiquant une forte interaction entre les bentonites et l'europium. Cette augmentation est due à l'évolution du nombre de moles des ions  $\text{Eu}^{3+}$  ce qui pousse l'équilibre d'extraction vers la formation de plus d'Eu dans la phase solide (principe de chatelier). En suite, on constate un plateau de saturation, traduisant la saturation des sites actifs de processus d'adsorption. La capacité maximale de sorption de l'europium est de 60  $\text{mg/g}$  pour la bentonite sodique, et de 43  $\text{mg/g}$  pour la bentonite d'aliquat 336. .

La comparaison de la capacité d'adsorption d'europium par le bentonite sodique et la bentonite d'aliquat 336 avec d'autres extractants rapportés dans la littérature, montre que ces deux extractants peuvent être des matériaux prometteurs dans le traitement des eaux.

#### IV-2-1 Isotherme d'adsorption des ions Eu(III)

Dans cette étude, deux modèles d'adsorption sont testés: L'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.

a. **Isotherme de Langmuir**, le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse suivante ;

- ❖ L'adsorption maximale correspond à la monocouche saturée des molécules d'adsorbat sur la surface adsorbante.
- ❖ L'énergie d'adsorption est constante et y'aura pas de transmigration d'adsorbat dans le plan sur la surface.

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m.k_L}$$

$C_e$  : concentration d'équilibre en  $mg.L^{-1}$

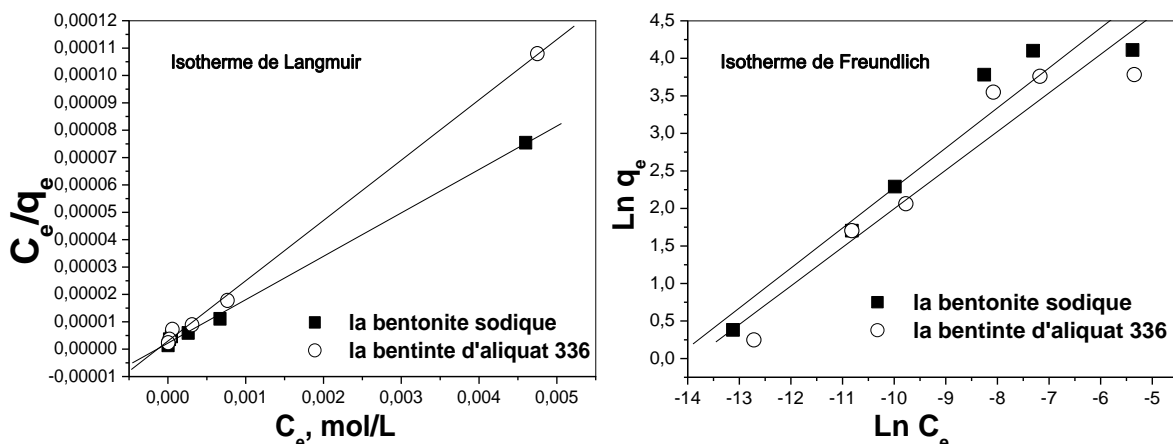
$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre

$Q_m$  et  $k_L$  : les constante des Langmuir

b. **Isotherme de Freundlich**, l'équation de Freundlich est fondamentalement empirique mais souvent utile comme moyen de description des données, l'isotherme de Freundlich est représenté par l'équation linéaire suivante :

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

L'application des deux équations aux résultats trouvés au cours de notre travail a permis d'obtenir la figure 13 et le tableau 5.



**Figure 13:** Isotherme d'adsorption pour l'extraction de l'Eu (III) sur les deux bentonites,

$M= 0,01g$  ;  $V = 5 mL$  ;  $pH_1 Eu(NO_3)_3= 5,95$ ;  $\emptyset = 250$  tpm.

Tableau 5: Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich

	isotherme Langmuir	isotherme Freundlich
<b>La bentonite sodique</b>	R = 0,999 $q_m=63,1 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L=7130$	R = 0,958 $K_F= 2008,5$ n= 0,533
<b>La bentonite d'aliquat 336</b>	R = 0,999 $q_m=45,39 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L=7423,69$	R = 0,953 $K_F= 1259,5$ n= 0,514

D'après la figure 13 et les résultats du tableau 5; on constate que les capacités maximale de sorption trouvées en appliquant le modèle de Langmuir se rapproche des données expérimentales ; les coefficients de corrélation confirment que le modèle de Langmuir, décrit mieux l'adsorption de l'euporium par les deux bentonites.

#### IV-3 Effet de la force ionique de la phase aqueuse

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de nitrate d'euporium ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ) par la bentonite sodique et la bentonite d'aliquat 336 a été réalisé en variant la concentration de deux sels ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) et ( $\text{NaNO}_3$ ), les résultats qu'on a obtenus sont présentés dans la figure 14.

A partir de ces courbes, on constate que  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  présente un effet positif, le rendement d'extraction augmente en fonction de la concentration de sel pour les deux bentonites

Par contre, l'ajout de  $\text{NaNO}_3$  présente un effet négatif. Cet effet est attribué à la compétition entre les  $\text{Na}^+$  apportés par l'ajout de sel et l'euporium dans la formation de liaisons avec les sites actifs des deux bentonites [26]. L'ajout des  $\text{NaNO}_3$  diminue la solubilité de nitrates d'euporium, donc le nombre des ions  $\text{Eu}^{3+}$  fixés sur les deux bentonites diminue.

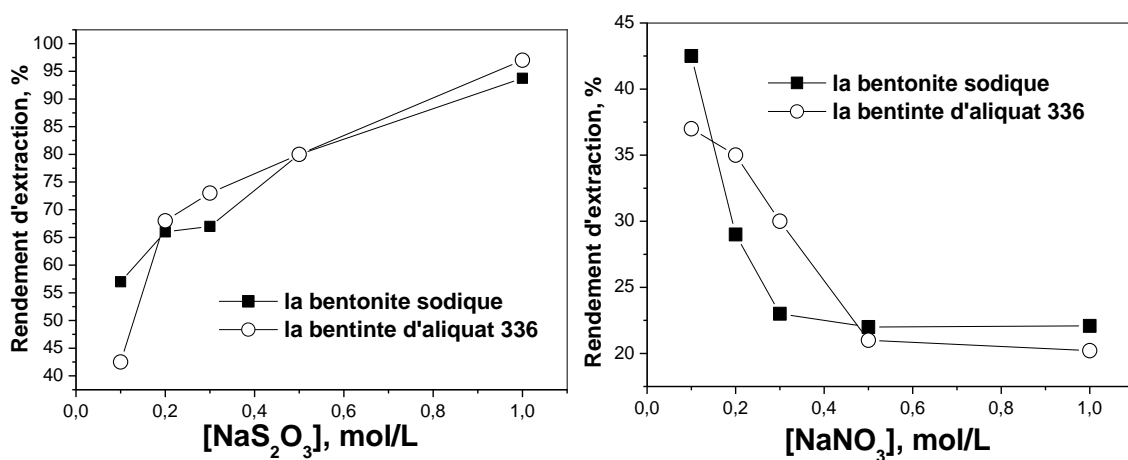
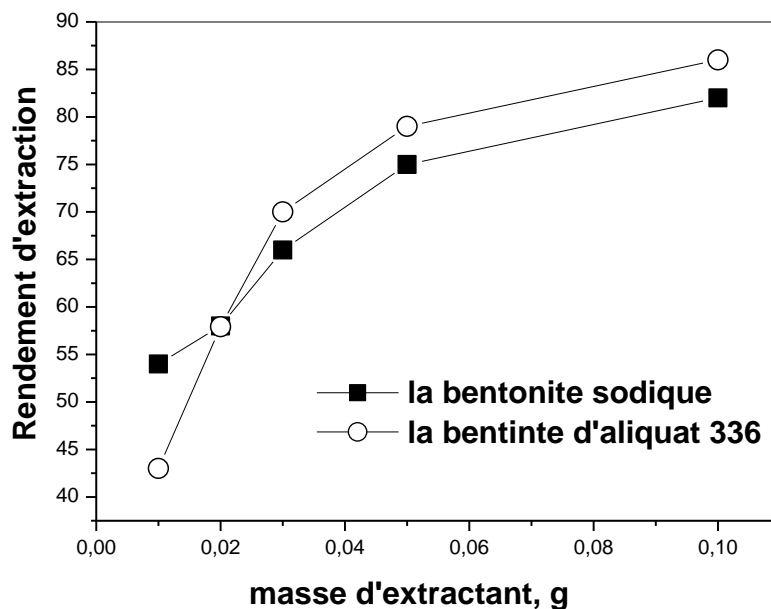


Figure 14: Effet de la force ionique sur la sorption du Eu(III) par les bentonites modifiées ; pH=6.10 ;  $[\text{Eu}(\text{III})]= 10^{-4}\text{M}$ ;  $m= 0.01\text{g}$  ;  $\Phi =250\text{t/min}$  ;  $V=5\text{ml}$ .

#### IV.4 Effet de masse d'extractants

L'effet de la masse de l'extractant a été étudié, suivant le même procédé d'extraction, en variant la masse de la bentonite sodique ou de la bentonite d'aliquat 336 et en gardant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 15.



**Figure 15** : Effet de la masse sur la sorption du Eu(III) par les bentonites modifiées ;  
 pHi=6.10 ; [Eu(III)] =  $10^{-4}$ M;  $\Phi$  =250t/min ; V=5ml. .

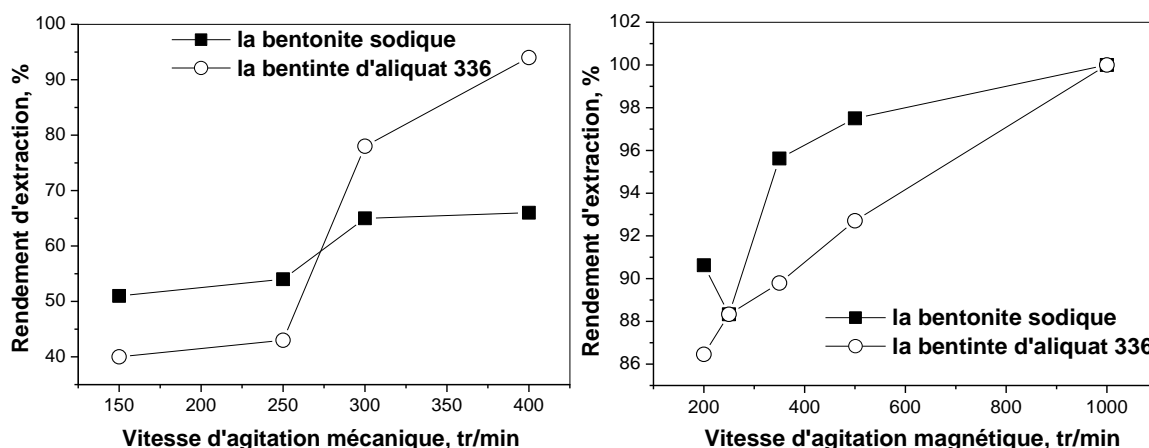
Le rendement d'extraction d'Eu (III) augmente avec l'augmentation de la masse de l'extractant. On constate qu'une masse de 0,1g de la bentonite sodique extrait 82% d'euporium et 86% pour la bentonite d'aliquat 336, cela s'explique par l'augmentation des sites actifs d'adsorption des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans la solution.

#### IV.5 Effet de la vitesse d'agitation (mécanique et magnétique)

Cet effet est réalisé avec deux types d'agitations : agitation magnétique à plusieurs vitesses (200; 250; 350; 500; 1000) tr/min et agitation mécanique à différentes vitesses (150; 250; 300; 400) tr/min

Cette étude est représenté comme un facteur important dans l'adsorption. Car il distribue de l'adsorbat dans l'adsorbant et à la détermination de la quantité maximale d'ion adsorbé [22].

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 16.

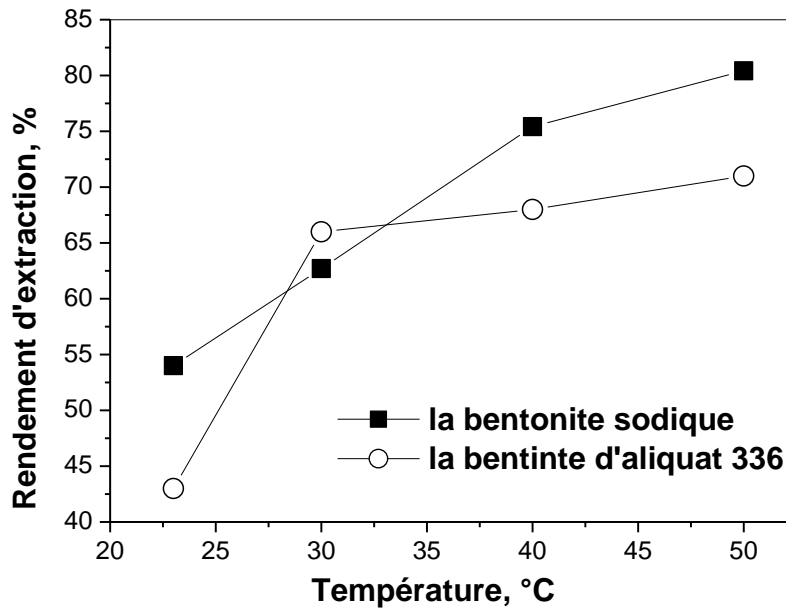


**Figure 16:** Effet de la nature et la vitesse d'agitation sur la sorption du Eu(III) par les bentonites modifiées ;  $pH_i=6.10$  ;  $[Eu(III)]=10^{-4}M$ ;  $m=0.01g$  ;  $V=5ml$ .

La figure 16 montre une augmentation de rendement d'extraction de l'Eu<sup>+3</sup> soit par la bentonite sodique ou par la bentonite d'aliquat 336 pour les deux types d'agitation. Dans le cas d'une agitation mécanique, cet effet porte une légère augmentation dans le rendement d'extraction pour la bentonite sodique, de 54% jusqu'à 66% à une vitesse de 400tr/min, par contre, avec la même vitesse d'agitation, 400tr/min, le rendement d'élimination de rapproche de 100% pour la bentonite d'aliquat 336. Dans le cas d'une agitation magnétique, le rendement d'adsorption est très élevé même dans les faibles agitations où il atteint les 100% à une vitesse de 1000tr/min pour les deux bentonites. Ces valeurs peuvent être expliquées par le fait qu'une bonne diffusion des cations d'euporium vers le support des bentonites est assurée.

### V- Effet de la température

L'Etude de l'effet de température sur l'extraction de nitrate d'euporium (Eu (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) par la bentonite sodique et la bentonite d'aliquat 336 a été réalisé en variant la température 30 ; 40 ; 50 °C. Pour cette étude l'agitation est assurée par une plaque chauffante agitatrice avec un régulateur de température. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 17.



**Figure 17** : Effet de la température sur la sorption du Eu(III) par les bentonites modifiées ;

pHi=6.10 ; [Eu(III)]=  $10^{-4}$ M; m= 0.01g ;  $\Phi$  =250t/min ; V=5ml.

La figure 17 montre que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, ce qui peut être expliqué par le gonflement des deux bentonites sous l'action de la chaleur où on peut avoir une augmentation de la surface et des pores de ces bentonites et on peut aussi expliquer cette augmentation par la vitesse de diffusion d'Eu(III) vers les sites actifs de la bentonite sous l'effet de l'augmentation de température.

# Conclusion générale

## *Conclusion générale*

Bien que les terres rares soient considérées comme une ressource minérale précieuse, les terres rares présentent un potentiel de pollution. Pour la majorité de leurs usagers elles doivent être séparées au préalable en oxydes ou en métaux individuels purs.

Les procédés de valorisation varient d'un minerai à un autre et peuvent être compliqués et coûteux, offrant de faibles rendements d'où il est également important de poursuivre les recherches afin d'approfondir les connaissances sur les impacts environnementaux de ce type d'exploitation, mais également dans le but de développer des solutions alternatives moins polluantes.

Ce travail, est une contribution à l'étude d'extraction liquide-solide de l'euporium à partir des solutions de nitrates d'euporium par deux bentonites modifiées : la bentonite sodique et la bentonite d'aliquat 336.

L'étude de l'influence de différents paramètres, tels que l'effet du pH initial de la phase aqueuse, l'effet de la concentration initiale de métal, l'effet de la force ionique de la phase aqueuse, l'effet de la vitesse d'agitation mécanique et magnétique et l'effet de la température sur l'adsorption d'euporium par la bentonite sodique et la bentonite aliquat 336 est menée dans ce mémoire.

Cette étude montre que ces facteurs sont déterminants pour la capacité de sorption et le rendement d'extraction, Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ L'extraction d'Euporium atteint un rendement maximal de 54% pour la bentonite sodique dans 20 minutes d'agitation et 43% pour la bentonite d'aliquat 336 au bout de 60 minutes.
- ❖ La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en euporium, elle atteint le maximum  $q_m=60$  mg/g,  $q_m=43$  mg/g, pour bentonite sodique et la bentonite d'aliquat 336, respectivement.
- ❖ L'étude de l'effet de pH montre que le comportement d'adsorption des deux bentonites modifiées dépend du pH de la solution, le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. Pour la bentonite sodique, la meilleure

extraction à été observée à un pH entre 6,5 et 7,5 avec un rendement de 86% pour la bentonite sodique et 69% pour la bentonite d'aliquat 336.

- ❖ L'ajout de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  montre un effet positif sur le rendement d'extraction pour les deux bentonites, par contre l'addition des nitrates de sodium porte un effet négatif sur le rendement d'extraction.
- ❖ Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la température où il passe de 54% à 80% pour la bentonite sodique et de 43% à 71% pour la bentonite d'aliquat 336.
  
- ❖ La modélisation de l'isotherme d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir paraît plus conforme aux données expérimentales de l'adsorption d'euporium sur la bentonite sodique et la bentonite d'aliquat 336.

Les valeurs de capacité d'extraction mettent ces deux bentonites parmi les meilleurs matériaux d'extraction rapportés dans la littérature.

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

# Références bibliographiques

## *Références bibliographique*

- [1] BERNARD.T, GERARD.D, Electrochimie, Technique d'ingénieur, J 1600.
- [2] MOUEDDEN. KH, Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par le résine lewattit TP 208.
- [3] COTE .G, Extraction liquide-liquide technique de l'ingénieur J 2760.
- [4] DEAN .R . J, Extraction technique in analytical sciences, 1<sup>er</sup> édition, UK, (2009).
- [5] JUANG.R .S, PROC, NATI. Sci. COUNCROC (A) ,23(3), P353, (1999).
- [6] BOUHENNI.R ; LACHELILI. N ; Extraction liquide-solide d'Europium par le charbon actif magnétique Effet de l'ion commun. Mémoire de master ; Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. (2019).
- [7] CHABANE. O ; MOUSSAOULS ; Extraction et séparation des métaux lourds dans un mélange par les bentonites modifiées .Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. (2019).
- [8] KEBBAB.K ; KASDI.Z ; extraction liquide-solide du plomb par le charbon actif et le charbon actif magnétique. Etude comparative. Modèle d'isothermes d'adsorption. Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. (2018).
- [9] MIRAOUI. A. Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques Th(IV), Nd(III) et Sm(III) par des extractants magnétique. Thèse de doctorat. Université Aboubakr Belkaid. Tlemcen.(2016).
- [10] BEN LAHOUCINE.N. Mémoire de master en sciences et gestion d'environnement ; L'exploitation des terres rares au groenland :enjeux et risques pour l'environnement, université libre de bruxelles. (2013-2014).
- [11] L'assemblée général de l'université inter générations populaire blancoise (UIPB) ; les terre rares au-delà de l'oxymore (2016).
- [12] PAULIN R. "Radionucléides naturels" in: Toxiques Nucléaires, Galle P., 2<sup>e</sup> édition (Masson Ed.), pp 3-22, (1997).
- [13] ELYCHIKH. O. H. Application d'un extractant organophosphoré dans la rétention du Cu(II).thème de mémoire. Université Aboubekr Blkaid-Tlemcen. (2009).
- [14] PARENTEAU. M. Application de l'absorptiomètre UV multi-longueurs d'onde au dosage de détergents anioniques dans les eaux naturelles et résiduares. Thème de mémoire. Université de Québec à Trois-Rivières. (1997).
- [15] YAFTIAN MR, HASSANZADEH L, ESHRAGHI ME, MATT D Solvent extraction of thorium (IV) and europium (III) ions by diphenyl-N,N dimethylcarbamoylmethylphosphine oxide from aqueous nitrate media. Sep Purif Technol 31:261–268. (2003).

- [16] MARCZENKO Z (ed) Separation and spectrophotometric determination of elements. Wiley, New York, (1993).
- [17] AUDREY. F, NGOMSIK.A.B, DELPHINE.T, Gérard.C; Magnetic solid–liquid extraction of Eu(III), La(III), Ni(II) and Co(II) with maghemite nanoparticles; Séparation et purification technology; 1-8; (2012).
- [18] DIDI M A., MOREAU B., VILLEMIN D., ABDERRAHIM O. A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid. *Solv Extr Ion Exch* 24: 943–955. (2006).
- [19] ABDERRAHIM O., FERRAH N., DIDI M A., VILLEMIN D. Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Desalination* 269: 17–24. (2011).
- [20] ABDERRAHIM O., et al. Polyethyleneimine methylenephosphonic acid for the solid-phase sorption of lead(II). *Anal Lett* 42: 1233–1244. (2009).
- [21] SAYGIDEGER S., et al. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: effect of physicochemical environment. *J Hazard Mater* 126: 96–104. (2005).
- [22] BOURAS O. Propriétés adsorbants d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges. (2003).
- [23] LACOURLY G. Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser ?. Université Oxford.
- [24] JAMMET H P. La pollution radioactive de l’atmosphère. Département de la protection sanitaire. Commissariat à l’énergie atomique. Paris (France).
- [25] FERRAH NACER M. Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétenion de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III). thèse de doctorat. Université Aboubekr Blkaid-Tlemcen. (2013).
- [26] SELLA C., BAUER D. *Solvent Extraction and IonExchange* 6(5). p. 819. (1988).

## ملخص

هذا العمل يهدف إلى استخلاص معدن الاوروبيوم من اوساط سائلة باستعمال طين معدّل. مجموعة من العوامل اتخذت بعين الاعتبار في هذه الدراسة علا غرار الحموضة التركيز...الخ. و من اجل تفعيل جودة المستخلص قمنا بدراسة الجانب

الكلمات الحركي و الانتشاري لطريقة استخلاص هذه المعادن الصلبة من الأوساط السائلة.

الرئيسية: المستخلصات الصلبة ، طين معدّل ، استخلاص ، الاوروبيوم.

## **Résumé :**

Ce travail s'intéresse à l'extraction de l'euporium dans un milieu aqueux par la technique d'extraction liquide-solide en utilisant la bentonite sodique et la bentonite d'aliquat 336.

Différents paramètres ont été étudiés : effet de ph initial, effet de concentration, effet de la vitesse d'agitation,...etc. afin de valider les performances de l'extractant, on a étudié aussi l'aspect cinétique et diffusional de sorption des ions Eu(III).

**Mots clés** : Extraction liquide-solide, bentonite sodique, bentonite d'aliquat 336, Europium, adsorption, isotherme.

## **Abstract:**

This work is interested on the extraction of europium in an aqueous medium by the liquid-solid extraction technique using the sodium bentonite and aliquat 336 bentonite.

Different parameters were studied: initial pH, concentration of the aqueous phase...,..Etc. in order to validate the performance of the extractant, the kinetic and diffusional aspect of sorption of europium ion were also studied.

At the end of the extraction, adsorption study is carried out to regenerate the extractant used.

**Keywords:** liquid-solid extraction, sodium bentonite, aliquat 336 bentonite, Europium (III), adsorption, isotherm.