

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Chimie.
Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.
Option : **Chimie appliquée.**

Présenté par :

ISSOUFOU KEMOU ISSIHAKA

GOUAICH ASMA

THEME:

**Etude de l'élimination des cations Cérium(III) et
Samarium(III) en milieu nitrates par un biosorbant
d'origine maritime**

Soutenu le : 30/06/2024

Devant le jury composé de :

Président : BELHAKEM Ahmed	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice : ABDEDDAIM Naima	MCB	Université de Mostaganem
Encadrante : BOULENOUAR Imane	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023-2024

الملخص

في هذا العمل، تمت دراسة جدوى استخدام مسحوق الأصداف لإزالة كاتيونات السيريوم (III) والساماريوم (III) في وسط نترات شاردي. تمت دراسة في العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز، مثل وقت الامتزاز، سرعة التحريك، الاس الهيدروجيني، كتلة الممتز، التركيز الأولي للكاتيون.

تم تحقيق الامتزاز الأمثل للسيريوم (III) والساماريوم (III) في وسط النترات. علاوة على ذلك، تم توصيف الممتز بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) وكشفت تحليل FTIR أن المجموعات الوظيفية OH⁻، NH⁻، CO₃⁻ و PO₄⁻ كانت المسؤولة بشكل أساسي عن عملية الامتزاز. البيانات التجريبية للامتزاز عند التوازن تناسب بشكل جيد مع نموذج لانجموير الأيزوثيرمي. اتضح أن القدرة القصوى للامتزاز على طبقة واحدة كانت 12.96 غ/مغ و 123.91 غ/مغ لكل من السيريوم و الساماريوم على الترتيب. كانت البيانات الحركية متوافقة مع نموذج الحركية من الدرجة الثانية.

تم الاستنتاج بأن مسحوق الأصداف يمكن استخدامه كمادة امتزاز لإزالة السيريوم (III) والساماريوم (III) في وسط يحتوي على نترات.

الكلمات المفتاحية: سيريوم (III)، ساماريوم (III)، عناصر الأرض النادرة ثلاثية التكافؤ، الامتزاز الحيوي.

Résumé

Dans ce travail, la faisabilité d'utiliser de la poudre de coquillages pour éliminer les cations Cérium(III) et Samarium(III) milieu nitrates, a été étudiée. Les paramètres qui influencent le processus d'adsorption, tels que le temps de contact, la vitesse d'agitation, le pH, la masse d'adsorbant, la concentration initiale du cation, ont été investigués.

L'adsorption optimale du Cérium(III) et Samarium(III) milieu nitrates. En outre, l'adsorbant a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'analyse FTIR a révélé que les groupes fonctionnels – OH, –NH, –CO₃ et –PO₄ étaient principalement responsables du processus d'adsorption.

Les données expérimentales d'adsorption à l'équilibre s'adaptent bien au modèle isotherme de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption en monocouche était de 12.96 mg/g et 123.91 mg/g pour le Cérium(III) et le Samarium(III) respectivement. Les données cinétiques étaient conformes au modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Il a été conclu que la poudre de coquillages pourrait être utilisée comme adsorbant pour éliminer les Cérium(III) et Samarium(III) milieu nitrates.

Mots clés: Cérium(III), Samarium(III), terres rare trivalents, biosorption.

Abstract

In this work, the feasibility of using shell powder to remove Cerium(III) and Samarium(III) cations in nitrate medium was studied. The parameters influencing the adsorption process, such as contact time, agitation speed, pH, adsorbent mass, initial cation concentration, were investigated.

The optimal adsorption of Cerium (III) and Samarium (III) in nitrate medium was achieved. Furthermore, the adsorbent was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The FTIR analysis revealed that the functional groups $-NH$, $-OH$, $-CO_3$, and $-PO_4$ were primarily responsible for the adsorption process.

The experimental equilibrium adsorption data fit well with the Langmuir isotherm model. The maximum monolayer adsorption capacity was found to be 12.96 mg/g and 123.91 mg/g for Ce Cerium (III) and Samarium (III) respectively.

The kinetic data is conforming to the pseudo-second-order kinetic model. It was concluded that shell powder could be used as an adsorbent to remove Cerium (III) and Samarium (III) from nitrate media.

Keywords: Cerium (III), Samarium (III), trivalent rare earths, biosorption.

Remerciements

Au terme de ce travail, nous devons remercier tout d'abord dieu qui nous a donné la force et le courage de suivre nos études et d'arriver à ce stade et à nos parents qui nous ont beaucoup soutenus pendant tout le long de notre parcours.

Un grand merci à mon encadreur Madame **BOULENOUAR Imane** maitre de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem, qui nous a beaucoup aidé soutenu et pour le temps qu'elle a passé avec nous, sans lui on n'aurait pas pu réaliser ce modeste travail et pour sa patience et sa confiance en nous.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury :

Monsieur **BELHAKEM Ahmed**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence du jury.

Nos remerciements vont également à Madame **ABDEDDAIM Naima** maitre de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem, pour l'intérêt qu'elle a témoigné pour ce travail en acceptant d'être examinatrice de ce mémoire.

Grand merci aux membres de laboratoire de chimie « Hmida, Touati et Touatia » pour leurs soutiens et leurs encouragements.

On n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de la faculté des Sciences exactes et de l'informatique et toutes personnes qui ont participé de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de

Reconnaissance:

*A mes parents que j'aime beaucoup, qui m'ont soutenu tout
long de mes études, vous êtes toujours les plus importants*

Dans ma vie.

A mes chers frères

A mes très chères sœurs

À mes chers amis

A mon binôme Gouaich Asma qui a travaillé durement pour

Réaliser ce travail.

A tous ceux qui m'encouragent dans la grande famille.

Merci à vous tous.

Issoufou kemou Issihaka

Dédicaces

À mon père, mon plus grand soutien. Qui s'est battu pour moi, mon exemple de réussite la source de mes efforts, Merci d'être avec moi.

Papa je t'aime

À ma mère, l'âme de ma vie et mon amie, ma plus grande supportrice

**A la lumière de mes jours, la flamme de mon cœur ma vie et mon bonheur,
Maman que j'adore**

A mes chers sœurs Hadil, Ritej, Tasnime et mon frère Abd Elbari « je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, santé et de réussite »

A ma grand-mère, je te dédie cette réussite. J'aurais aimé que vous soyez avec moi ce jour-là mais malheureusement la mort t'a pris trop tôt

Que dieu vous garde dans son vaste paradis

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études mes meilleur et aimables amies, sœurs de cœur

« Noussa Hiba Yasmine Fatima Kenza Sarra »

A mon binôme « Issihaka » je tiens à le remercier beaucoup. Il m'a toujours aidé, je suis heureuse de travailler avec lui.

Table des matières

الملخص	i
Résumé.....	ii
Abstract	iii
Remerciements	iv
Dédicaces.....	v
Table des matières	vii
Liste des abréviations	x
Liste des figure	xii
Liste des tableaux	xiii
Introduction générale.....	2
Chapitre I. Mise au point bibliographique.....	5
I. Aspects théoriques sur le cérium(III) et le samarium(III)	5
I.1.1 Introduction	5
I.1.2 Aspects théoriques sur le Cérium et le Samarium	5
.....	6
I.1.3 Propriétés physicochimiques.....	7
I.1.4 Les applications.....	8
I.1.5 Impact sur la santé et l’environnement	9
I.1.6 Conclusion	10
I.2 La technique d’adsorption.....	10
I.2.1 Introduction.....	10
I.2.2 Principe	11
I.2.3 Les biosorbant	12
I.2.4 Les biosorbant d’origine maritime	12
I.2.5 Conclusion	12
I.3. Spectrophotométrie UV/Visible	13

Table des matières

I.3.1 Introduction	13
I.3.2 Principe	13
I.3.3 Application.....	14
I.3.4 Conclusion	15
Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales.....	17
II.1. Introduction.....	17
II.2. Description du procédé expérimental de la biosorption	17
II.3. Réactifs et produits utilisés	18
II.4. Spectroscopie UV-Visible.....	18
II.5. Spectroscopie infrarouge	18
Chapitre III. Préparation et caractérisation du biosorbant.....	20
III.1. Introduction	20
III.2. Préparation du biosorbant	20
III.2.1. Lavage et séchage.....	20
III.3. Caractérisation du biosorbant.....	21
III.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	21
III.3.2. Détermination du pH de point de charge nulle pH_{ZC}	23
III.3.2.a. Procédure de détermination du pH de point de charge nulle pH_{ZC}	23
Chapitre IV. Etude de l'extraction solide-liquide des cations Cérium(III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage.....	26
IV.1. Introduction	26
IV.2. Etude de l'élimination du Ce(III).....	27
IV.2.1. Droite d'étalonnage du cation Ce(III).....	27
IV.2.2. La cinétique d'extraction solide liquide du cérium	27
IV.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	28
IV.2.3. 1. Le Modèle pseudo-premier ordre	29
IV.2.3. 2. Le Modèle pseudo-second ordre	30
IV.2.4. Effet de la masse en biosorbant.....	31
IV.2.5. Effet de la vitesse d'agitation.....	32
IV.2.6. Effet du pH	33
IV.2.7. Effet de la concentration en Cerium(III).....	34
IV.2.8. Modélisation de l'équilibre d'adsorption.....	34
IV.2.8. 1. Isotherme de Langmuir	35

Table des matières

IV.2.8.2. Isotherme de Freundlich	36
Chapitre V. Etude de l'élimination des cations Sm(III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage	40
V.1. Introduction	40
V.2. Etude de l'élimination du Sm(III).....	40
V.2.1. Droite d'étalonnage du samarium(III).....	40
V.2.2. Effet du temps de contact.....	41
V.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	41
V.2.3.1. Le Modèle pseudo-premier ordre.....	41
V.2.3.2. Le Modèle pseudo-second ordre	42
V.2.4. Effet de la masse en biosorbant.....	43
V.2.5. Effet de la vitesse d'agitation.....	44
V.2.6. Effet du pH	44
V.2.7. Effet de la concentration initiale en samarium(III)	45
V.2.8. Isothermes d'adsorption	46
V.2.8.1. Isotherme de Langmuir	46
V.2.8.2. Isotherme de Freundlich	47
Conclusions générales et perspectives.....	51
Références bibliographiques	53

Liste des abréviations

A : Absorbance.

Ce(III) : cérium(III)

Sm(III) : samarium(III)

mg/l : Milligramme par litre.

ml : Millilitre.

pH : potentiel d'hydrogène.

UV/Vis : Ultraviolet/ Visible

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).

IR : Infrarouge.

nm : Nanomètre.

°C : Degré Celsius

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

C₀ : Concentration du cation métallique a l'état initiale

C_e : concentration du cation métallique à l'état final

mol.L⁻¹ : mole par litre

V: volume de la solution aqueuse du cation métallique en ml.

M: la masse molaire du cation métallique en g / mol.

m: la masse du biosorbant .

g : gramme

Liste des abréviations

q_t : la quantité d'adsorbat (mg/g) au temps t .

k_1 : constante de vitesse de pseudo premier ordre.

k_2 : constante de vitesse du pseudo-second ordre adsorption ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

b , constante de Langmuir

K_f : constante d'isotherme de Freundlich

N : constante d'isotherme de freundlich

Liste des figure

Figure I. 1: Le cérium.....	6
Figure I. 2: Le samarium	6
Figure I. 3:Le phénomène d'adsorption.....	11
Figure I. 4 Principe d'un spectrophotomètre de double faisceau	14
Figure III : Illustration de figures préparation de biosorbant	
Figure III. 1: Les coquillages utilisés	20
Figure III. 2: La poudre de coquillage.....	21
Figure III. 3: Spectre infrarouge de la poudre de coquillage	22
Figure III. 4: PH de point de la charge nul PHz0	24
Figure IV : Illustration de figures de l'élimination de cérium(III)	
Figure IV. 1: Droite d'étalonnage du cérium.....	27
Figure IV. 2: Effet de temps de contact sur le rendement d'adsorption de cérium $t=0-120mn, V=30ml, m=0,1g$	28
Figure IV. 3: Le Modèle pseudo-premier ordre	30
Figure IV. 4: Le Modèle pseudo-second ordre.....	30
Figure IV. 5: Effet de la masse en biosorbant sur le rendement d'adsorption de cérium $V=30ml$	31
Figure IV. 6: Effet de la vitesse d'agitation	32
Figure IV. 7: Effet du PHsur le rendement de cérium $T=25^{\circ}C, m=0,1g, V=30ml, t=25mn$	33
Figure IV. 8: Effet de la concentration sur le rendement de cérium $T=25^{\circ}C, m=0,1g V=30ml t=25mn$	34
Figure IV. 9: Linéarisation de l'équation de Langmuir.....	36
Figure IV. 10: Linéarisation de l'équation de Freundlich	36
Figure v : Illustration des figures de l'élimination de samarium (III)	
Figure V. 1: Droite d'étalonnage du samarium.....	40
Figure V. 2: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption de samarium $t=0-120mn, m=0,01g, v=30ml,$	41
Figure V. 3: Le Modèle pseudo-premier ordre.....	42
Figure V. 4: Le Modèle pseudo-second ordre	42
Figure V. 5: Effet de la masse en biosorbant sur le rendement d'adsorption de samarium $T=25^{\circ}C, V=30ml, t=35mn, C=10-4M$	43
Figure V. 6: Effet de la vitesse d'agitation	44
Figure V. 7: Effet de PH sur le rendement d'adsorption de samarium $T=25^{\circ}C, m=0,01g V=30ml, t=35mn$	45
Figure V. 8: Effet de la concentration sur le rendement de Sm(III) $T=25^{\circ}C, m=0,01g, v=30ml, t=35mn$	46
Figure V. 9: Isotherme de Langmuir	47
Figure V. 10: Isotherme de Freundlich.....	47

Liste des tableaux

Tableau I. 1: propriétés physico-chimiques de cérium et de samarium 8

Tableau II 1: Reagents utilisés 18

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

De par leurs propriétés physicochimiques, les éléments des terres rares sont devenus essentiels au développement de nouvelles technologies et jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines industriels tels que le raffinage du pétrole, l'énergie nucléaire, la métallurgie, les catalyseurs en synthèse organique, les matériaux luminescents et supraconducteurs [1].

De nos jours, la forte demande et la consommation croissante ont fait des éléments des terres rares un contaminant potentiel ayant un impact nocif grave sur l'homme et l'environnement [2-5]. Avec la prise de conscience environnementale croissante et les législations environnementales plus strictes, des solutions efficaces ont été adoptées pour récupérer et extraire les éléments des terres rares des effluents industriels.

Les effluents industriels peuvent constituer non seulement une source potentielle de cations terres rares, mais également un grave problème environnemental. Ainsi, la récupération ou l'élimination des terres rares, revêt une grande importance. Différentes techniques ont été appliquées pour l'élimination des cations terres rares à partir des déchets aqueux tels que l'extraction liquide-liquide, l'électrocoagulation, l'adsorption, l'ultrafiltration, l'osmose inverse.

Les méthodes conventionnelles présentent certains inconvénients, tels qu'une consommation élevée de réactif et d'énergie, une faible sélectivité, un coût opérationnel élevé et la génération de polluants. Par conséquent, il est nécessaire de développer une méthode rentable et respectueuse de l'environnement pour récupérer les terres rares en milieu aqueux.

Ces dernières années, l'attention de la recherche s'est concentrée sur la biosorption, une méthode rentable qui s'est avérée rapide et réversible, économique et écologique par rapport aux méthodes conventionnelles.

Parmi les biosorbants, les matériaux marins ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur biocompatibilité, de leur faible coût, de leur disponibilité et de leur teneur en chitosane et chitine. Compte tenu du coût élevé du charbon actif, la production de biosorbants de chitosane et de chitine s'est développée en raison de leur non-toxicité, de leur faible coût et de leur disponibilité [6].

Parmi les biosorbants marins, le coquillage est un matériau naturel facilement disponible, que l'on trouve sur les plages. Les coquillages sont très souvent rejetés sur une plage vide et propre, par conséquent, la disponibilité de coquillages en Algérie est vaste.

Ces coquillages sont appliqués dans diverses industries telles que la construction, les produits pharmaceutiques et la cimentation pour l'élimination des polluants de métaux lourds dus à la teneur en carbonate de calcium (CaCO_3).

Introduction générale

La revue de la littérature montre que les ressources marines, en particulier les coquillages, ont des groupes fonctionnels actifs comme $-\text{CO}_3$, $-\text{PO}_4$ et $-\text{OH}$. De plus, ils sont non toxiques et insolubles dans l'eau [6].

Ainsi, le but de ce travail se concentre sur l'élimination de deux cations terres rares trivalents le Cérium(III) et le Samarium(III) en milieu nitrates par biosorption sur la poudre de coquillage.

Ce mémoire est structuré comme suit :

- Une introduction générale
- Le premier chapitre est consacré à la mise au point bibliographique dans laquelle seront présentées les différentes notions abordées tout au long de ce mémoire. Dans ce chapitre nous exposerons par ordre de parution dans le manuscrit :
 - Aspects théoriques sur le cérium et le samarium
 - La technique d'adsorption
 - La spectrophotométrie UV/Visible
- Le deuxième chapitre est destiné à la description de la stratégie du travail, le matériel et les méthodes utilisés.
- Le troisième chapitre présente la préparation et la caractérisation du biosorbant.
- Le quatrième chapitre concerne l'étude de l'élimination des cations cérium (III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage
- Les résultats de l'étude de l'élimination des cations Samarium (III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage, sont présentés dans le cinquième chapitre
- Enfin une conclusion générale dans laquelle sont présentés les différents résultats dégagés par cette étude.

CHAPITRE I. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I. Mise au point bibliographique

I. Aspects théoriques sur le cérium(III) et le samarium(III)

I.1.1 Introduction

Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée, les éléments de terres rares comprennent les 15 éléments chimiques du tableau périodique ayant un numéro atomique de 57 à 71, connus sous le nom de lanthanides, ainsi que le scandium et l'yttrium. Les lanthanides, dans l'ordre croissant de leur numéro atomique, sont le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium. Ces éléments forment une famille très homogène de dix-sept éléments ayant des propriétés chimiques extrêmement similaires [7]. Ils sont habituellement divisés en deux groupes : les terres rares légères (également appelées terres cériques, avec des numéros atomiques de 57 à 62), comprenant le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm) et le samarium (Sm) ; et les terres rares lourdes (également appelées terres yttriques, avec des numéros atomiques de 63 à 71 plus 39 pour l'yttrium), notamment l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb), le lutécium (Lu) et l'yttrium (Y). Dans certains contextes, une troisième catégorie peut être ajoutée aux terres rares légères (LREE) et terres rares lourdes (HREE) : les éléments des terres rares moyennes ou intermédiaires (MREE) allant de l'euporium (Eu) au dysprosium (Dy) [8-10]. Les lanthanides investigués dans notre étude sont : le Cérium et le Samarium.

I.1.2 Aspects théoriques sur le Cérium et le Samarium

Le cérium, membre essentiel de la famille des terres rares, qui englobe les lanthanides, se distingue par son abondance remarquable au sein de ce groupe. En effet, il représente à lui seul plus de la moitié des lanthanides. Pour mettre en perspective cette abondance, il est intéressant de noter que le cérium est plus présent que des éléments tels que l'étain, l'argent et le plomb, avec une concentration d'environ 48 parties par million (ppm).

Sa découverte remonte à 1803, créditée aux chercheurs suédois Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger. Sur le plan physique, le cérium se présente sous une teinte gris-argentée et démontre des propriétés de malléabilité et de ductilité [11].

Le samarium a été identifié en 1853 par le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac grâce à ses lignes d'absorption distinctes dans le didyme. En 1879, Paul Émile Lecoq de Boisbaudran l'isola à partir de la samarskite, un minéral comprenant de l'Yttrium, du Cérium, de l'Uranium et du Fer, entre autres. Bien que la samarskite ait été découverte en Russie, un nouveau gisement a été identifié en Caroline du Nord à la fin des années 1870. Le nom "samarium" provient de Vasili Samarsky-Bykhovets, un haut fonctionnaire des mines russes.

C'est le premier élément chimique à avoir été nommé d'après une personne vivante. Jusqu'aux années 1950 et l'introduction de la technique de séparation par échange d'ions, le samarium n'avait pas d'application commerciale directe. Cependant, il est devenu un sous-produit de la purification du néodyme par cristallisation fractionnée, formant un mélange appelé "Lindsay Mix", utilisé dans la fabrication de barres de commande nucléaires. Actuellement, le samarium est extrait sous forme de concentré SEG (samarium-europium-gadolinium) à partir de bastnaésite ou de monazite par extraction liquide-liquide.

Les lanthanides lourds, ayant une forte affinité pour le solvant, sont séparés en premier, avec le samarium étant purifié après l'extraction de l'euporium. En raison de la disponibilité relativement élevée du minerai, l'oxyde de samarium est maintenant moins coûteux commercialement [12].

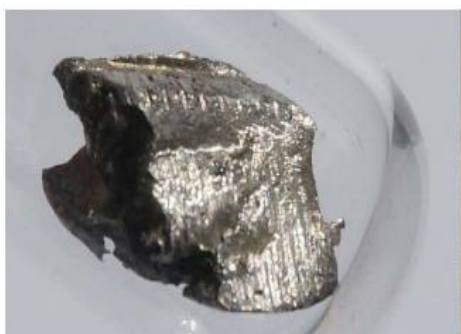


Figure I. 2: Le cérium



Figure I. 1: Le samarium

I.1.3 Propriétés physicochimiques

Des métaux brillants à l'éclat argenté qui s'oxydent rapidement au contact de l'air. Leur dureté augmente avec leur numéro atomique, et ils ont des températures de fusion et d'ébullition élevées. Réagissant vigoureusement avec la plupart des non-métaux, ils peuvent même brûler dans l'air.

Malgré leurs noms, ils ne sont pas rares dans la nature, avec le cérium parmi les éléments les plus abondants de la croûte terrestre.

Chimiquement, ils forment une série homogène caractérisée par le remplissage progressif des orbitales 4f, à l'exception du lutécium. Leur similitude chimique avec le lanthane justifie leur regroupement sous le symbole Ln. Les lanthanides, qui sont plus lourds que le cérium a du mal à atteindre l'état d'oxydation +4 en raison de la nature relativement interne de leurs électrons f, ce qui limite leur disponibilité pour former des liaisons covalentes.

En raison de leur faible efficacité d'écrantage des électrons f, la contraction des lanthanides entraîne une diminution du rayon ionique le long de la période, ne compensant pas la charge croissante du noyau atomique avec l'augmentation du numéro atomique

Les terres rares partagent une configuration électronique externe identique, ce qui leur confère des propriétés chimiques étroitement similaires. Leur seule distinction réside dans la structure d'une couche électronique plus interne, les classant ainsi comme des éléments de transition interne. Cette caractéristique sous-tend leur regroupement et garantit des propriétés physiques et chimiques analogues. Leur forte affinité pour l'oxygène se manifeste par leur pyrophoricité élevée ainsi que par la formation d'oxydes hautement réfractaires.

Les terres rares se lient facilement aux anions pour former des sels, soit solubles (tels que les chlorures et les nitrates), soit insolubles (comme les sulfures, les fluorures, les carbonates, les oxalates et les phosphates). Elles peuvent être impliquées dans une variété de composés minéraux synthétiques, tels que les borates, les molybdates et les silicates, et sont également aptes à former des complexes très stables en se chélatant, c'est-à-dire en se liant à deux ou plusieurs sites distincts d'un même ligand, avec des molécules organiques. Le tableau I.1 regroupe les propriétés physicochimiques des deux éléments lanthanides.

Tableau I. 1: propriétés physico-chimiques de cérium et de samarium

L'élément	Ce	Sm
Etat physique à 20°C	solide	solide
Masse atomique	140,11	150,36
Numéro atomique	58	62
Configuration électronique	4f 1 5d 1 6s 2	4f 6 6s 2
Rayon ionique	1.034	0.964
Densité, g/cm ³ à 24°C	8.16	7,52
	6.77	
Couleur de la solution aqueuse	Incolore	Sm ³⁺ jaune clair Sm ²⁺ rouge
Les électrons de Conduction	3	3
Volume atomique, cm ³ /mol à 24°C	3,4	3,2
L'électronégativité	(+3) 1.123 (+4) 1.43	1.145
Point de fusion, °C	798	1074
Point d'ébullition, °C	3426	1791
Chaleur de fusion, kJ/mol	5.46	8,62
Chaleur de sublimation à 25°C, kJ/mol	422.6	206,7
Potentiel d'ionisation, eV/g-atom	5.65	5,6

I.1.4 Les applications

Les terres rares sont largement utilisées dans diverses industries en raison de leurs propriétés uniques. En métallurgie, elles servent principalement à purifier les métaux en piégeant les impuretés telles que l'oxygène et le soufre, tout en contrôlant la structure des inclusions dans les aciers et les fontes pour améliorer leur ductilité et leur résistance.

Dans le domaine de la catalyse, les terres rares sont appréciées pour leur capacité à améliorer l'efficacité des catalyseurs en régulant les réactions chimiques. Par exemple, l'oxyde de cérium est utilisé pour ajuster la teneur en oxygène dans les gaz d'échappement, ce qui améliore leur capacité à décomposer les polluants.

Dans l'industrie du verre et de la céramique, les terres rares sont indispensables pour obtenir des couleurs spécifiques et pour améliorer les propriétés optiques des matériaux. Par

exemple, le cérium est utilisé pour décolorer le verre et prévenir la dégradation due aux rayons ultraviolets, tandis que le lanthane est utilisé pour produire des verres avec un indice de réfraction élevé.

Les terres rares sont également utilisées dans les applications luminescentes, telles que les tubes fluorescents et les écrans médicaux, où elles convertissent l'énergie des rayons X en lumière visible.

Enfin, les terres rares sont essentielles dans la fabrication d'aimants permanents, offrant des performances magnétiques exceptionnelles pour des applications telles que les haut-parleurs et les microphones [3].

I.1.5 Impact sur la santé et l'environnement

Bien que le cérium et le samarium soient présents en quantités limitées dans la nature, ils peuvent représenter des risques sur le lieu de travail, notamment par inhalation de ses vapeurs et gaz, ce qui peut entraîner des embolies pulmonaires, surtout en cas d'exposition prolongée. En général, le cérium le samarium et les terres rares ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.

En ce qui concerne l'impact environnemental, le cérium et le samarium et les terres rares sont souvent rejetés dans l'environnement par diverses industries, notamment celles produisant de l'essence où ils sont utilisés comme catalyseurs pour le craquage et comme additifs. De plus, ces éléments peuvent être relâchés dans l'environnement lors de la mise au rebut d'équipements électroniques, tels que les téléviseurs. Le samarium a tendance à s'accumuler progressivement dans le sol et les eaux, entraînant une augmentation des concentrations chez les humains, les animaux et dans les sols.

Chez les animaux aquatiques, le cérium et le samarium peuvent endommager les membranes cellulaires, ayant ainsi des répercussions négatives sur la reproduction et le fonctionnement du système nerveux [4]. Le cérium, le samarium et les autres éléments des terres rares sont toxiques pour les animaux principalement en raison de leur similitude de rayon ionique avec le calcium (rayon ionique du cérium = 103,4 pm, rayon ionique du samarium = 96,4 pm, rayon ionique du calcium = 99 pm). Cette similarité permet au cérium et au samarium de se substituer au calcium dans divers processus biologiques, tels que le

transport du potassium et du sodium à travers les membranes cellulaires, les interactions hormonales, les communications intercellulaires et les contractions musculaires [13].

I.1.6 Conclusion

Ce chapitre a offert une description générale du cérium et du samarium, ainsi que de leur impact sur la santé et l'environnement. Notre objectif de recherche est de contribuer au traitement des effluents industriels aqueux contaminés par des cations Ce(III) et Sm(III). Nous examinerons ensuite la technique d'adsorption qui à l'heure actuelle concurrence les autres procédés industriels.

I.2 La technique d'adsorption

I.2.1 Introduction

L'adsorption est un processus physico-chimique interfacial et réversible où les molécules de soluté s'accumulent à l'interface entre un solide et un liquide ou un solide et un gaz. En termes simples, elle se produit lorsque des espèces chimiques passent d'une phase liquide ou gazeuse à une surface solide. Ce phénomène implique généralement des interactions attractives entre les solutés et les surfaces, avec des énergies variables selon la nature de ces interactions. Bien que l'adsorption permette de quantifier la disparition de molécules de la phase liquide, elle ne permet pas toujours d'identifier les mécanismes sous-jacents, car d'autres phénomènes de rétention peuvent également être en jeu. L'adsorption, qu'elle soit physique ou chimique, est une méthode de traitement efficace pour éliminer divers composés toxiques de notre environnement [14].

Depuis l'Antiquité, l'utilisation des propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon était déjà connue, notamment pour la purification d'huiles ou la désalinisation de l'eau. Les premières observations quantitatives des constituants adsorbés remontent aux années 1770, tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption ont été publiées en 1854. Le terme "adsorption" a été introduit par Kayser en 1881, lorsqu'un lien a été établi entre la quantité adsorbée sur un solide et la pression environnante. On a alors commencé à parler d'isotherme d'adsorption", décrivant la relation entre la quantité adsorbée sur un solide et la pression, à température constante. La première relation décrivant une courbe d'adsorption a été proposée par Freundlich en 1907, suivi par des études théoriques interprétatives de données

d'adsorption menées par Zsigmondy (1911), Polanyi (1914) et Langmuir (1916). Langmuir a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire, fondamental pour la détermination de la surface développée par un solide. Son travail a été amplifié par Brunauer-Emmett-Teller (1938), qui ont étendu sa théorie. Ces résumés historiques sont basés sur des travaux antérieurs. Les recherches plus récentes sont variées, portant sur différents types de solides adsorbants (zéolithes, charbons actifs), sur des tailles de pores spécifiques (microporosité, nanopores), sur des applications particulières (séparations dans le domaine environnemental) ou sur des adsorbats complexes (mélanges de gaz) [15].

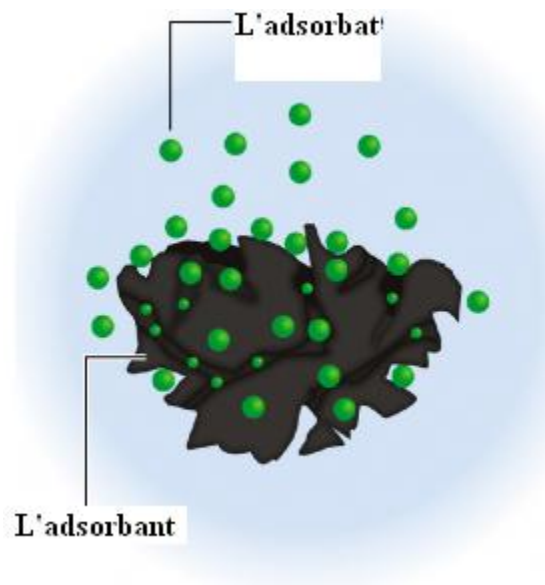


Figure I. 3:Le phénomène d'adsorption

I.2.2 Principe

Le principe de l'adsorption repose sur l'interaction entre les molécules d'un gaz ou d'un liquide, désignées comme adsorbats, et les surfaces solides d'un matériau, nommées adsorbants. Lorsque les adsorbats entrent en contact avec les surfaces de l'adsorbant, ils peuvent se lier à ces dernières via différents mécanismes, tels que la chimisorption ou la physisorption, en fonction des propriétés moléculaires et des caractéristiques de surface du matériau.

La chimisorption implique une liaison chimique robuste entre les adsorbats et les sites actifs de l'adsorbant, tandis que la physisorption est basée sur des forces de Van der Waals

moins intenses. Ces interactions résultent des forces d'attraction entre les molécules adsorbées et les sites actifs de la surface solide.

Le principe fondamental de l'adsorption stipule que la quantité de substance adsorbée dépend de plusieurs paramètres, notamment la nature des adsorbats et des adsorbants, la température, la pression et la surface disponible pour l'adsorption. En général, à température et pression constantes, la quantité adsorbée augmente avec la concentration de l'adsorbat dans la phase gazeuse ou liquide jusqu'à atteindre un équilibre, où le taux d'adsorption équivaut au taux de désorption.

I.2.3 Les biosorbants

L'utilisation de biosorbants peu coûteux pour éliminer les polluants métallique et organiques s'est avérée compétitive par rapport aux adsorbants traditionnels plus onéreux. À titre d'exemples, on peut citer la pulpe d'olive traitée, la fougère des arbres, les fibres de palmier, le bois, y compris la sciure de bois, ainsi que les déchets de thé [16].

I.2.4 Les biosorbant d'origine maritime

Les biosorbants d'origine maritime sont des matériaux naturels provenant de sources marines telles que les algues, les coquillages de crustacés et les débris d'organismes marins. Ils sont utilisés pour leur capacité unique à adsorber divers contaminants présents dans l'eau et d'autres solutions. Par exemple, les algues marines sont riches en polysaccharides, protéines et composés phénoliques, ce qui leur confère une grande efficacité d'adsorption pour des substances telles que les métaux lourds, les colorants et les huiles. De même, les coquillages de crustacés, composées principalement de chitine, sont utilisés pour leur affinité élevée envers les ions métalliques. L'exploitation de ces biosorbants en que ressources naturelles renouvelables, offrent une solution économique et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées et la dépollution.

I.2.5 Conclusion

L'adsorption est une méthode polyvalente et efficace pour le traitement des effluents industriels. Elle offre de nombreux avantages, notamment une grande capacité d'élimination des polluants, une facilité de mise en œuvre et une adaptabilité à une large gamme de

contaminants. De plus, les matériaux adsorbants peuvent souvent être régénérés et réutilisés, ce qui réduit les coûts et l'impact environnemental. La spectrophotométrie UV/Visible est utilisée pour déterminer les concentrations des cations Ce(III) et Sm(III) avant et après l'étape adsorption, ainsi que pour évaluer les autres paramètres d'adsorption.

I.3. Spectrophotométrie UV/Visible

I.3.1 Introduction

La spectrophotométrie UV-Visible offre une approche qualitative pour examiner les liaisons présentes dans un échantillon, ainsi que la possibilité de quantifier la concentration des espèces absorbantes dans ce domaine spectral. Cette méthode, rapide et non destructive, est largement utilisée en analyse chimique [17].

I.3.2 Principe

La spectrophotométrie UV-visible repose sur l'évaluation du changement d'intensité de la lumière qui traverse une solution colorée dans une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Cette méthode permet de déterminer les concentrations des substances absorbantes. Les résultats obtenus se présentent sous forme de spectres d'émission ou d'absorption, représentant les variations d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres sont générés à l'aide d'un spectrophotomètre utilisant une lumière presque monochromatique, où le chromophore, tel que le site de la structure moléculaire étudiée, absorbe les photons UV ou visibles.

On caractérise ces spectres par leur longueur d'onde maximale (λ_{\max}) et leur capacité maximale à absorber les photons à cette longueur d'onde (λ_{\max}). Le spectrophotomètre mesure l'absorbance de la solution pour différentes longueurs d'onde en faisant passer un rayonnement de longueur d'onde sélectionnée à travers une cuve contenant la solution à analyser. Les molécules de la solution absorbent la lumière à des degrés variables, ce qui permet de déterminer l'absorbance à cette longueur d'onde [18].

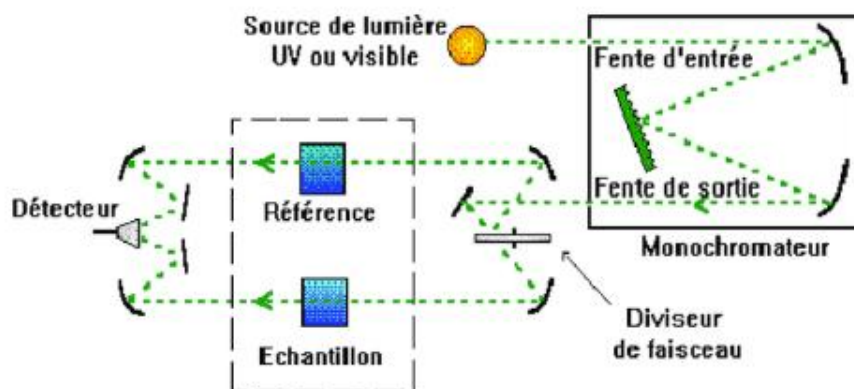


Figure I. 4 Principe d'un spectrophotomètre de double faisceau

Sur le plan pratique, l'échantillon consiste en l'objet à étudier, dissous dans un solvant et placé dans une cuve. Il est essentiel que ni le solvant ni la cuve n'interfèrent avec les données mesurées, ce qui implique de choisir des matériaux transparents dans le domaine spectral sélectionné. Dans le commerce, une variété de cuves adaptées aux différents domaines spectraux est disponible, comme le plastique pour le visible et le quartz de différentes qualités pour l'UV. Pour neutraliser l'influence du solvant, on réalise ce qu'on appelle un "blanc" en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après avoir traversé une cuve ne contenant que du solvant. Les échantillons doivent également être transparents pour éviter toute diffusion de lumière, ce qui signifie que seules les solutions limpides dans des cuves propres peuvent être analysées.

I.3.3 Application

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en œuvre, utilisée à la fois pour des analyses qualitatives et quantitatives. Dans le cadre de l'analyse qualitative, cette méthode permet de détecter les groupements fonctionnels chromophores présents dans les molécules, mais elle ne permet pas une identification certaine des composés. Ainsi, elle est souvent complétée par d'autres techniques spectrales telles que l'infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la spectrométrie de masse, ainsi que par des analyses chimiques. Quant à l'analyse quantitative, elle repose sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi établit une relation entre l'absorption de la lumière et la concentration d'un composé en solution, dans des conditions spécifiques [19].

La spectrophotométrie UV-visible présente un large éventail d'applications dans différents secteurs :

- Dans la chimie analytique, elle permet de mesurer les concentrations de composés en solution, d'identifier des groupements fonctionnels et de suivre la cinétique des réactions chimiques.
- En biologie et biochimie, elle est utilisée pour analyser l'ADN, les protéines et autres biomolécules, étudier la cinétique des enzymes, ainsi que pour doser les médicaments et les composés biologiques.
- En pharmacie et médecine, elle sert au contrôle qualité des médicaments, au dosage des substances actives dans les formulations pharmaceutiques et à l'analyse des fluides biologiques pour le diagnostic.
- Dans le secteur agroalimentaire, elle assure le contrôle qualité des produits alimentaires, la détection de contaminants et le suivi de la stabilité des aliments et des boissons.
- Dans l'industrie, elle est utilisée pour le contrôle qualité des matériaux et des produits chimiques, l'identification des substances dans les processus industriels et la surveillance environnementale.
- En recherche scientifique, elle permet d'explorer les propriétés optiques des matériaux, d'étudier les interactions moléculaires et de caractériser de nouveaux composés.
- Pour le contrôle environnemental, elle permet de détecter les polluants dans l'air, l'eau et le sol, ainsi que de surveiller la qualité de l'eau et des effluents industriels.
- En astronomie, elle est utilisée pour analyser les spectres d'absorption des étoiles et des planètes afin de déterminer leur composition chimique et leurs caractéristiques physiques.

I.3.4 Conclusion

La spectrophotométrie demeure un outil analytique essentiel et irremplaçable pour une diversité d'applications scientifiques et industrielles, jouant un rôle essentiel dans la recherche et le développement. Dans notre travail, nous avons employé la spectrophotométrie UV/Visible pour déterminer la concentration des cations Cérium(III) et Samarium(III) avant et après adsorption.

***CHAPITRE II. STRATEGIE DU TRAVAIL, REACTIFS,
MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES***

Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées, les réactifs, le matériel utilisé, ainsi que les méthodes d'analyses utilisées au cours de ces travaux de mémoire.

On s'est intéressé à l'extraction du cérium et du Samarium à partir des solutions aqueuses de $\{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ $\{\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ par un biosorbant avec la technique d'adsorption.

Dans ce travail nous avons étudié différents paramètres tel que : effet du temps de contact, effet de la vitesse d'agitation, effet de la concentration du cérium (III) et du Samarium(III), effet du pH de la phase aqueuse, effet de la masse de biosorbant.

II.2. Description du procédé expérimental de la biosorption

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant de choisir une concentration optimale des deux cations.

L'élimination de ces cations métalliques à partir d'une solution aqueuse par la technique d'adsorption est réalisée dans des béchers de 50mL. Un volume bien déterminé de la solution du cation à extraire (30 ml) est mis en contact avec la masse de biosorbant $m=0,1\text{g}$; pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par décantation et filtration. La détermination des concentrations des deux cations lanthanides se fait spectrophotométriquement à un $\text{pH}=3.5$. Notons que toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante.

Le pH de la solution aqueuse avant et après adsorption est mesuré par un pH-mètre type PHYWE WTM320.

II.3. Réactifs et produits utilisés

Tous les produits et réactifs chimiques utilisés lors de la réalisation de nos travaux de mémoire pour l'extraction des cations métalliques, sont regroupés dans le tableau II.1

Tableau II.1: réactifs utilisées

Tableau II 1: Réactifs utilisées

Réactifs utilisés	Formule	Mw (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Nitrates de cérium	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	434.23	10294-41-4
Nitrates de samarium	Sm(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	444,38	13759-83-6
Acétates de sodium	C ₂ H ₃ NaO ₂	82,0343	127-09-3
Acide acétique	CH ₃ COOH	60,052	64-19-7
Chlorure de sodium	NaCl	58.5	7647-14-5
Acide chlorhydrique	HCl	36.46	7647-01-0
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	1310-73-2

II.4. Spectroscopie UV-Visible

Durant l'étude expérimentale la concentration en cations Cérium (III) et Samarium(III), des solutions aqueuses initiale et après adsorption est déterminée par spectroscopie UV-Vis. La courbe a été effectuée sur un appareil UV-Vis 2401PC Shimadzu, à l'Université de Mostaganem. Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante, dans la zone des longueurs d'ondes de $\lambda = 400\text{nm}$ à $\lambda = 800\text{nm}$, en utilisant une cuvette en quartz de longueur $l = 1\text{cm}$.

II.5. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents à la surface de la poudre de coquillage. Les spectres IRTF du biosorbant préparé ont été effectués sur des échantillons dans le domaine de fréquence de 4000 cm^{-1} à 500cm^{-1} . L'appareil est de la marque BRUKER, au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques CRAPC, Mostaganem.

***CHAPITRE III. PREPARATION ET CARACTERISATION
DU BIOSORBANT***

Chapitre III. Préparation et caractérisation du biosorbant

III.1. Introduction

Ce chapitre, présentes une description complète de la préparation du biosorbant, ces caractérisations et présentes également les procédures et les résultats de la détermination du pH de point de la charge nulle de la surface du biosorbant préparé.

III.2. Préparation du biosorbant

III.2.1. Lavage et séchage

L'adsorbant appliqué dans ce travail est un coquillage collecté sur la plage de, wilaya de Mostaganem. Il a été lavé avec de l'eau du robinet et de l'eau distillée et séché à température ambiante puis à l'étuve « Memmert UN110 » à une température de 60°C pendant 12 heures jusqu'à obtention d'une masse constante qui doit être inférieur à la masse de départ pour s'assurer que toute l'eau s'est évaporée.

III.2.2. Broyage et tamisage

Dans cette étape, les coquillages collectés ont été broyés et tamisés pour obtenir une poudre de diamètre « 500 μ m ».



Figure III. 1: Les coquillages utilisés



Figure III. 2: La poudre de coquillage

III.3. Caractérisation du biosorbant

III.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents à la surface de la poudre de coquillage. L'identification des groupements fonctionnels constitue une préoccupation majeure. La figure III.3 illustre le spectre FTIR du biosorbant.

La spectroscopie infrarouge confirme la présence des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents à la surface du biosorbant :

3500(cm^{-1}) : indique la présence des groupements $-\text{OH}$, $-\text{NH}$.

2340,59(cm^{-1}) et 2360,83 (cm^{-1}) : Bande de vibration d'élongation d'un groupement $-\text{CH}_2$.

1083 (cm^{-1}) et 1472,59 (cm^{-1}) indique la présence de la phase calcite ($-\text{CO}_3$).

711,91 et 856.9 (cm^{-1}) indique la présence de la phase aragonite ($-\text{CO}_3$).

560 (cm^{-1}) cette bande caractéristique correspond à la vibration de déformation d'un groupement $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ ($-\text{PO}_4$).

Ces constatations sont conformes aux résultats trouvés dans la littérature [6].

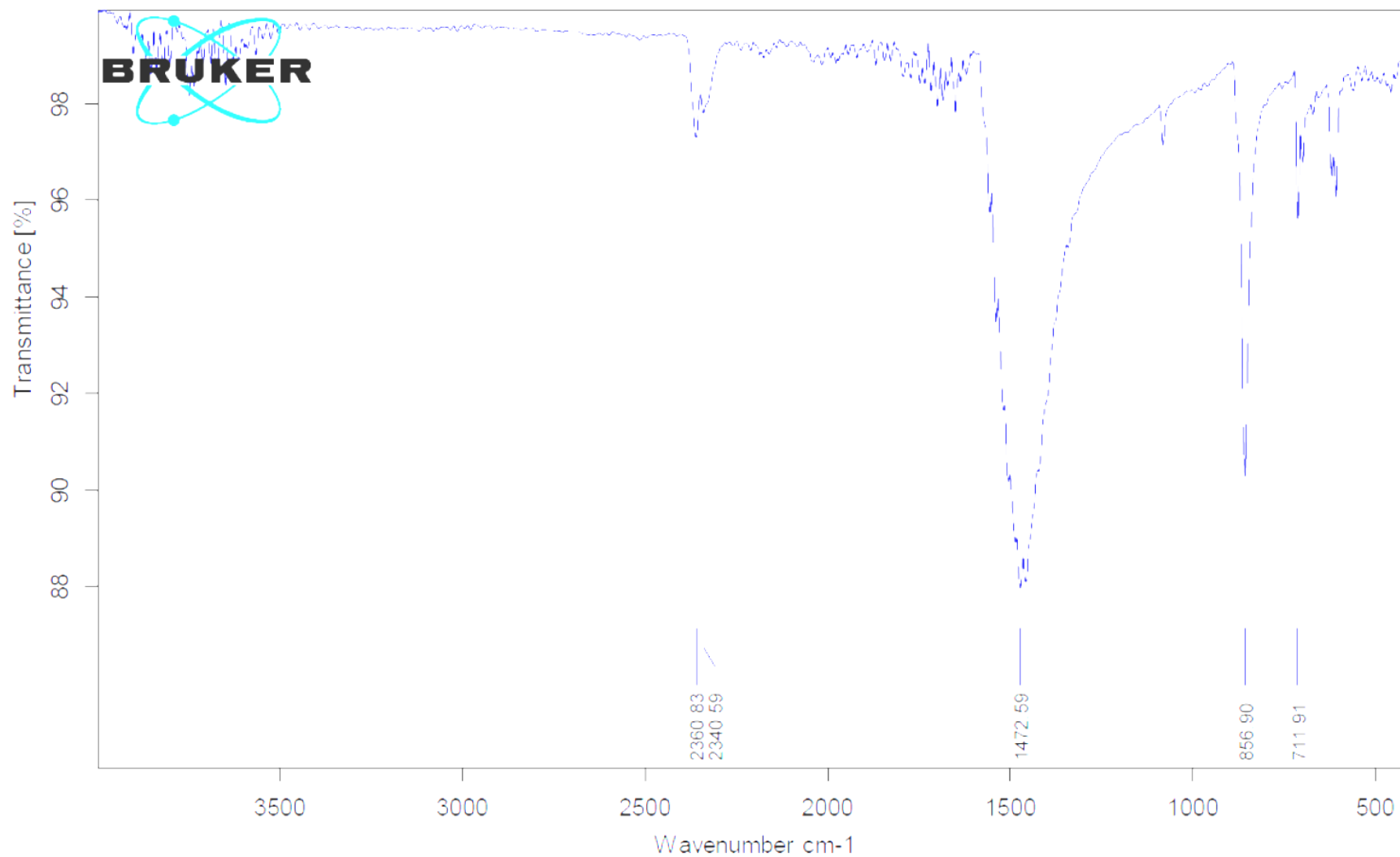


Figure III.3 : Spectre infrarouge de la poudre de coquillage

III.3.2. Détermination du pH de point de charge nulle pH_{zc}

La chimie de surface de tout matériau est déterminée par le caractère acide ou basique de sa surface. Nous savons que le terme acide signifie une charge de surface positive et basique signifie une charge de surface négative. Il est donc très important de connaître la charge de surface du matériau en milieu aqueux, en particulier dans les études d'adsorption car nous pouvons produire un matériau de surface élevée mais si la charge de surface du matériau s'oppose à l'adsorption du fait d'être la même charge que polluant étudié, il faut alors modifier et trouver les conditions de pH qui assurent la meilleure adsorption. Il faut aussi connaître le pH auquel la charge superficielle du matériau est nulle en phase aqueuse ou autrement dit le pH_{pzc} (pH point de charge nulle) du matériau adsorbant.

III.3.2.a. Procédure de détermination du pH de point de charge nulle pH_{zc}

Le point de charge zéro (pH_{pzc}) peut être défini comme le pH auquel la surface d'un adsorbant est neutre, c'est-à-dire qu'il contient la même quantité de de groupements sur la surface chargée positivement que négativement.

En conséquence, au-dessous de ce pH, la surface est chargée positivement ; et au-dessus, est chargé négativement.

Généralement, il est toujours plus facile d'adsorber un cation sur une surface chargée négativement, et un anion sur une surface chargée positivement. Cependant, d'autres interactions peuvent être plus fortes que les forces purement électrostatiques, rendant l'effet de la charge de surface moins important.

La détermination du pH de point de charge nulle pH_{zc} est simple ; 25 ml de solution de NaCl 0,01 M sont placés dans un erlenmeyer, le pH est ajusté à une valeur comprise entre 1 et 12 en ajoutant des solutions de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M.

Ensuite, 0,075 g du biosorbant est ajouté à chaque échantillon. Après 24 h (1440 minutes) sous agitation à température ambiante le pH final est mesuré pour chaque échantillon. Le point de charge zéro est le point où la courbe pH_{Final} vs. $pH_{Initial}$ croise la ligne $pH_{initial} = pH_{final}$ [20, 21]. Le tracé des résultats est représenté sur la figure III.4.

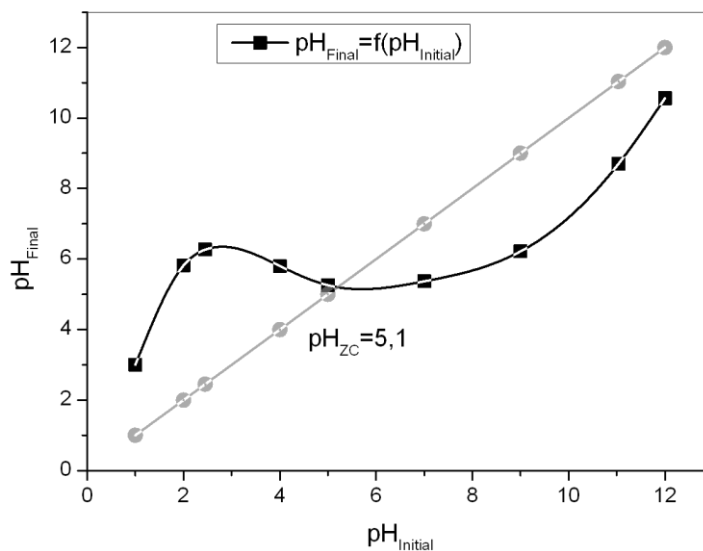


Figure III. 4: Détermination du pH_{ZC}

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons que les deux courbes tendent à se rencontrer vers une valeur commune appelée pH_{ZC}. La connaissance de la valeur du pH_{ZC} nous permet de poursuivre le travail dans le but d'éclaircir séparément les phénomènes d'adsorption des cations, qui à leur tour nous permettent de déterminer le signe et la valeur de la charge superficielle du biosorbant.

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) est défini comme étant le pH auquel la charge des sites de la surface de l'adsorbant positifs est égale à celle des sites négatifs, c'est-à-dire que la charge de la surface de l'adsorbant égale zéro valeur à ce point.

La charge de surface est négative à des valeurs de pH supérieures à pH_{pzc} et positive à des valeurs de pH inférieures à pH_{pzc}.

D'après les résultats obtenus le pH_{pzc} égal à 5.1 pour le biosorbant préparé, dans les deux chapitres qui suivent, il sera testé le biosorbant préparé dans l'extraction solide-liquide des deux cations Cérium(III) et Samarium(III).

***CHAPITRE IV. ETUDE DE L'ELIMINATION DES
CATIONS CERIUM(III) EN MILIEU NITRATES PAR LA
POUDRE DE COQUILLAGE***

Chapitre IV. Etude de l'extraction solide-liquide des cations Cérium(III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage

IV.1. Introduction

Cette partie est dédiée à l'étude de l'élimination des cations Cérium(III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage via adsorption. L'étude des paramètres qui gouvernent cette technique ont été investigués.

L'élimination est étudiée en termes de rendement et capacité d'adsorption ou de sorption définis par les relations ci-dessous :

$$R(\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (1)$$

La capacité de sorption est définie par l'équation ci-dessous

$$q_e (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot M}{m} \quad (2)$$

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

C_0 et C_e sont les concentrations du cation métallique à l'état initial et final respectivement en mol.L^{-1} .

V: volume de la solution aqueuse du du cation métallique e ml.

M: la masse molaire du cation métallique en g / mol.

m: la masse du biosorbant en g.

IV.2. Etude de l'élimination du Ce(III)

IV.2.1. Droite d'étalonnage du cation Ce(III)

Des courbes d'étalonnage des cations Ce(III) ont été réalisées afin de vérifier le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert et de calculer la concentration inconnue du cation métallique après adsorption. Les résultats sont rassemblés sur la figure IV.1.

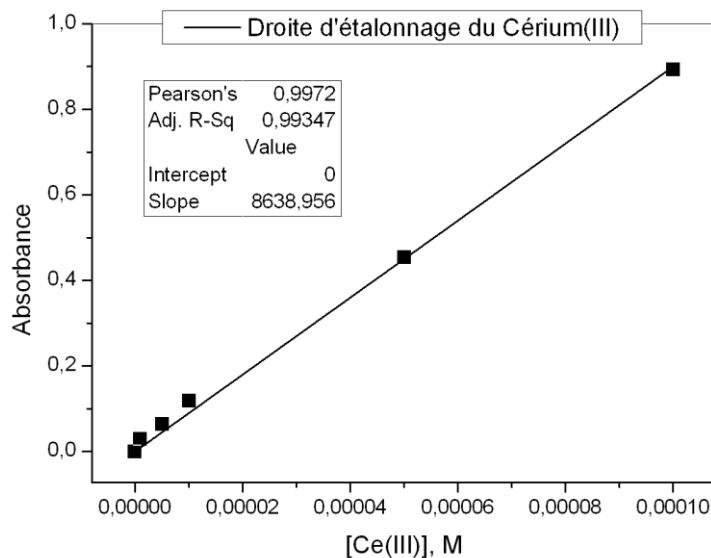


Figure IV. 1: Droite d'étalonnage du cérium

A partir de cette droite nous avons constaté que pour des concentrations supérieures à 10^{-4} M la linéarité n'existe plus. On a choisi une concentration en cations Ce(III) = 10^{-4} M pour les expérimentations suivantes.

IV.2.2. La cinétique d'adsorption du Cérium(III)

La corrélation entre le temps de contact et l'élimination du Cérium(III) a été déterminée en traitant une solution du cation de volume 30 ml de concentration fixe 10^{-4} M en utilisant $m = 0.1$ g/L en biosorbant à des intervalles de temps (0 à 120 min). Les résultats sont présentés par la figure IV.2.

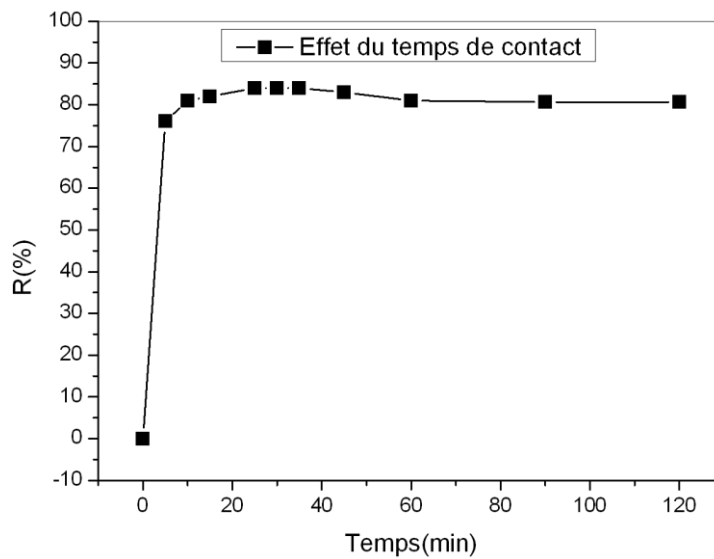


Figure IV. 2: Effet de temps de contact sur le rendement d'adsorption du Cérium, $t=0-120$ mn, $V=30$ ml, $m=0,1$ g

Les résultats indiqués sur la figure montrent que le processus d'adsorption du Ce(III) comporte généralement deux phases : une phase initiale rapide où la capacité d'adsorption augmente fortement dans les 20 premières minutes du fait de l'existence d'une surface libre et une seconde phase lente associée à l'adsorption de la surface interne. Les résultats obtenus montrent que l'équilibre d'adsorption peut être atteint après un temps de contact d'environ 25 minutes avec un taux d'élimination de 84%. Après cela, le taux d'élimination change légèrement avec l'augmentation du temps de contact.

IV.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet de mieux comprendre les changements qui se produisent lors de l'absorption du cation en question. Deux modèles cinétiques ont été utilisés pour déterminer le modèle adéquat.

L'analyse des données d'adsorption du cation cérium(III) a intégré l'utilisation de modèles largement acceptés, à savoir la cinétique du pseudo-premier ordre (PPO) et du pseudo-second ordre (PSO).

Dans l'équation (4), le modèle cinétique pseudo-premier- ordre (Lagergren 1898) et dans l'équation (6), le modèle cinétique pseudo-second ordre (Ho & Mckay 1998) ont été utilisés pour décrire l'adsorption du cérium(III) par le biosorbant :

Le modèle de pseudo-premier ordre suppose que le taux de l'occupation des sites de sorption est proportionnel au nombre de sites inoccupés [22]. La forme générale de ce modèle est exprimée comme étant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

q_t et q_e sont la quantité d'adsorbat (mg/g) au temps t et à l'équilibre, respectivement.

k_1 est la constante de vitesse de pseudo premier ordre.

La forme intégrée de l'équation est : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t$ (4)

Le modèle de pseudo-second ordre [23] est basé sur la capacité de sorption de la phase solide.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Où k_2 est la constante de vitesse du pseudo-second ordre adsorption ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). La forme linéaire intégrée de l'équation est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

IV.2.3. 1. Le Modèle pseudo-premier ordre

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ versus t est représenté sur la figure IV.3. L'application du pseudo-premier ordre nous amène aux résultats rassemblés sur la figure IV.3.

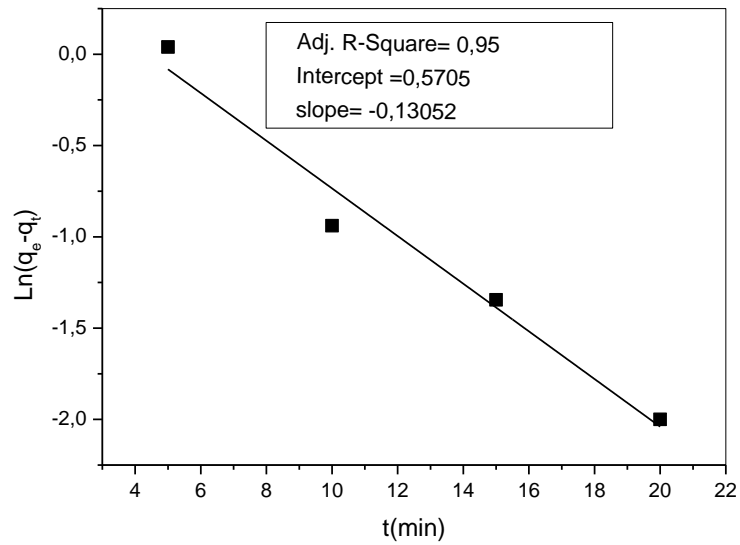


Figure IV. 3: Le Modèle pseudo-premier ordre

L'application du modèle pseudo-premier ordre nous donne une valeur de $R^2=0.95$.

IV.2.3. 2.Le Modèle pseudo-second ordre

Le tracé de t/q_t versus. t pour le modèle du pseudo second ordre est donné par la figure IV.4.

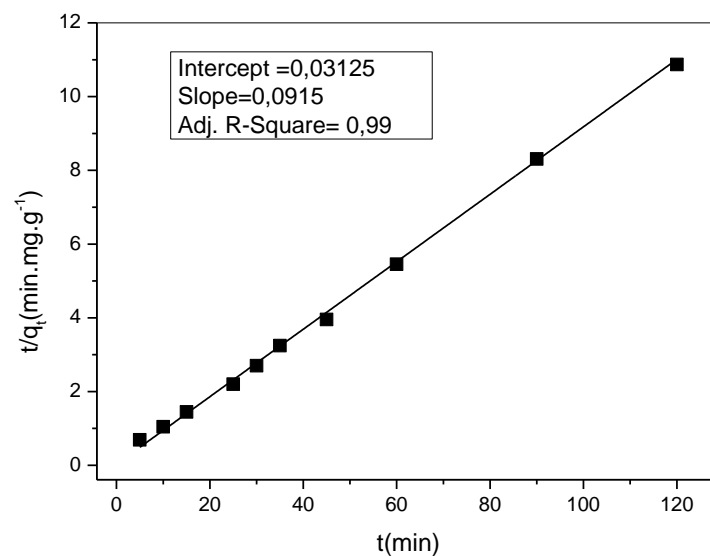


Figure IV. 4: Le Modèle pseudo-second ordre

En comparant les valeurs du coefficient de corrélation des deux modèles ; la cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle pseudo second ordre. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine on calcul ainsi : $k_2=0.2683$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), $q_{\text{max}}=10.92$ mg/g.

IV.2.4. Effet de la masse en biosorbant

Pour étudier l'influence de masse en biosorbant sur l'adsorption du cérium(III) des expériences ont été réalisées en utilisant des échantillons à différentes masses en biosorbant allant de 0.01 jusqu'à 1g en maintenant la concentration initiale de Ce(III) fixe à 10^{-4}M , pH=6, les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.5.

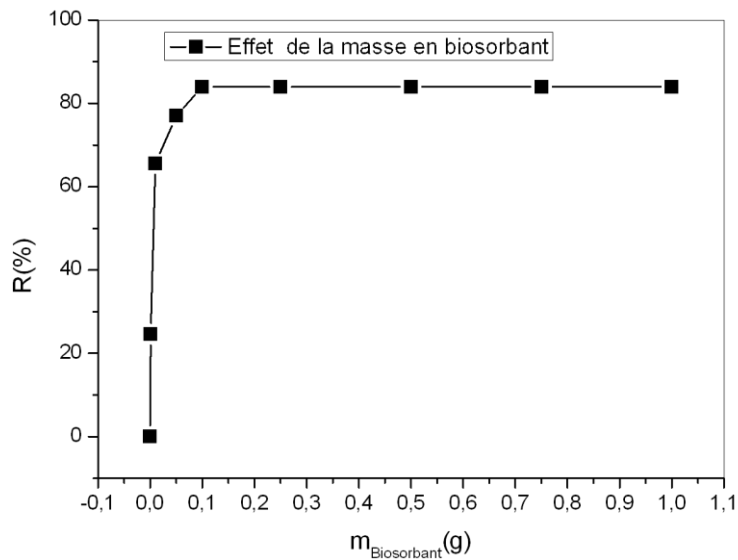


Figure IV. 5: Effet de la masse en biosorbant sur le rendement d'adsorption de cérium
V=30ml

La figure nous indique une augmentation continue du taux d'élimination du Ce(III) jusqu'à la masse de biosorbant 0.1 g/L.

Cependant, après avoir atteint son maximum à 0.1 g/L, l'augmentation de la masse en biosorbant n'a eu aucun effet supplémentaire sur l'élimination du Ce(III), maintenant ainsi un taux d'élimination stable.

IV.2.5. Effet de la vitesse d'agitation

Afin de vérifier l'effet de la vitesse d'agitation, le processus d'adsorption a été réalisé en variant la vitesse d'agitation. Les résultats d'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Ce(III) est illustré sur la figure IV.6.

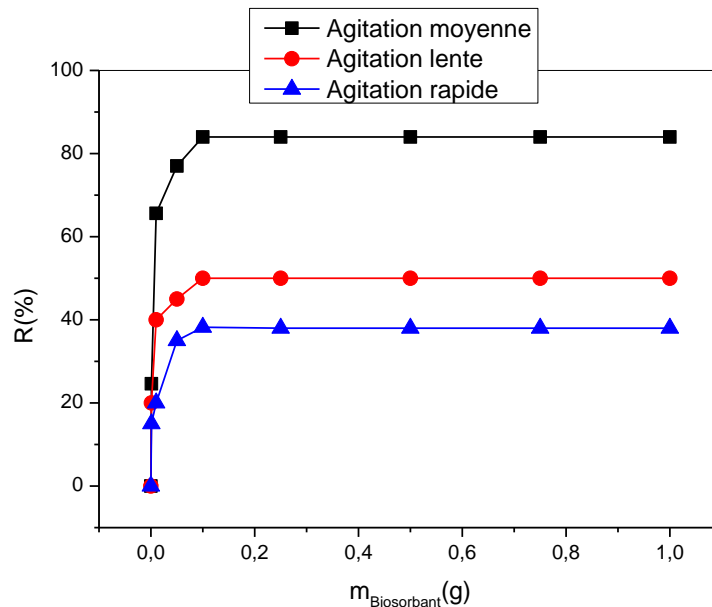


Figure IV. 6: Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation moyenne s'est avéré optimale pour l'élimination du Ce(III) , l'adsorption maximale était de 80 et l'adsorption minimale était de 39% pour l'agitation forte.

A une vitesse d'agitation moyenne les chances des particules adsorbants d'interagir avec les cations Ce(III) augmentent et, par conséquent, le pourcentage d'adsorption augmente.

Mais après avoir atteint la vitesse optimale d'agitation, le taux d'adsorption chute considérablement. Cela est expliqué par le fait que l'énergie cinétique des particules adsorbants et adsorbées augmente tellement que des collisions augmentent aussi, à cause desquelles les cations Ce(III) se détachent des particules adsorbants [24, 25]. Ainsi, pour d'autres expériences, une vitesse d'agitation de moyenne a été fixée.

IV.2.6. Effet du pH

Des expériences ont été réalisées en utilisant une concentration initiale du $Ce(III)=10^{-4}M$, une masse de 0.1g en biosorbant à une température ambiante afin d'examiner l'impact du pH de la solution sur la capacité d'absorption.

Sur la figure IV.7, l'impact du pH sur l'élimination du $Ce(III)$ par le biosorbant a été étudié en variant le pH de la solution de $Ce(III)$ de 1 à 11.

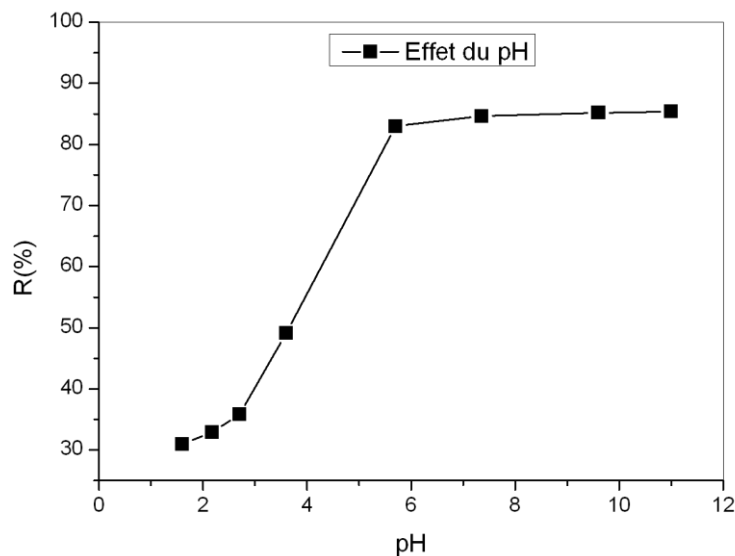


Figure IV. 7: Effet du pH sur le rendement, $T=25^{\circ}C$, $m=0,1g$, $V=30ml$, $t=25mn$

La figure montre que dans l'intervalle des pH entre 1 et 5, le taux d'élimination a été considérablement petit, la capacité du biosorbant à éliminer le Cérium(III) diminue progressivement au-dessous d'un $pH=3$, atteignant un minimum à une valeur de $pH=1$.

Le taux d'élimination ne bénéficie pas de l'augmentation de la concentration des H^{+} (domaine des pH acides), car ces derniers seront adsorbés à la place du cation métallique et bloquent les sites d'adsorption. À partir d'un pH supérieur à 5.1, la sorption du Cérium(III) était quantitative et atteint sa valeur maximale à un $pH=11$.

Le processus d'adsorption concerne l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Le biosorbant préparé possède à sa surface des sites actifs qui permettent aux cations métalliques de s'adsorber à la surface. De plus, il peut y avoir des interactions telles que des interactions

électrostatiques et des liaisons hydrogène l'adsorbat et l'adsorbant. Les cations métalliques forment des liaisons hydrogène ou électrostatiques avec les groupements fonctionnels à la surface du biosorbant [26].

IV.2.7. Effet de la concentration en Cérium(III)

L'effet de la concentration initiale en cations Ce(III) a été étudié dans l'intervalle des concentrations de 10^{-5} à 10^{-3} M en maintenant les autres paramètres fixes. Les résultats sont présentés sur la figure IV.8.

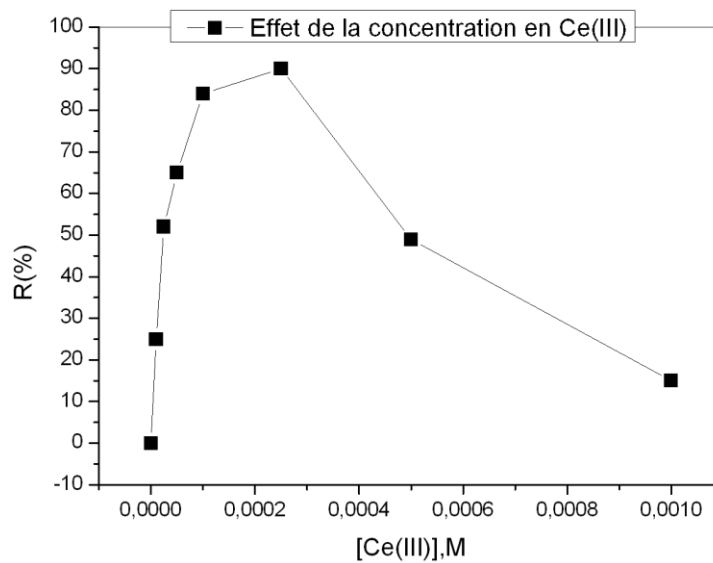


Figure IV. 8: Effet de la concentration sur le rendement de cérium

T=25°C, m=0,1g V=30ml t=25mn

Il ressort clairement de la figure que la quantité de sorption des cations Ce(III) augmente généralement en raison de l'augmentation de la concentration initiale du Ce(III) est atteint 90% à une concentration de $2.5 \cdot 10^{-4}$ M à partir de cette valeur toute élévation de la concentration provoquera une chute brusque du taux d'élimination.

IV.2.8. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Afin d'étudier les isothermes d'adsorption, les formules associées suivantes sont utilisées pour étudier le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich.

L'équation du modèle isotherme d'adsorption de Langmuir est présentée comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_e} + \frac{C_e}{q_e} \quad (7)$$

Où C_e est la concentration en Cérium à l'équilibre (mg/g); q_e capacité d'absorption maximale de Cérium(III) par unité de masse de biosorbant (mg/g); b , constante de Langmuir (L) lié à l'énergie de sorption; b reflète quantitativement l'affinité entre le support biosorbant et le cation adsorbé.

Les valeurs de q et b sont les caractéristiques du modèle de Langmuir. Ils peuvent être déterminés en linéarisant l'équation ci-dessus.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de Freundlich est la suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Où q_e (mg/g) est la quantité d'adsorbat adsorbé par unité de masse d'adsorbant. C_e (mg/L) représente la concentration d'adsorbat à l'équilibre en solution. K_f et n sont les constantes d'isotherme de Freundlich indiquant respectivement la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption.

IV.2.8. 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir a été utilisé pour décrire les phénomènes de sorption observés et suggère que l'absorption se produit sur une surface homogène par monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées. Selon l'isotherme de Langmuir la présentation des résultats expérimentaux nous donne la figure IV.9.

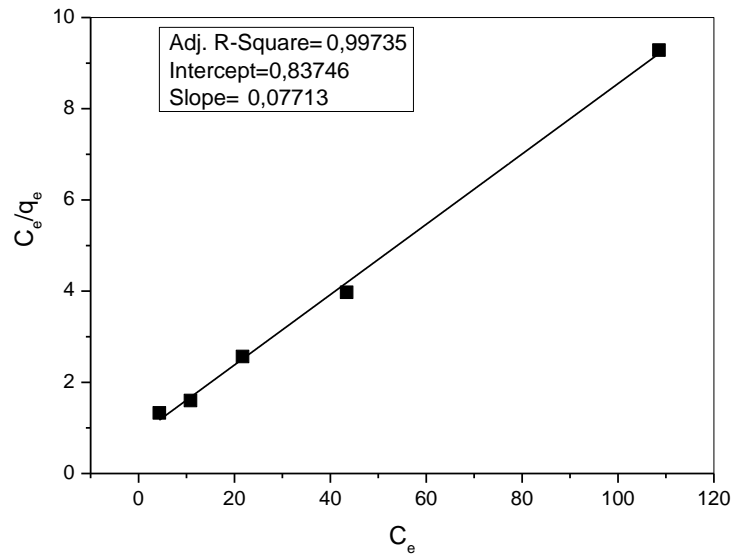


Figure IV. 9: Linéarisation de l'équation de Langmuir

Selon l'isotherme de Langmuir la capacité d'adsorption calculée $q_e=12.96$ mg/g est proche de la valeur expérimentale 10.92 mg/g.

IV.2.8.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique aux processus d'adsorption non-idéals sur des surfaces hétérogènes et la forme linéaire de l'isotherme est représentée sur la figure IV.10.

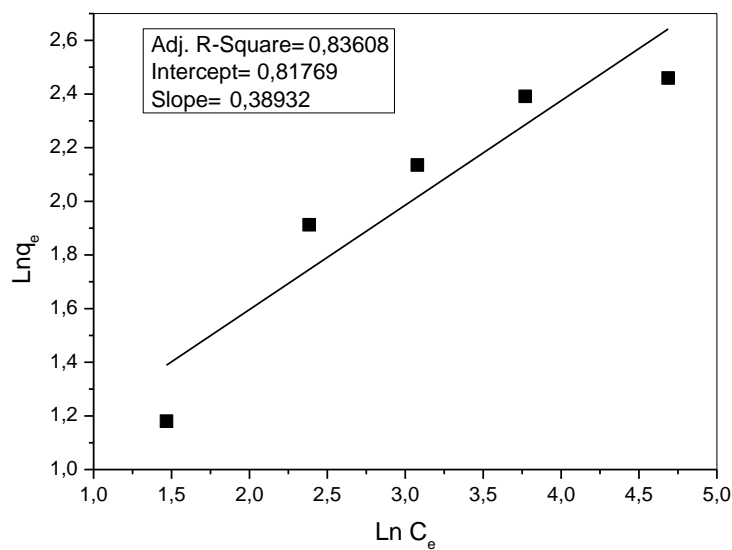


Figure IV. 10: Linéarisation de l'équation de Freundlich

A partir du tracé de l'isotherme de Freundlich les résultats montrent que la valeur de R^2 est de 0.83.

Comme le montre les résultats, le modèle d'isotherme de Langmuir R^2 est le plus grand et le plus proche de 1, ce qui indique que le processus d'adsorption du cation par la poudre de coquillage est conforme à l'isotherme de Langmuir, c'est-à-dire que le processus d'adsorption se fait par monocouche homogène sans interactions entre les espèces adsorbées.

Les résultats de l'analyse infrarouge du biosorbant après adsorption du cérium(III) sont indiqués sur la figure IV.11.

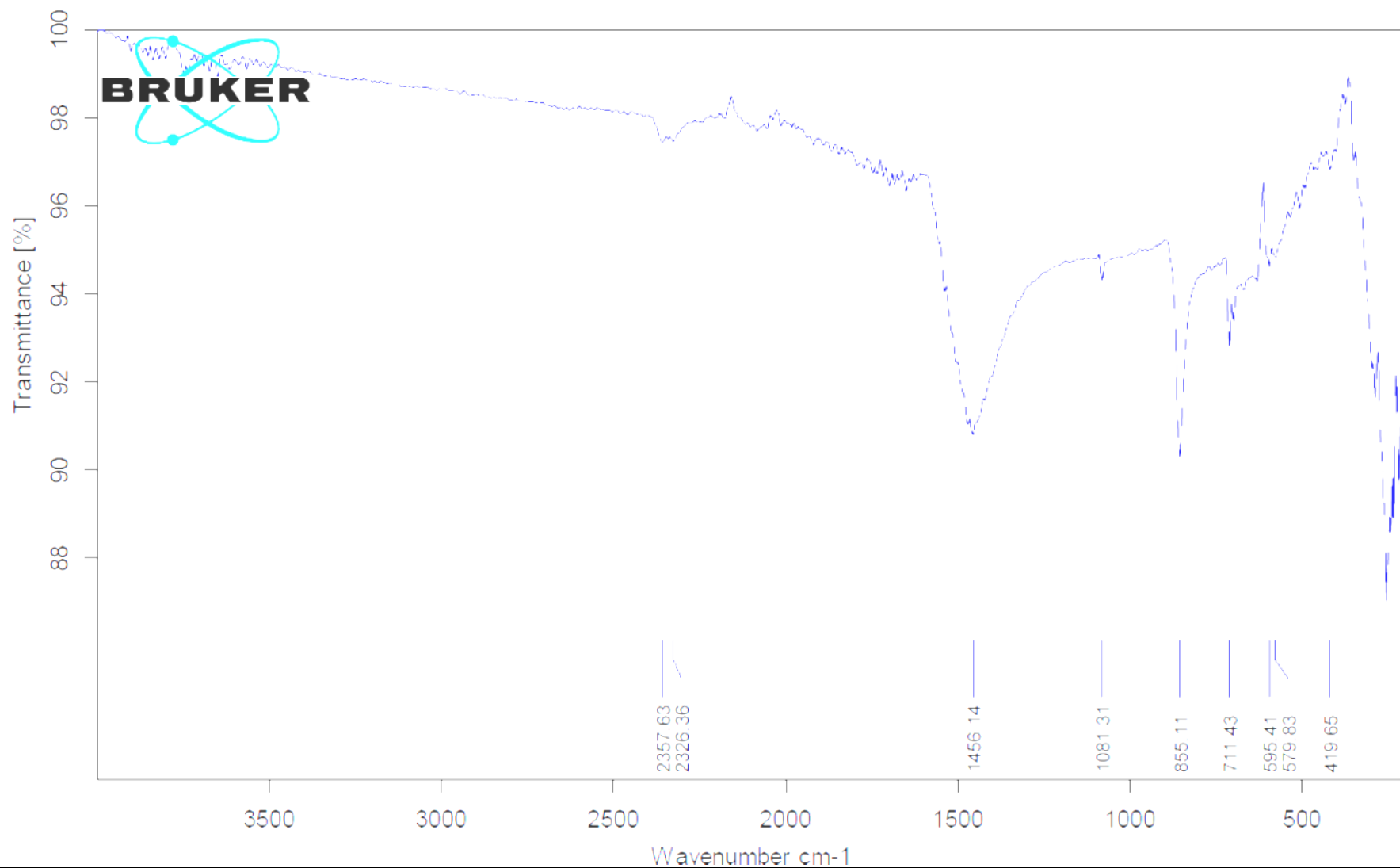


Figure IV.11 : Spectre infrarouge du biosorbant après élimination du cérium(III)

***CHAPITRE V. ETUDE DE L'ELIMINATION DES
CATIONS Sm(III) EN MILIEU NITRATES PAR LA
POUDRE DE COQUILLAGE***

Chapitre V. Etude de l'élimination des cations Sm(III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage

V.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'élimination des cations Samarium(III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage via adsorption. L'étude des paramètres qui gouvernent cette technique ont été investigués.

V.2. Etude de l'élimination du Sm(III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage

V.2.1. Droite d'étalonnage du samarium(III)

La droite d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie UV/Visible sur des échantillons du samarium (III) à différentes concentrations.

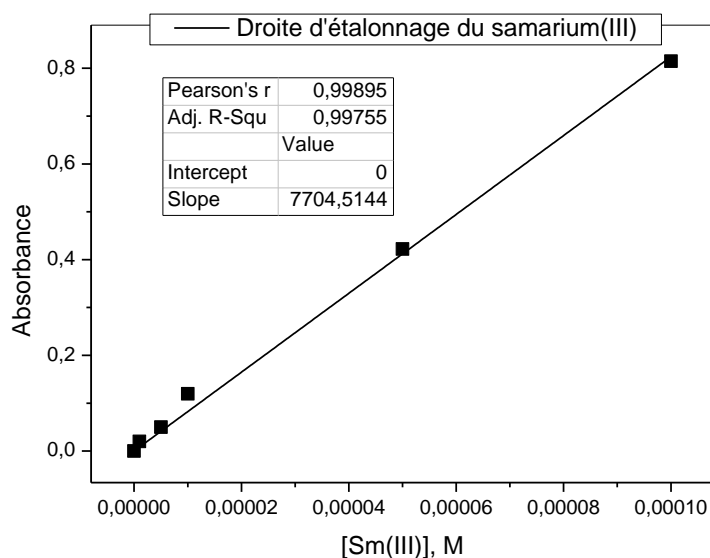


Figure V. 1: Droite d'étalonnage du samarium(III)

Une concentration de 10^{-4} M a été choisie pour les expérimentations suivantes.

V.2.2. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'élimination du Sm(III) a été évalué pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires décrites ci-dessus.

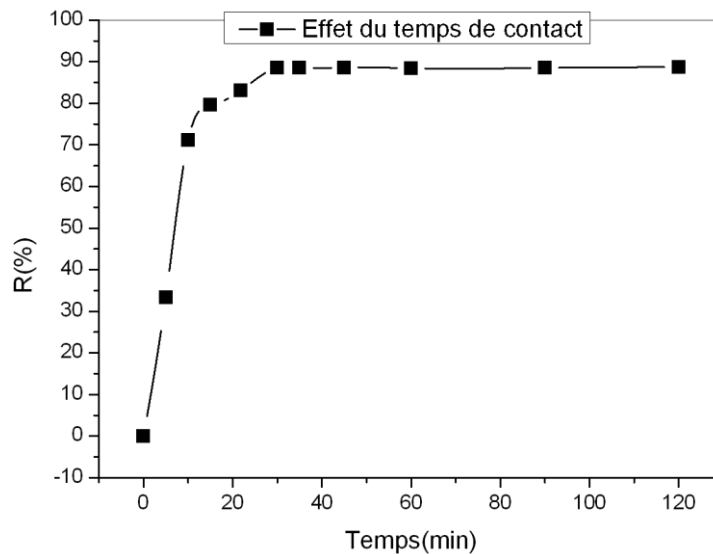


Figure V. 2: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption de samarium t=0-120mn, m=0,01g, v=30ml,

Une cinétique d'adsorption courte est l'un des paramètres favorables, il a été montré que le taux d'élimination atteint un maximum de 88,6% pour un temps de contact de 35 minutes et qu'il n'y a pas de différence entre 35 minutes et 120 minutes, donc un temps d'agitation égale à 35 minutes a été fixé pour les expérimentations suivantes.

V.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

V.2.3.1. Le Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique pseudo premier ordre est représenté sur la figure ci-dessus.

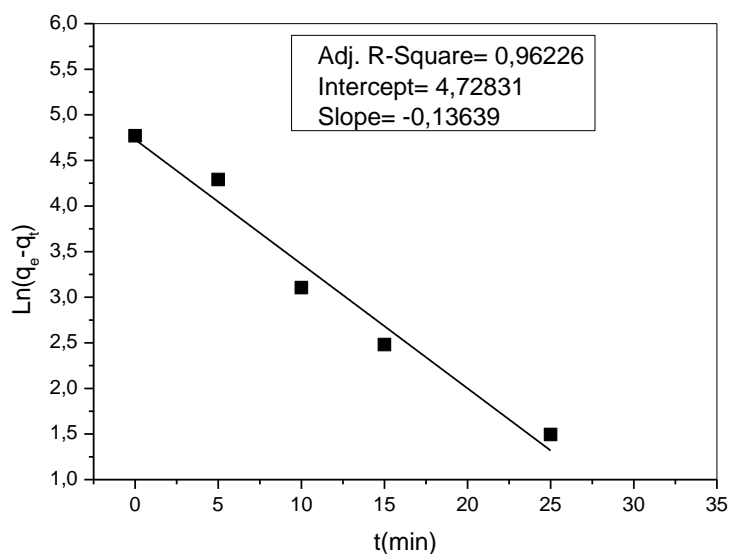


Figure V. 3: Le Modèle pseudo-premier ordre

A partir du graphe on a une valeur de $R^2=0.962$ et l'ordonnée à l'origine 4.72.

V.2.3.2. Le Modèle pseudo-second ordre

Les résultats du modèle pseudo second ordre appliqué à l'adsorption du samarium (III) sont illustrés sur la figure V.4.

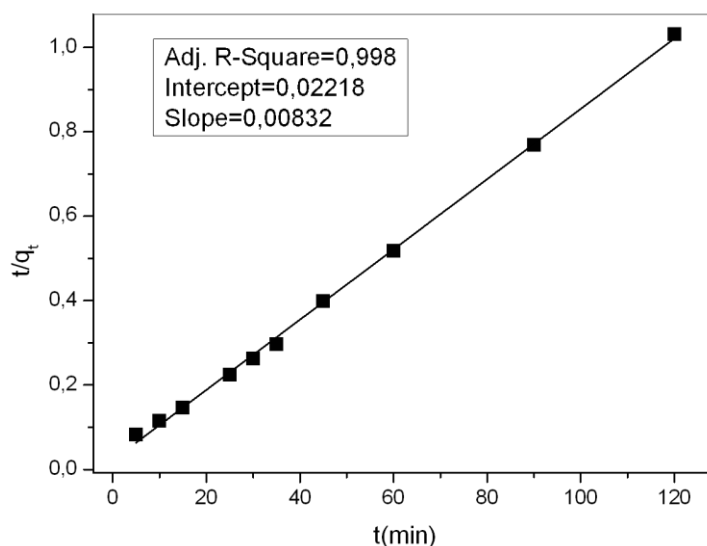


Figure V. 4: Le Modèle pseudo-second ordre

On remarque que la valeur de R^2 la plus proche de 1 est obtenue pour le modèle pseudo second ordre $R^2=0.998$, on en conclut que l'adsorption obéit au modèle cinétique pseudo second ordre, $q_{\max}=120.19$ mg/g et $K_2=3.12.10^{-3}$ g mg⁻¹ min⁻¹.

V.2.4. Effet de la masse en biosorbant

L'effet de la concentration initiale fournit une force motrice importante pour surmonter la résistance au transfert de masse du métal entre les phases aqueuse et solide. L'effet de la concentration initiale est étudié en ajoutant une masse de 0.01 à 1g du biosorbant à 30ml de solutions de Sm (III) à une concentration de 10⁻⁴M. Les expériences ont été réalisées à température ambiante et au pH de la solution de Sm (III) à un pH=5,7 et à une vitesse d'agitation de moyenne pendant 35minutes.

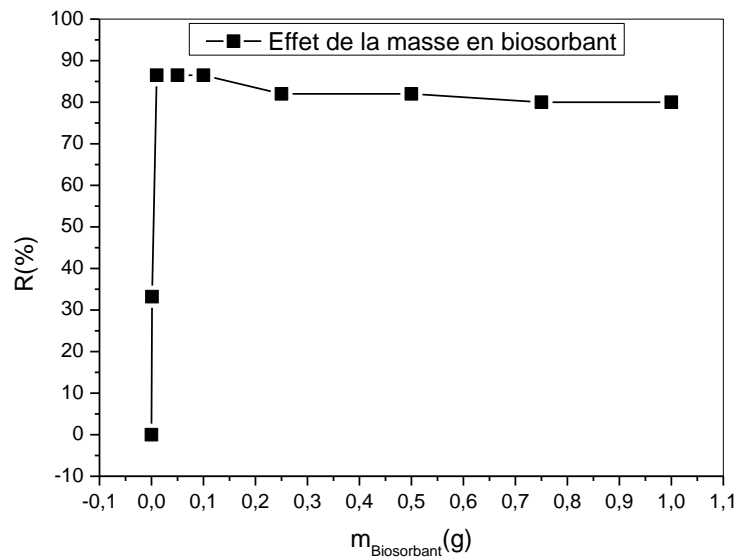


Figure V. 5: Effet de la masse en biosorbant sur le rendement d'adsorption de samarium
T=25°C , V=30ml, t=35mn, C=10⁻⁴M

D'après les résultats on a constaté qu'une masse en biosorbant de 0.01 g était suffisante pour avoir un taux d'élimination quantitatif de 88.6%, pour des masses élevées on a observé une légère diminution.

V.2.5. Effet de la vitesse d'agitation

Afin de vérifier l'effet de la vitesse d'agitation, le processus d'adsorption a été réalisé en variant la vitesse d'agitation. Les résultats d'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Sm(III) est illustré à la figure V.6.

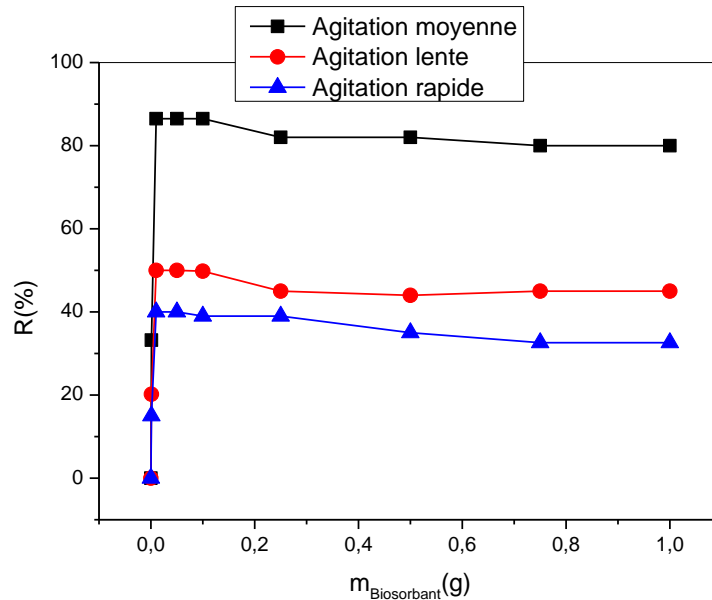


Figure V. 6: Effet de la vitesse d'agitation

La figure montre l'effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des cations Sm(III) de concentration 10^{-4}m avec des conditions opératoires fixes (masse de biosorbant 0,01g, $V=30 \text{ml}$ et un $\text{pH}=5.7$ à température ambiante.

Les résultats montrent que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation mais en même temps diminue dans le cas d'une agitation rapide. À vitesse d'agitation élevée, la résistance au transfert de masse diminue. Une augmentation supplémentaire de la vitesse d'agitation peut désorber les cations Sm(III) de la surface du biosorbant. on a donc pu conclure qu'une agitation moyenne était suffisante pour obtenir une meilleure adsorption.

V.2.6. Effet du pH

Le processus d'adsorption est fortement lié au pH de la solution la variation de la valeur du pH affecte considérablement le processus d'adsorption. L'effet du pH sur l'adsorption du

Chapitre V. Etude de l'élimination des cations Sm(III) en milieu nitrates par la poudre de coquillage

Sm(III) a été étudié. L'effet du pH a été étudié en faisant varier le pH de 2 à 11 en utilisant des solutions de HCl 0,1 M et de NaOH 0,1 M.

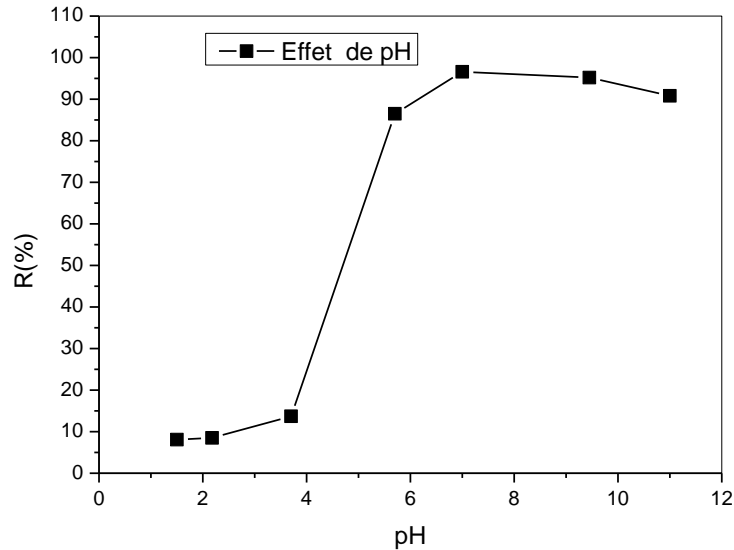


Figure V. 7: Effet de PH sur le rendement d'adsorption de samarium $T=25^{\circ}\text{C}$, $m=0,01\text{g}$
 $V=30\text{ml}$, $t=35\text{mn}$

Il a été observé qu'au début, en augmentant la valeur du pH, l'efficacité d'adsorption augmente, mais qu'après avoir atteint le pourcentage de pH optimal, la valeur d'adsorption diminue avec l'augmentation de la valeur du pH.

L'influence du pH sur l'adsorption dépend de la composition chimique du milieu ainsi que des groupements fonctionnels présents à la surface du biosorbant. Les protons et les hydroxyles entourent la surface de l'adsorbant à des valeurs de pH très acides et basiques. Ainsi, ces ions chargés positivement ou négativement commencent à entrer en compétition avec les cations Sm(III), ce qui affecte l'adsorption des cations métalliques [27].

V.2.7. Effet de la concentration initiale en Samarium(III)

La concentration initiale d'ions métalliques peut affecter de manière significative l'extraction des ions métalliques à une masse constante de biosorbant. Pour démontrer cet effet, la concentration initiale de la solution du samarium (III) a été variée dans la plage de 4.44 à 444.38 mg/L à un pH initial constant de 5.7.

D'autres paramètres ont été maintenus constants à une masse de biosorbant de 0.01g, un temps de contact de 35 min, rapport L/S de 30 :0.01 et température de 25 °C. Les résultats sont représentés sur la figureV.8.

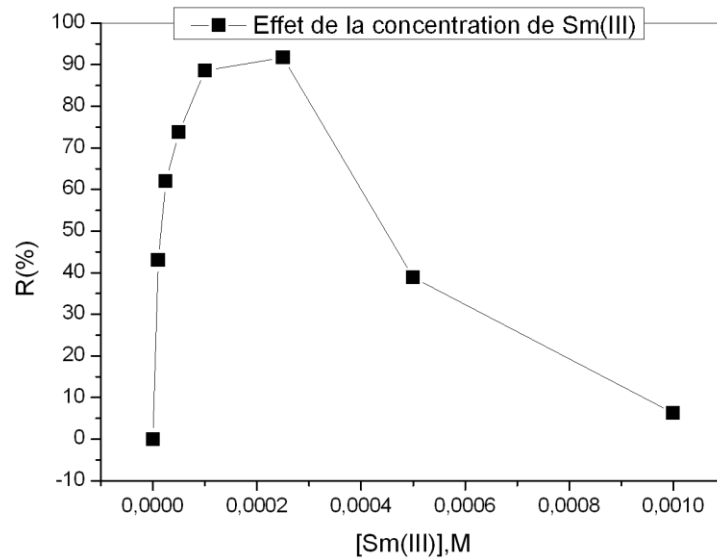


Figure V. 8: Effet de la concentration sur le rendement de Sm(III) T=25°C, m=0,01g, v=30ml, t=35mn

La figure V.8 montre que l'extraction de Sm(III) augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration initiale de Sm(III) jusqu'à atteindre 91.68% pour une concentration de 44.43 mg/l. L'adsorption du Sm(III) par la poudre de coquillage a clairement montré une grande dépendance à la concentration initiale en cations métalliques Sm(III).

V.2.8. Isothermes d'adsorption

Les différents paramètres d'adsorption ont été calculés à partir des isothermes d'adsorption. Les données obtenues ont été appliquées à des modèles d'adsorption, notamment les modèles de Langmuir et de Freundlich.

V.2.8.1. Isotherme de Langmuir

Les données d'adsorption du Sm(III) sur le biosorbant ont été soumises à l'isotherme de Langmuir, illustrées sur la figure V.9.

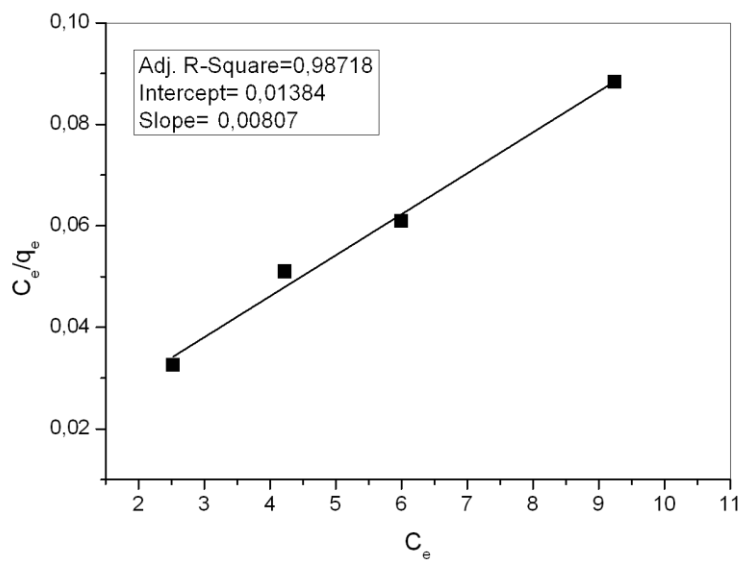


Figure V. 9: Isotherme de Langmuir

V.2.8.2. Isotherme de Freundlich

Les données d'adsorption du $Sm(III)$ sur le biosorbant ont été soumises à l'isotherme de Freundlich, illustrées sur la figure V.10.

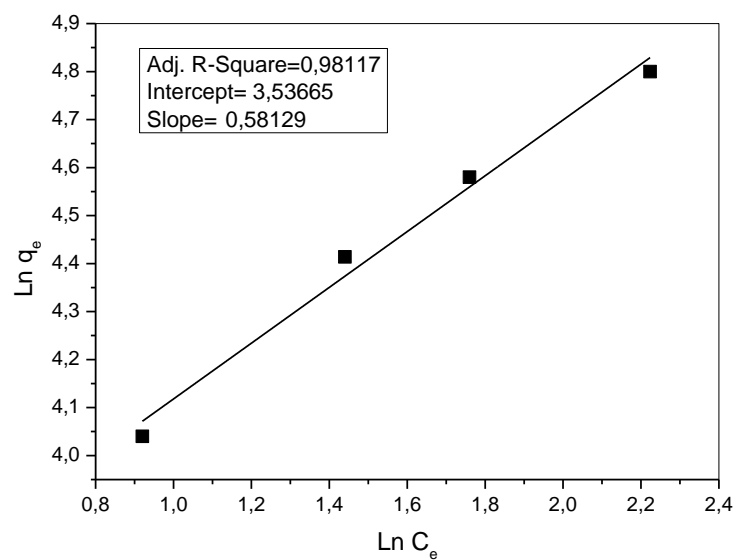


Figure V. 10: Isotherme de Freundlich

D'après les tracés des droites on constate que R^2 le plus proche de 1 est obtenu pour l'isotherme de Langmuir ainsi que la valeur de q_{\max} la plus proche de la valeur calculée et est de 123.91 mg/g et $b=2.28.10^{-3}g.mg^{-1}$.

Les résultats de l'analyse infrarouge du biosorbant après adsorption du Samarium(III) sont indiqués sur la figure V.11.

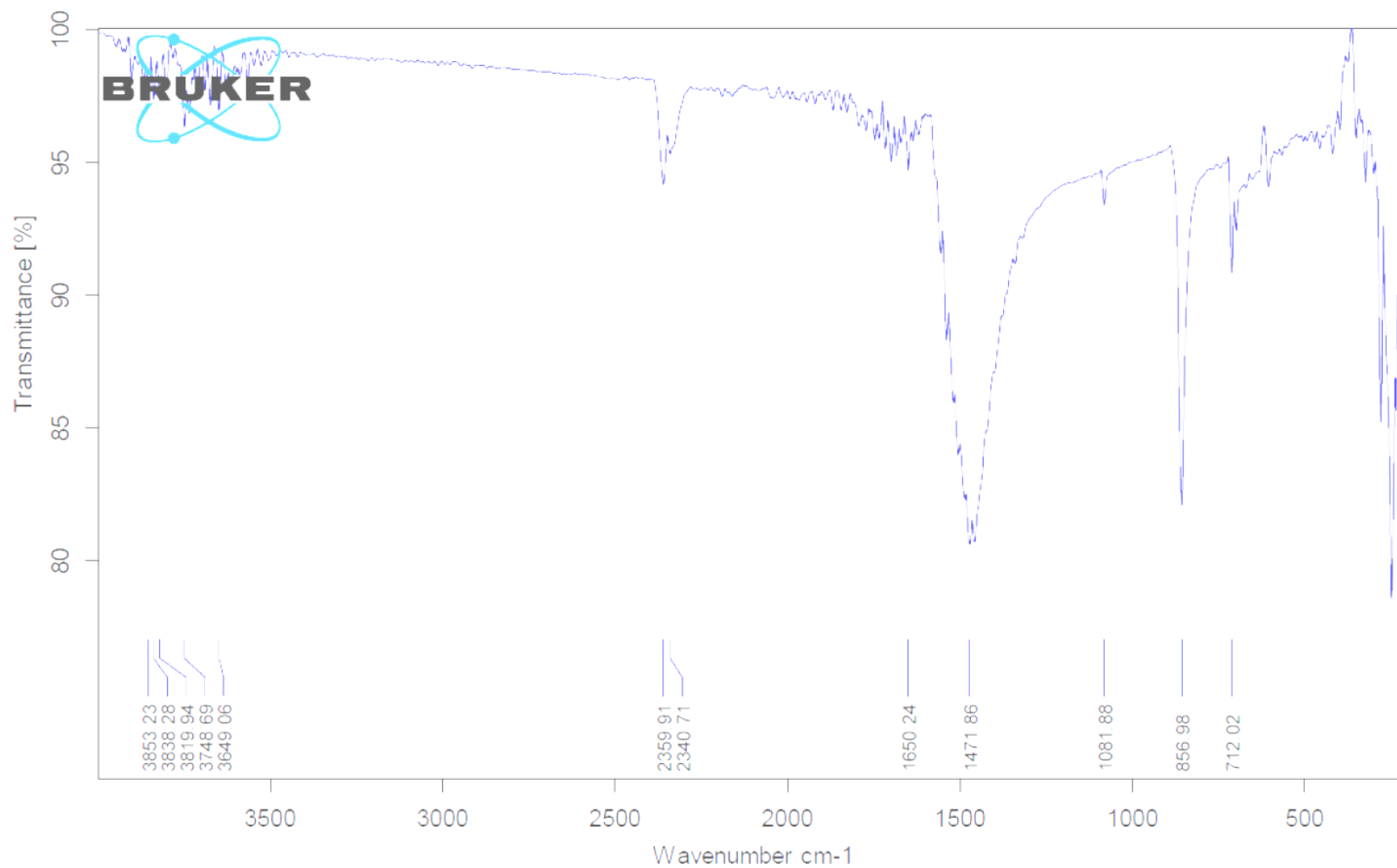


Figure V.11 : Spectre infrarouge du biosorbant après élimination du Samarium(III)

***CONCLUSIONS GENERALES
ET PERSPECTIVES***

Conclusions générales et perspectives

Dans ce présent travail nous avons étudié la faisabilité de l'application d'un biosorbant d'origine maritime la poudre de coquillages comme biosorbant peu couteux non toxique et disponible pour l'élimination de deux cations terres rares trivalents le Cérium(III) et le Samarium (III).

Dans la première partie, nous avons préparé et caractérisé notre biosorbant, l'analyse par infrarouge a montré que le biosorbant comprenait des groupements fonctionnels capables de fixer les cations cérium et samarium. La détermination du pH de la charge zéro a été primordiale pour faciliter l'étude paramétrique et l'interprétation des résultats.

Dans la deuxième partie nous avons investiguer le pouvoir d'adsorption de notre biosorbant et les différents paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales.

Les principaux résultats peuvent être récapitulés comme suit :

- Pour l'élimination du Cérium(III) et du Samarium(III) le biosorbant a montré de bonnes performances vis-à-vis ces cations métalliques étudiés
- L'adsorption des deux cations est caractérisée par un temps de contact court 25minutes pour le Cérium(III) et 35 minutes pour le Samarium(III).
- Le pH influe fortement le taux d'élimination.
- Pour les deux cations la modélisation de la cinétique d'adsorption obéit au modèle cinétique pseudo second ordre et l'isotherme de Langmuir est l'isotherme le plus adéquat pour décrire l'équilibre d'adsorption avec une quantité maximale adsorbée de.
- Une rétention maximale de 99 % a été obtenue pour le Ce(III) et de 99,8 % pour le Sm(III).
- La caractérisation du biosorbant avant et après adsorption par infrarouge a indiqué que plusieurs groupements fonctionnels présentent des changements de nombre d'onde : $-PO_4$, $-CO_3$ ce qui pourrait indiquer qu'ils sont impliqués dans la rétention du Cérium(III) et de Samarium(III).

Notre biosorbant est doté d'une grande capacité à éliminer les cations étudiés. Grâce à sa préparation facile, sa disponibilité, son faible coût et son respect de l'environnement, il peut être considéré comme un adsorbant potentiel pour les applications industrielles dans la dépollution, la remédiation et le traitement des déchets aqueux.

De plus, même si aucune activation n'a été effectuée, nous avons pu obtenir un taux d'adsorption élevée avec le biosorbant brut, ce qui est un excellent résultat pour les travaux à venir.

Malgré les travaux de recherche publiés sur la biosorption des lanthanides, les publications sont rares dans un contexte industriel. Des études devraient être menées pour examiner la compatibilité des biosorbants utilisés pour la récupération des terres rares à partir d'effluents industriels réels

Pour les recherches futures et afin de mieux comprendre les mécanismes de sorption, il sera intéressant de se concentrer sur l'étude des interactions entre le cation métallique et le biosorbant ainsi que la régénération du biosorbant.

Références bibliographiques

- [1] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press, Boca Raton, Florida, (2005).
- [2] A.K-. Pendas, Trace Elements in Soils and Plants, Fourth edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, (2011).
- [3] M.J. Barry, B.J. Meehan, Chemosphere., 41, 1669-1674 (2000).
- [4] J.P.D. Stephen, E.D. Marc, C.D. Patrick, B. Neil, G.C. Alan, W.M. Cameron, Toxicol. Letters., 168, 186-189 (2007).
- [5] L. Feng, H. Xiao, X. Hea, Z. Li, F. Li, N. Liu ,Y. Zhaoa, Y. Huangc, Z. Zhang, Z. Chai, Toxicol. Lett., 165, 112-120 (2006).
- [6] Shamik Chowdhury, Papita Saha. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Chemical Engineering Journal 164 (2010) 168–177
- [7] I. louiza, L. Chabha Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du tribromure de gadolinium. Mémoire de master. Université A. MIRA – Bejaïa (2016)
- [8] A. Soukeur Valorisation des éléments de terres rares par procédés membranaires (ETR Lourds) THESE DE DOCTORAT, L'UNIVERSITE DE RENNES 1(2022)
- [9] B. Hichem, Applicabilité et efficacité d'une nouvelle voie d'inhibition de la corrosion des aciers à usage général, Thèse de doctorat UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA (en 2018)
- [10] A. Amara, extractions du Samarium (III), Cadmium (II) et Mercure (II). Aspects cinétiques et thermodynamiques. Optimisation des procédés, thèse de doctorat, L'UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN (en 2015)

Références bibliographiques

- [11] B. Ihssane extraction liquide-solide de samarium (III) par la résine chelex 100 Mémoire de master UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEM, (en 2014)
- [12] <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/ce.htm>
- [13] I. Nduwayezu, DÉTERMINATION DE LA SPÉCIATION DU SAMARIUM DANS L'ENVIRONNEMENT, Mémoire du grade du Maitre, Université de Montréal (2016)
- [14] O. Mohammed Imene Saadia, B. Chahinez, Etude structurale de la diatomite de sig et de l'argile rouge d'Adrar traites thermiquement et Application dans l'adsorption de polluant comme le plomb Mémoire de master en chimie. UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM (2022)
- [15] https://nte.mines-albi.fr/STP/C2/fr/co/uc_Introduction.html
- [16] K. Mustapha, B. Cherifa, Dépollution des eaux usées par un biosorbant, Mémoire de Master Université Ahmed Draïa Adrar (en 2019)
- [17] Nicolas Lévy : École Normale Supérieure de Paris - Sorbonne Université - Université Paris-Saclay), responsable chimie de la préparation à l'Agrégation Interne de Physique Chimie, responsable éditorial de Culture Sciences-Chimie de 2008 à 2014.
- [18] A. Benissa : Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2011.
- [19] J. Voyer, J. Dubard, J. Hameury, J-R. Filtz: Etalonnage en transmission spectrale de filtres pour lecteur de micro-plaque Elisa, Division optique. Article, Laboratoire National de Métrologie et d'essais (LNE).
- [20] Rivera-Utrilla, J.; Bautista-Toledo, I.; Ferro-García, M.A.; Moreno-Castilla, C. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. J. Chem. Technol. Biotechnol.2001, 76, 1209–1215.
- [21] Faria, P.C.; Órfão, J.J.; Pereira, M.F. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. Water Res. 2004, 38, 2043–2052.

Références bibliographiques

- [22] Cruz CCV, Da Costa ACA, Henriques CA, Luna AS (2004) Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. *Biomass Bioresour Tech* 91(3):249–257.
- [23] Ho SY, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochem* 34:451–465
- [24]. N. Ahalya, R. D. Kanamadi, T. V. Ramachandra, *Electronic Journal of Biotechnology*, 8, 258(2005).
- [25]. S. R. Bai and E. Abraham, *Bioresearch Technolonogy*, 87, 17 (2003).
- [26]. Zghal, S.; Jedidi, I.; Cretin, M.; Cerneaux, S.; Abdelmouleh, M. Adsorptive Removal of Rhodamine B Dye Using Carbon Graphite/CNT Composites as Adsorbents: Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Study. *Materials* 2023, 16, 1015.
- [27]. A. Saeed and M. Iqbal, *Water Research*, 37,3472 (2003).