



HAL
open science

Étude de l'extraction de La(III), Eu(III), Lu(III) avec des silices MCM-41 imprégnées par Cyanex 272 et [C8mim]⁺[NTf2]⁻

Roba Zein

► **To cite this version:**

Roba Zein. Étude de l'extraction de La(III), Eu(III), Lu(III) avec des silices MCM-41 imprégnées par Cyanex 272 et [C8mim]⁺[NTf2]⁻. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg, 2023. Français. NNT : 2023STRAF011 . tel-04208521

HAL Id: tel-04208521

<https://theses.hal.science/tel-04208521>

Submitted on 15 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (ED222)

IPHC/DSA/CNRS UMR 7178

Laboratoire de Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire

THÈSE présentée par :

Roba ZEIN

soutenue le : **03 Février 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Chimie-Physique

**Étude de l'extraction de La(III), Eu(III), Lu(III)
avec des silices MCM-41 imprégnées par
Cyanex 272 et $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$**

THÈSE dirigée par :

Madame HUBSCHER Véronique Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Monsieur BOU-MAROUN Elias Maître de Conférences HDR, Université de Bourgogne

Monsieur HEBRANT Marc Professeur, Université de Lorraine

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Madame BERTAGNOLLI Caroline Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Madame BOOS Anne Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Monsieur MEUX Eric Professeur, Université de Lorraine

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire – RePSeM de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC, UMR7178).

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, **Véronique HUBSCHER** pour son soutien, sa grande disponibilité et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail de doctorat.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à **Anne BOOS**. Sa haute compétence, ses qualités humaines, sa disponibilité, son grand intérêt pour la recherche et son assistance qu'elle n'a cessé de m'apporter ont été des plus précieux pour moi durant ces trois ans. Je sors grandie de cette expérience et c'est en grande partie grâce à elle.

J'exprime toute ma reconnaissance à **Caroline BERTAGNOLLI** de m'avoir encadrée de très près durant ces trois années. Son savoir-faire, son soutien, ses conseils et ses petits mots qui redonnent la motivation dans les moments plus difficiles ont été bien appréciés.

Je souhaite remercier les membres du jury : **Elias BOU-MAROUN** de l'Université de Bourgogne, **Marc HEBRANT** et **Eric MEUX** de l'Université de Lorraine pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit ainsi que mon travail de recherche.

Mes remerciements vont également aux personnes qui m'ont aidée tout au long de ce parcours et particulièrement **Pascale RONOT**, **Islah EL MASOUDI** de la plateforme d'analyses des composés inorganiques et les personnes de l'IPCMS et de l'ICS.

Un grand merci à toute l'équipe RePSeM dans laquelle j'ai pris place et surtout à **Barbara ERNST** de m'avoir donné cette opportunité d'être dans cette équipe.

À **Cléopée GOURMAND** avec qui j'ai passé le plus de temps, cette thèse ne serait pas la même sans elle ! J'ai réellement apprécié passer tous ces moments en sa compagnie au laboratoire, au bureau et au « miam-miam ». Je serai toujours reconnaissante pour sa contribution à ma progression scientifique, à mon propre travail de thèse et pour ses précieux conseils.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement les personnes du laboratoire pour les moments inoubliables passés ensemble surtout **Sylvie SCHUH**, **Jérémy BRANDEL**, **Christine DUMAS** mais aussi aux doctorants **Corentin PLAIT**, **Paul-Loup PASQUET** et **Simon PELLETIER**.

Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude et reconnaissance envers tous les amis libanais à Strasbourg et à Paris avec qui j'ai partagé de grands moments. Ils m'ont beaucoup soutenue et motivée durant ce parcours surtout dans les moments de stress et de fatigue.

Un énorme merci à mon 3^{ème} frère **Abdel-Wahab** et mon cousin **Adel** qui m'ont les plus soutenue pendant ces trois années et qui m'ont encouragée pendant les moments difficiles.

Rien de tout cela ne serait arrivé si je n'avais pas eu le soutien de mes proches et en particulier ceux de mes parents et mes deux frères : **Hani** et **Mohamad**. Merci pour votre présence, votre écoute et vos encouragements incessants qui m'ont permis d'être ce que je suis aujourd'hui. Aucun mot n'est assez fort pour vous dire : Merci de tout cœur !

À ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail au cours de ces trois années et m'ont transmis leur savoir, leurs encouragements et leur bienveillance, je tiens à exprimer ma gratitude.

Roba

Liste de présentations

Communications orales à des conférences :

1. **2021** : Roba Zein, Véronique Hubscher-Bruder, Caroline Bertagnolli, Jérémy Brandel, Anne Boos
« Étude de l'extraction de La(III), Eu(III) et Lu(III) avec des MCM-41 imprégnées par Cyanex 272 et $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ »
10^{èmes} journées de l'Adsorption : **Thématique** « Adsorption et métaux : dépollution et valorisation »
2. **2022** : Roba Zein, Véronique Hubscher-Bruder, Caroline Bertagnolli, Anne Boos
« Étude de l'extraction de La(III), Eu(III) et Lu(III) avec des MCM-41 imprégnées par Cyanex 272 et $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ »
Conférence internationale des Matériaux : **Thématique** « Matériaux et environnement, les défis pour les transitions »

Liste des abréviations

Abréviation	En français	En anglais
ALG	Alginate	
ATG	Analyse thermogravimétrique	
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
Bif-IL	Liquides ioniques di-fonctionnalisés	<i>Bi-functional ionic liquid</i>
BJH	Barett-Joyner-Halenda	
BLM	Membrane liquide en solution	<i>Bulk liquid membrane</i>
C272	Cyanex 272	
CA	Alginate de calcium	-
CBDAC	Chlorure de cétylbenzyltriméthylammonium	-
CRMs	Matières premières critiques	<i>Critical raw materials</i>
CTAB	Bromure de cétyltriméthylammonium	-
CTMA-OH	Hydroxyde de cétyltriméthylammonium	-
D_{BJH}	Distribution de la taille des pores	
DEEEs	Déchets d'équipements électriques et électroniques	<i>E-waste</i>
DRX	Diffraction des rayons X	
DSPE	Extraction dispersive en phase solide	-
DTG	Dérivées des courbes de perte de masse	

DTPA	Acide diéthylènetriaminepentaacétique	-
EDC	Perturbateurs endocriniens	-
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique	
EDX	Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie	
Fe@GA	Billes d'alginate d'oxyde de graphène incorporées dans des NP Fe ⁰ n	-
Fe⁰ NP	Nanoparticules de Fe à valence zéro	-
FS ou β	Facteur de séparation	-
GO	Oxyde de graphène	-
HL	Extractant acide	
HREEs	Terres rares lourdes	<i>Heavy rare earth elements</i>
HSAB	Principe acide-base de Pearson	<i>Hard and soft acids and bases</i>
ICP-AES	Spectroscopie d'émission à plasma à couplage inductif	
IILs	Liquides ioniques imprégnés	<i>Imprinted ionic liquids</i>
IR-TF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	
KIT-6	Type de silice mésoporeuse	-
LCT	-	<i>Liquid Crystal Templating</i>
LIs	Liquides ioniques	
LM	Membrane liquide	<i>Liquid membrane</i>

Ln	Lanthanides	
LREEs	Terres rares légères	<i>Light rare earth elements</i>
M41S ou MCM	-	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MCM-41, MCM-48, MCM-50	Différents types de la famille M41S	-
MEB	Microscopie électronique à balayage	
MET	Microscopie électronique en transmission	
MOF-2, HKUST-1, MOF-177, MIL-101, NU-110	Différents types des MOFs	-
MOFs	Réseaux organométalliques	<i>Metal-Organic Framework</i>
MREEs	Terres rares intermédiaires	<i>Middle rare earth elements</i>
NPs	Nanoparticules	-
NTC	Nanotubes de carbone	-
NTC-CA	Composites nanotubes de carbone-alginate de calcium	-
OPD	Ossification pulmonaire dendriforme	-
pH_{eq}	pH à l'équilibre	-
pH_{eq(1/2)}	pH à l'équilibre à 50% d'extraction	
pH_{ini}	pH initial	-
ppm	Partie par million	-
PS-DVB	Polystyrène-divinylbenzène macroporeux	-

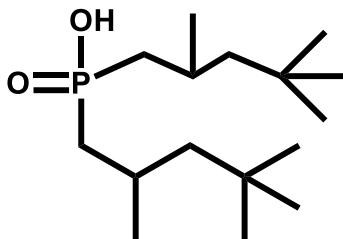
RePSeM	Équipe reconnaissance et procédés de séparation moléculaire	-
RTILs	Liquide ionique à température ambiante	<i>Room temperature ionic liquids</i>
SA	Alginate de sodium	-
SBA-1, SBA-11, SBA-12, SBA-14, SBA-15, SBA-16 SBA-n	Différents types de la famille SBA-n	-
	-	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
SILs	Liquides ioniques supportés	<i>Supported ionic liquids</i>
SLM	Membrane liquide supportée	<i>Supported liquid membrane</i>
SMO	Silices mésoporeuses ordonnées	-
STP	Conditions normales de température et de pression	
T_c	Température de cristallisation	-
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle	-
T_g	Température de transition vitreuse	-
T_m	Température de fusion	-
TMOS	Orthosilicate de tétraméthyle	-
T_{onset}	Température de début de décomposition d'un produit chimique	-
TRs ou REEs	Éléments des terres rares	<i>Rare earth elements</i>
TSILs	Liquides ioniques fonctionnalisés	<i>Task specific ionic liquids</i>
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée	-
Unité G	Résidus d'acide α -L-guluronique	-

Unité M	Résidus d'acide β -D-mannuronique -
ZIF-8	Zéolite
ZTM	Zone de transfert de masse
%Ext	Pourcentage d'extraction

Liste des extractants cités dans ce manuscrit

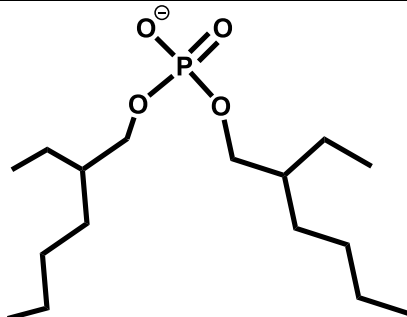
Abréviation	Structure	Nomenclature
HDEHP ou DEHPA ou D2EHPA		Acide bis(2-ethylhexyl)phosphorique
DEHDGA		Acide bis(2-ethylhexyl)diglycolamide
DODGAA		Acide N,N-dioctyl diglycolamide
Htta		Thényltrifluoroacétone
CMPO		N,N-Diisobutyl-2-[octyl(phényl)phosphoryl]acétamide
TODGA		N,N,N-tetraoctyl diglycolamide

Cyanex 272



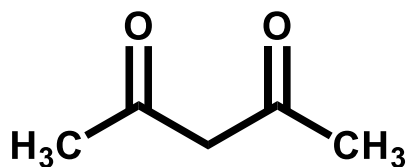
Acide bis 2,2,4 triméthylpentyl
phosphinique

DEHPA
déprotoné



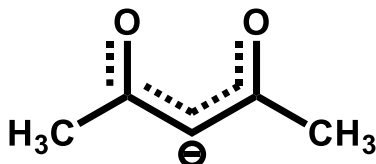
Forme déprotonée de DEHPA

Hfac



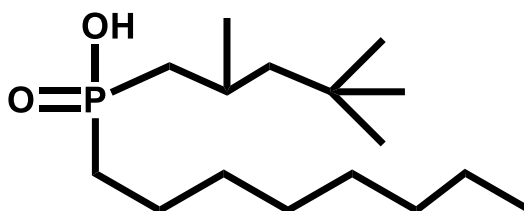
Hexafluoroacétylacétonate

Hfac
déprotoné



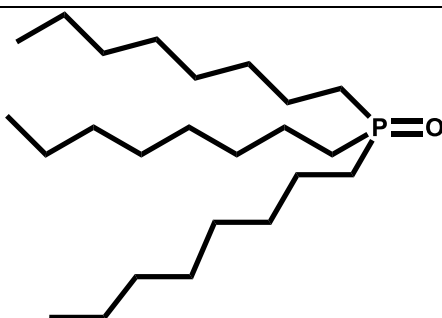
Forme Hfac déprotoné

Cyanex 925



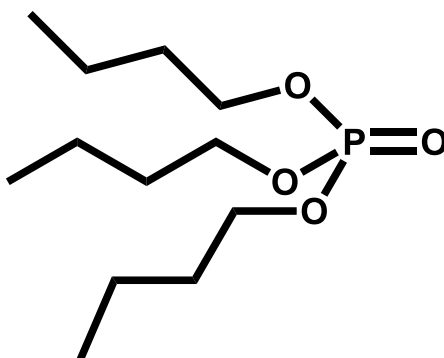
bis(2,4,4-triméthylpentyl)
octylphosphine

TOPO ou
Cyanex 923



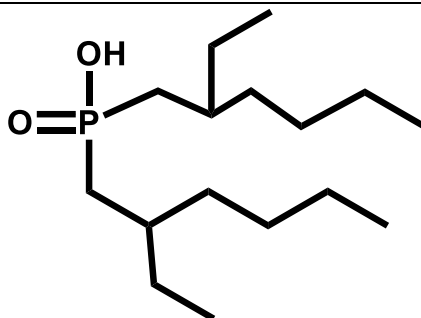
Oxyde de trioctylphosphine

TBP



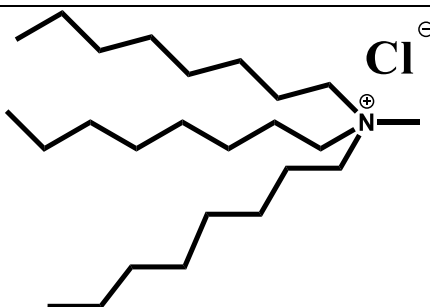
Phosphate de tributyle

P227



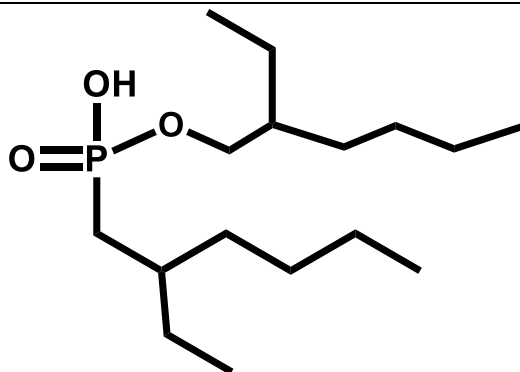
Acide di(2-éthylhexyl)phosphinique

Aliquat 336



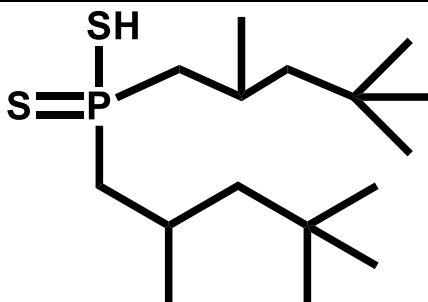
Chlorure de
trioctylméthylammonium

HEHEHP



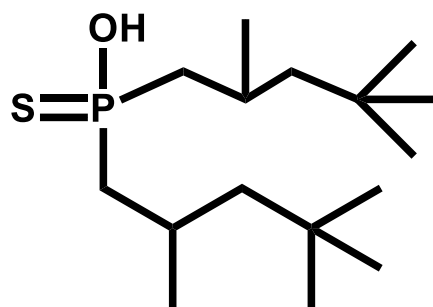
Acide mono-2-ethylhexyl (2-
ethylhexyl) phosphonique

Cyanex 301



Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)
dithiophosphinique

Cyanex 302



Acide bis(2,4,4-trimethylpentyl)
monothiophosphinique

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Données bibliographiques	2
1.1. Les terres rares (TRs)	4
1.1.1. Présentation des TRs et leurs applications	4
1.1.2. Sources de TRs.....	5
1.1.2.1. Ressources primaires.....	5
1.1.2.2. Ressources secondaires.....	6
• Déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs)	6
• Résidus miniers.....	7
• Boues rouges	7
• Phosphogypse	7
• Aimants permanents (NdFeB)	7
• Batteries (NiMH).....	8
1.1.3. Importance économique.....	9
1.1.4. Impact environnemental et effets de l'exposition aux TRs sur la santé	9
1.1.5. Recyclage des sources secondaires.....	10
1.2. Les différentes techniques d'extraction et de séparation des TRs.....	11
1.2.1. Précipitation chimique	12
1.2.2. Extraction en phase solide par échange d'ions.....	12
1.2.3. Extraction par solvant	12
1.2.3.1. Quelques familles d'extractants des TRs.....	13
• Les acides carboxyliques	13
• Les extractants organophosphorés.....	14
• Les amines	14
1.2.3.2. Les liquides ioniques (LIs)	15
Systèmes d'extraction utilisant des LIs non fonctionnalisés pour la récupération des TRs	17
a. Mécanisme d'échange avec le composant cationique du LI.....	17
b. Mécanisme d'échange avec le composant anionique du LI	19

c.	Mécanisme où le LI n'intervient pas	19
d.	Mécanismes mixtes	21
	Systèmes d'extraction utilisant des LIs fonctionnalisés pour la récupération des TRs	25
1.2.4.	Séparation membranaire	29
1.2.5.	Adsorption	29
1.2.5.1.	Les différents types d'adsorbants des TRs	29
1.2.5.1.1.	Les zéolites.....	30
1.2.5.1.2.	Les réseaux organométalliques (MOFs)	31
1.2.5.1.3.	Les matériaux à base de carbone	31
1.2.5.1.4.	Les adsorbants polymériques.....	32
1.2.5.1.5.	Les silices mésoporeuses ordonnées (SMO)	32
1.2.5.2.	Mécanismes d'interaction adsorbat-adsorbant	33
1.2.5.2.1.	Adsorption physique	33
1.2.5.2.2.	Adsorption chimique	33
1.2.5.3.	Les facteurs affectant le processus d'adsorption.....	33
1.3.	Les silices mésoporeuses ordonnées (SMO).....	34
1.3.1.	Chimie des SMO	35
1.3.2.	Mécanisme de synthèse des M41S.....	36
1.3.3.	Interactions entre le tensioactif et la phase inorganique	37
1.3.4.	Propriétés de surface et fonctionnalisation des SMO	41
1.3.4.1.	Les différents modes de fonctionnalisation	41
1.3.4.1.1.	Méthodologies « In situ».....	42
1.3.4.1.2.	Méthodologie « post-synthèse »	44
	Greffage.....	44
	Échange d'ions.....	45
	Imprégnation.....	46
1.3.4.2.	Les différents composés par lesquels les SMO peuvent être fonctionnalisés	49
	Ligands phosphorés.....	49
	Ligands azotés	49
	Confinement des LIs dans des matériaux poreux	52

1.3.5.	Applications des SMO.....	54
1.3.5.1.	La catalyse.....	54
1.3.5.2.	Le stockage d'énergie par voie électrochimique.....	54
1.3.5.3.	L'extraction en phase solide pour l'analyse	54
1.3.5.4.	L'adsorption	54
1.1.	Application des SMO pour l'extraction des TRs	55
1.4.	Mise en forme de l'adsorbant.....	56
1.4.1.	Présentation de l'alginate	57
1.4.2.	Gélification de l'alginate.....	57
1.4.2.1.	Ions qui induisent la gélification de l'alginate	58
	• Ion monovalent	58
	• Ions divalents.....	58
	• Ions trivalents.....	59
1.4.3.	Composites d'alginate pour des applications environnementales.....	59
1.5.	Résumé du chapitre I	61
1.6.	Références du chapitre I.....	62
Chapitre II : Matériels et méthodes.....		90
2.1.	Réactifs	92
2.2.	Synthèse des matériaux : silices mésoporeuses et billes d'alginate.....	93
2.2.1.	Synthèse de la silice mésoporeuse MCM-41	93
2.2.2.	Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse par un liquide ionique et/ou un ligand Erreur ! Signet non défini.	
2.2.3.	Synthèse des billes de silice imprégnées - biopolymère alginate Erreur ! Signet non défini.	
2.3.	Caractérisation des matériaux synthétisés.....	Erreur ! Signet non défini.
2.3.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	Erreur ! Signet non défini.
2.3.2.	Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K ..	Erreur ! Signet non défini.
2.3.3.	Microscopies	Erreur ! Signet non défini.
2.3.3.1.	Microscopie électronique en transmission (MET)....	Erreur ! Signet non défini.
2.3.3.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	Erreur ! Signet non défini.
2.3.4.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	Erreur ! Signet non défini.

2.3.5.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	Erreur ! Signet non défini.
2.4.	Étude de l'adsorption des ions lanthanides	Erreur ! Signet non défini.
2.4.1.	Analyse des teneurs en ions métalliques par spectroscopie d'émission à plasma à couplage inductif (ICP-AES)	Erreur ! Signet non défini.
2.4.2.	Étude de l'adsorption des ions lanthanides en mode « batch »	Erreur ! Signet non défini.
2.4.2.1.	Étude de l'adsorption sur les silices mésoporeuses	Erreur ! Signet non défini.
2.4.2.2.	Étude de l'adsorption sur les billes composées de silice imprégnée et du biopolymère d'alginate	Erreur ! Signet non défini.
2.4.3.	Étude de l'adsorption des ions lanthanides en mode dynamique	Erreur ! Signet non défini.
2.5.	Références du chapitre II	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre III : Caractérisations et étude de l'adsorption des ions lanthanides par les matériaux		106
3.1.	Caractérisation des silices mésoporeuses nues et imprégnées	108
3.1.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	108
3.1.2.	Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K	Erreur ! Signet non défini.
3.1.3.	Microscopie électronique	Erreur ! Signet non défini.
3.1.3.1.	Microscopie électronique à transmission (MET)	Erreur ! Signet non défini.
3.1.3.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	Erreur ! Signet non défini.
3.1.3.3.	Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	Erreur ! Signet non défini.
3.1.4.	Analyse thermogravimétrie (ATG)	Erreur ! Signet non défini.
3.1.5.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	Erreur ! Signet non défini.
3.2.	Étude des propriétés d'extraction de l'euporium Eu(III) par les silices imprégnées	Erreur ! Signet non défini.
3.2.1.	Influence du pH d'équilibre (pH_{eq}) sur l'extraction de Eu(III)	Erreur ! Signet non défini.
3.2.1.1.	Extraction par la MCM sans ligand C272	Erreur ! Signet non défini.
3.2.1.2.	Extraction par les solides contenant 0,4 mmol.g ⁻¹ en C272	Erreur ! Signet non défini.

3.2.1.3. Extraction par les matériaux contenant 0,6 mmol g⁻¹ de C272 **Erreur ! Signet non défini.**

3.2.1.4. Mécanismes d'extraction **Erreur ! Signet non défini.**

3.2.2. Effet du temps de contact sur l'extraction de Eu(III) **Erreur ! Signet non défini.**

3.2.3. Effet de la concentration à l'équilibre (C_{eq}) sur l'extraction de Eu(III) **Erreur ! Signet non défini.**

3.2.4. Sélectivité de l'extraction des ions Eu(III) en présence des ions métalliques divalents et trivalents **Erreur ! Signet non défini.**

3.3. Étude des propriétés d'extraction du lanthane La(III) et du lutécium Lu(III) par les silices imprégnées Erreur ! Signet non défini.

3.2.5. Effet de l'imprégnation sur le pH d'extraction des ions lanthanides **Erreur ! Signet non défini.**

3.2.5.1. Extraction par les matériaux contenant 0,4 mmol g⁻¹ de C272 **Erreur ! Signet non défini.**

3.2.5.2. Extraction par les matériaux contenant 0,6 mmol g⁻¹ de C272 **Erreur ! Signet non défini.**

3.2.6. Effet de l'imprégnation sur la cinétique d'extraction des ions lanthanides **Erreur ! Signet non défini.**

3.2.7. Effet de l'imprégnation sur la capacité d'extraction des lanthanides **Erreur ! Signet non défini.**

3.3. Conclusions du chapitre III Erreur ! Signet non défini.

3.4. Références du chapitre III Erreur ! Signet non défini.

Chapitre IV : Mise en forme de l'adsorbant et étude de l'adsorption des ions lanthanides 164

4.1. Élaboration des billes d'alginate et hybrides alginate/silice.. Erreur ! Signet non défini.

4.2. Étude de l'adsorption et de la désorption des ions lanthanides par les billes à base d'alginate en mode « batch » Erreur ! Signet non défini.

4.2.1 Influence du milieu de gélification des billes et du milieu d'adsorption des ions **Erreur ! Signet non défini.**

4.2.2 Influence du pH_{ini} sur l'adsorption des ions **Erreur ! Signet non défini.**

4.2.3 Recherche d'un éluant pour la désorption des ions lanthanides **Erreur ! Signet non défini.**

4.3. Utilisation des billes hybrides alginate/silice pour l'adsorption des ions lanthanides en mode dynamique : premier test de faisabilité Erreur ! Signet non défini.

4.4. Conclusions du chapitre IV	Erreur ! Signet non défini.
4.5. Références du chapitre IV	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion générale et perspectives	185
Annexe A - Chapitre II	a
Annexe B - Chapitre III	c
Annexe C - Chapitre IV	f

Liste des figures

Figure 1.1. Les éléments des terres rares (TRs) (éléments encadrés en rouge) dans le tableau périodique.....	4
Figure 1.2. Les principaux domaines d'applications des TRs [5].....	5
Figure 1.3. La distribution mondiale des gisements des TRs [8].....	6
Figure 1.4. Schéma illustrant la classification des éléments traces en 4 groupes en se basant sur leurs fonctions dans l'environnement [36].	10
Figure 1.5. Schéma illustrant le cycle des métaux critiques selon [40] et les applications potentielles.	11
Figure 1.6. Structures des cations et des anions des LIs couramment utilisés avec pour certains leur abréviation.	15
Figure 1.7. Schéma illustrant le mécanisme d'échange cationique dans un système diphasique phase aqueuse-LI illustré par un extractant dans un LI de type imidazolium (la partie bleue et jaune représentent respectivement la phase aqueuse et la phase LI).	18
Figure 1.8. Schéma illustrant le mécanisme d'échange anionique dans un système diphasique phase aqueuse-LI illustré par un extractant dans un LI de type imidazolium (la partie bleue et jaune représentent respectivement la phase aqueuse et la phase LI).	19
Figure 1.9. Schéma illustrant le mécanisme d'échange neutre dans un système diphasique phase aqueuse-LI illustré par un extractant dans un LI de type imidazolium (la partie bleue et jaune représentent respectivement la phase aqueuse et la phase LI).	20
Figure 1.10. Schéma illustrant la structure cristalline des zéolithes et la structure tridimensionnelle 3D montrant les cages et les canaux.	30
Figure 1.11. Représentation schématique de la structure hexagonale de la MCM-41 (gauche), structure cubique de la MCM-48 (milieu) et lamellaire de la MCM-50 (droite)...	34
Figure 1.12. Évolution du nombre de publications concernant les matériaux MCM-41 et SBA selon « Science direct » de 1999 à 2022.	35
Figure 1.13. Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux (ici MCM-41) avec les deux voies proposées.	37
Figure 1.14. Les différents types de groupes silanols sur la surface des méso-particules des SMO.....	41
Figure 1.15. Schéma illustrant différentes méthodes de fonctionnalisations (in situ en vert ou post-synthèse en bleu) des silices mésoporeuses.	42
Figure 1.16. Schéma illustrant la méthode de fonctionnalisation par co-condensation.....	43
Figure 1.17. Schéma illustrant la méthode de fonctionnalisation par greffage (réaction d'un trialkoxyorganosilane avec les groupes des silanols à la surface du matériau mésoporeux).	45
Figure 1.18. Schéma illustrant la méthode de fonctionnalisation par échange d'ions. Un exemple d'échange d'ions entre des tensioactifs chargés positivement et un cation métallique.....	45

Figure 1.19. Schéma illustrant la méthode de fonctionnalisation par imprégnation.....	46
Figure 1.20. La structure de l'alginate montrant le bloc M (acide mannuronique) et le bloc G (acide guluronique).	57
Figure 1.21. Modèle de boîte à œufs [288].	58

Figure 2.1. Schéma illustrant le protocole de synthèse de la MCM-41. Erreur ! Signet non défini.

Figure 2.2. Schéma illustrant le protocole de fonctionnalisation de la silice MCM-41 par imprégnation. Erreur ! Signet non défini.

Figure 2.3. Montage pour la préparation des billes hybrides de silice imprégnée-alginate. Erreur ! Signet non défini.

Figure 2.4. Schéma illustrant la diffraction des rayons sur deux plans réticulaires. Erreur ! Signet non défini.

Figure 2.5. Photo du dispositif utilisé en mode dynamique. Erreur ! Signet non défini.

Figure 2.6. Courbe de percée et principe de saturation d'une colonne à lit fixe d'adsorbant. (C_0 est la concentration initiale en ion métallique, C_u la concentration utile, C_{50} la concentration pour laquelle $C/C_0=0,5$ et C_t la concentration en sortie au point de saturation), adaptée de Treybal (1981) [11]. Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.1. Diffractogrammes DRX de la silice mésoporeuse calcinée non fonctionnalisée MCM-41C (noir) et des silices imprégnées : MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.2. Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K de la silice mésoporeuse calcinée non fonctionnalisée MCM-41-C (noir) et des silices imprégnées : MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Les traits pleins et les cercles vides correspondent respectivement à la partie adsorption et désorption. Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.3. Distribution des diamètres des pores de la silice mésoporeuse calcinée non fonctionnalisée MCM-41C (noir) et des silices imprégnées : MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.4. Clichés de MET de (A) MCM-41C et (B) MCM-C272(0,6). Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.5. Cliché MEB de la MCM-41C. Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.6. Spectre EDX pour MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.7. Thermogrammes de MCM-41C, C272 seul et la silice imprégnée : MCM-C272(0,6) théorique et expérimentale. Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.8. Thermogrammes de MCM-41C, LI seul et la silice imprégnée : MCM-LI(0,4) théorique et expérimentale. Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.9. Thermogrammes de MCM-41C, C272 seul, LI seul et la silice imprégnée : MCM-C272(0,4)-LI(0,4) théorique et expérimentale.Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.10. Thermogrammes de MCM-41C (noir), C272 seul, LI seul et la silice imprégnée : MCM-C272(0,6)-LI(0,6) théorique et expérimentale.Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.11. Spectres IR-TF de MCM-41C (noir) et des silices imprégnées : MCM-C272(0,6) (rouge) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (vert).Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.12. Effet du pH d'équilibre (pH_{eq}) sur le pourcentage d'extraction de Eu(III) par MCM-41C et MCM-LI(0,4). Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.13. Effet du pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction de Eu(III) par MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6). Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.14. Effet du pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction de Eu(III) par MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.15. Effet du pH_{eq} sur le coefficient de distribution de Eu(III) par MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.16. Effet du temps de contact sur : (A) : concentration à l'équilibre normalisée de Eu(III) et (B) capacité d'adsorption de MCM-C272(0,4) ($pH_{eq}=2,3$), MCM-C272(0,6) ($pH_{eq}=2,2$), MCM-C272(0,4)-LI(0,4) ($pH_{eq}=2,6$), MCM-C272(0,6)-LI(0,6) ($pH_{eq}=2,3$). Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0=500\pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.17. Effet de la concentration à l'équilibre (C_{eq}) sur la capacité d'adsorption des ions Eu(III) par MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Conditions expérimentales : Gamme de concentrations initiales : 100 à 2000 mg.L^{-1} , $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, les valeurs de pH dans ces études sont ajustées après contact solution-adsorbant, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.18. Pourcentages d'extraction de Eu(III) en solution mono-élémentaire, de Eu(III) et Fe(III) en solution bi-élémentaire par MCM-41C, MCM-C272(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,4). Conditions expérimentales : $[M(III)]_0=0,33 \text{ mmol.L}^{-1}$ chacun, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, $pH_{ini}=1,8$, $pH_{eq}=1,9\pm 0,1$, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.19. Pourcentages d'extraction de Eu(III), Zn(II), Co(II) et Ni(II) en solution multiélémentaire par MCM-41C, MCM-C272(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,4). Conditions

expérimentales : $[M^{n+}]_0=0,33 \text{ mmol.L}^{-1}$ chacun, $[\text{Co(II)}]_0=0,65 \text{ mmol.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, $\text{pH}_{\text{ini}}=3,1$, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$. Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.20. Schéma montrant les différentes zones d'extraction des ions Eu(III), Fe(III), Zn(II), Co(II) et Ni(II) par MCM-C272(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,4). Erreur ! Signet non défini.

Figure 3. 21. Effet du pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction de La(III), Eu(III) et Lu(III) par MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,6). Conditions expérimentales : $[\text{Ln(III)}]_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298\text{K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$ $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} =50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

.....Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.22. Structure chimique de Cyphos IL 104.Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.23. Effet du pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction de La(III), Eu(III) et Lu(III) par MCM-C272(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Conditions expérimentales : $[\text{Ln(III)}]_0 =50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298\text{K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.24. Structure du TOPO.Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.25. Effet du temps de contact sur la concentration normalisée de Ln(III) par MCM-C272(0,4) ($\text{pH}_{\text{eq}}=2,5$ pour La(III), $\text{pH}_{\text{eq}}=2,3$ pour Eu(III), $\text{pH}_{\text{eq}}=2,3$ pour Lu(III)) par MCM-C272(0,4)-LI(0,4) ($\text{pH}_{\text{eq}}=2,9$ pour La(III), $\text{pH}_{\text{eq}}=2,6$ pour Eu(III), $\text{pH}_{\text{eq}}=2,6$ pour Lu(III)) par MCM-C272(0,6) ($\text{pH}_{\text{eq}}=2,5$ pour La(III), $\text{pH}_{\text{eq}}=2,2$ pour Eu(III), $\text{pH}_{\text{eq}}=2,1$ pour Lu(III)) par MCM-C272(0,6)-LI(0,6) ($\text{pH}_{\text{eq}}=2,3$ pour La(III), $\text{pH}_{\text{eq}}=2,3$ pour Eu(III), $\text{pH}_{\text{eq}}=2,4$ pour Lu(III)). Conditions expérimentales : $[\text{Ln(III)}]_0=500\pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298\text{K}$, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$ $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

.....Erreur ! Signet non défini.

Figure 3.26. Effet de l'imprégnation sur la capacité d'adsorption des Ln(III) par MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Conditions expérimentales : Gamme de concentrations initiales : 100 à 2000 mg.L^{-1} , $T=298\text{K}$, temps de contact : 5 h, , milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, $V/m=50 \text{ mL.g}^{-1}$, les valeurs de pH dans ces études sont ajustés après contact solution-adsorbant, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).Erreur ! Signet non défini.

Figure 4.1. Capacités d'adsorption d'un mélange équimolaire La(III), Eu(III) et Lu(III) par les différentes billes d'alginate avec ou sans silice imprégnée et comparaison avec MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Conditions expérimentales : $[\text{Ln(III)}]_{0\text{total}}=3 \text{ mM}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 3 h, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$Erreur ! Signet non défini.

Figure 4.2. Schéma représentant les échanges ioniques possibles entre les acides carboxyliques de l'alginate et les ions présents en solution.Erreur ! Signet non défini.

Figure 4.3. Capacités d'adsorption d'un mélange équimolaire La(III), Eu(III) et Lu(III) par ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_{-Ca} en fonction du pH initial. Conditions expérimentales

: $[\text{Ln(III)}]_{0 \text{ total}}=3 \text{ mM}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 24 h, milieu : $\text{Ca(NO}_3)_2 \text{ 1 M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$ Erreur ! Signet non défini.

Figure 4.4. Capacités d'adsorption d'un mélange équimolaire La(III), Eu(III) et Lu(III) par ALG@MCM-B (1:3)_Ca. Conditions expérimentales : $[\text{Ln(III)}]_{0 \text{ total}}=3 \text{ mM}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 24 h, $\text{pH}_{\text{ini}}=1,5$, milieu : $\text{Ca(NO}_3)_2 \text{ 1 M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$. Erreur ! Signet non défini.

Figure 4.5. Moyenne des pourcentage d'adsorption de La(III), Eu(III) et Lu(III) dans un mélange équimolaire par des billes hybrides d'alginate-silice ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca. Conditions expérimentales : $[\text{Ln(III)}]_{0 \text{ total}}=3 \text{ mM}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 24 h, $\text{pH}_{\text{ini}}=2$, milieu : $\text{Ca(NO}_3)_2 \text{ 1 M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$ Erreur ! Signet non défini.

Figure 4.6. Pourcentage de désorption de La(III), Eu(III) et Lu(III) dans un mélange équimolaire par des billes hybrides d'alginate-silice ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca par différents éluants. Conditions expérimentales : $\text{La(III)}_{\text{adsorbé}}=0,2 \text{ mM}$, $\text{Eu(III)}_{\text{adsorbé}}=0,9 \text{ mM}$, $\text{Lu(III)}_{\text{adsorbé}}=0,8 \text{ mM}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 24 h, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$ Erreur ! Signet non défini.

Figure 4.7. Photographie des billes humides et lyophilisées à gauche et image MEB d'une coupe transversale d'ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3) lyophilisée à droite. Erreur ! Signet non défini.

Figure 4.8. Courbes de percée de l'adsorption d'un mélange équimolaire La(III), Eu(III) et Lu(III) par ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca. Conditions expérimentales : $[\text{Ln(III)}]_{0 \text{ total}}=1 \text{ mM}$, $T=298 \text{ K}$, $H_{\text{colonne}}=8,3 \text{ cm}$, $d_{\text{interne}}=2,6 \text{ cm}$, $Q=0,47 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{ini}}=3,0$, milieu : $\text{Ca(NO}_3)_2 \text{ 1 M}$, $m_{\text{solide sec}}=2,6 \text{ g}$ Erreur ! Signet non défini.

Figure 1. Distribution des espèces La(III), Eu(III) et Lu(III) en fonction du pH. Conditions : $[\text{Ln(III)}]_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,30 \text{ mmol.L}^{-1}$), $T = 298 \text{ K}$, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ 0,1 M}$ b

Figure 2. Thermogrammes de LI avec $T_{\text{onset}}=340^\circ\text{C}$ d

Figure 3. Spectres IR-TF de de la silice mésoporeuse calcinée non fonctionnalisée : MCM-41-C et les silices imprégnées : MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6) d

Figure 4. Pourcentages d'extraction de Zn(II) en solution mono-élémentaire par MCM-41C, MCM-C272(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,4). Conditions expérimentales : $[\text{Zn(II)}]_0=0,33 \text{ mmol.L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, temps de contact = 2 h, $\text{pH}_{\text{ini}}=1,8$, $\text{pH}_{\text{eq}}=1,9\pm 0,1$ milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ 0,1 M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$ e

Figure 5. Étude de la cinétique de l'extraction de Eu(III) en utilisant différentes quantités de silice dans le matériau hybride. Conditions expérimentales : $[\text{Eu(III)}]_{0 \text{ total}} = 2,5 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_{\text{ini}}=4,2$, milieu : $\text{Ca(NO}_3)_2 \text{ 1 M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$ f

Figure 6. Effet de pH_{eq} sur l'extraction des lanthanides ALG@MCM-CI272(0,46) (1:3). Conditions expérimentales : $[\text{Ln(III)}]_{0 \text{ total}} = 0,3 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $\text{Ca(NO}_3)_2 \text{ 1 M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$ g

Figure 7. Image MEB des billes d'alginate seule ALG. g

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Concentrations (en ppm) des TRs présentes dans différentes ressources secondaires.	8
Tableau 1.2. Extractants couramment utilisées pour l'extraction par solvant des TRs.	13
Tableau 1.3. Les principales propriétés physico-chimiques des LIs [62].	16
Tableau 1.4. Exemples d'extractants dans des milieux LIs pour l'extraction des TRs.	22
Tableau 1.5. Comparaison de mécanismes d'extraction de TRs par des extractants dans des solvants organiques classiques et dans des LIs.	26
Tableau 1.6. Exemples des TSILs où l'anion fait office d'extractant pour l'extraction des TRs.	27
Tableau 1.7. Exemples des différents types des interactions entre les tensioactifs (S) et les phases inorganiques (I) dans les matériaux mésoporeux.	39
Tableau 1.8. Avantages et inconvénients des différentes méthodologies de fonctionnalisation.	48
Tableau 1.9. Exemple des SMO fonctionnalisées pour l'extraction des TRs.	51
Tableau 1.10. Exemples de l'effet du confinement des LIs sur les propriétés physico-chimiques dans différents matériaux.	53
Tableau 2.1. Principaux réactifs utilisés et leurs caractéristiques.	92
Tableau 2.2. Matériaux synthétisés avec les quantités théoriques correspondantes de C272 et LI imprégnés.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3.1. Propriétés structurales et texturales des MCM-41C et des silices imprégnées.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3.2. Pourcentages de la composition massique en éléments (% massique) de MCM-C272(0,6)-LI(0,6) obtenus par des mesures EDX (1 mesure pour chacune des 3 régions).	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3.3. Comparaison de la capacité d'adsorption des ions Eu(III) entre différents systèmes d'adsorbants rapportés dans la littérature.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3.4. Ratios S/M calculés pour les différents matériaux.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3.5. $pH_{eq(1/2)}$ pour les 3 ions des lanthanides La(III), Eu(III) et Lu(III) avec MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,6).	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3.6. Facteurs de séparation (β) de deux ions des lanthanides pour les solides MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,6).	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3.7. $pH_{eq(1/2)}$ pour les 3 ions des lanthanides La(III), Eu(III) et Lu(III) avec MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,6)-LI(0,6).	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3.8. Facteurs de séparation (β) de deux ions des lanthanides pour les solides MCM-C272(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6).	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3.9. Facteurs de séparation des ions lanthanides obtenus par différents systèmes rapportés dans la littérature.	Erreur ! Signet non défini.

Tableau 3.10. Pourcentages d'extraction mesurés après 10 minutes et 300 minutes de contact. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_0 = 500 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298\text{K}$, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$Erreur ! Signet non défini.

Tableau 3.11. Pourcentages de lixiviation de LI dans la phase aqueuse mesurés par détection du soufre après 10 minutes et 300 minutes de contact. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_0 = 500 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298\text{K}$, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$.Erreur ! Signet non défini.

Tableau 3.12. Comparaison de la capacité d'adsorption des ions La(III) et Lu(III) entre différents systèmes d'adsorbants rapportés dans la littérature.Erreur ! Signet non défini.

Tableau 3.13. Tableau récapitulatif des propriétés d'adsorption de La(III) , Eu(III) et Lu(III) par les matériaux étudiés.Erreur ! Signet non défini.

Tableau 4. 1. Billes élaborées dans ce travail : nom, image, caractéristiques et remarque sur la mise en forme.Erreur ! Signet non défini.

Tableau 4.2. Paramètres des courbes de percée de l'adsorption des lanthanides par les billes $\text{ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_{Ca}$Erreur ! Signet non défini.

Tableau 1. Structure et propriétés physico-chimiques de C272..... a

Tableau 2. Structure et propriétés physico-chimiques du LI à base d'imidazolium $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^- [131]$ a

Tableau 3. Pourcentages massiques des différents constituants de chaque matériau synthétisé..... C

Introduction générale

Les terres rares (TRs) sont des éléments largement utilisés dans diverses technologies comme les aimants permanents, les batteries rechargeables, les dispositifs électroniques, les catalyseurs du fait de leurs propriétés physico-chimiques, magnétiques et luminescentes particulières et uniques. Actuellement, le besoin croissant en TRs dans les nouvelles technologies, en particulier les batteries, les écrans ou les capteurs, en font des métaux stratégiques tant d'un point de vue technique qu'économique.

Les ressources primaires en TRs sont disponibles sous la forme de minerais et réparties dans de nombreuses zones géographiques. Mais leur extraction s'accompagne de coûts d'exploitation et de production élevés ainsi que de contraintes environnementales. De plus, l'économie mondiale fait face à un risque d'approvisionnement de ces éléments étant donné que certains pays, comme la Chine, en détiennent le monopole. Il en résulte alors pour les autres pays, notamment ceux de l'Europe, une dépendance industrielle aux TRs. Pour cette raison, l'Union Européenne considère ces éléments comme des matières premières critiques (CRMs) d'après leur importance économique associée au risque d'approvisionnement. Face à ces défis, la récupération des TRs à partir de ressources secondaires (déchets d'équipements électriques et électroniques, résidus miniers, phosphogypses par exemple) est une solution à exploiter.

Tous ces aspects expliquent l'intérêt croissant des chercheurs pour l'extraction, la séparation et la purification des TRs à partir des différentes ressources disponibles. De nombreuses techniques sont traditionnellement utilisées pour récupérer ces éléments, mais les effluents à traiter comme ceux issus par exemple des déchets électroniques contiennent encore, après une étape de traitement primaire, ces éléments à l'état de traces. L'adsorption est un procédé attractif en tant que technologie complémentaire pour récupérer ces métaux en raison de sa simplicité et de son efficacité ainsi que du recyclage possible du matériau adsorbant utilisé. Le grand défi pour développer ce procédé est de concevoir des adsorbants hautement efficaces et sélectifs. Les matériaux à base de silices mésoporeuses tels que les MCM-41 présentent des propriétés intéressantes, notamment une surface spécifique élevée et un volume poreux important, très accessibles aux milieux aqueux à traiter grâce à sa forte hydrophilie. Cette importante surface disponible peut permettre d'y immobiliser des fonctions complexantes pour apporter la sélectivité au solide avec une très grande efficacité de l'extraction comme l'ont déjà montré plusieurs études réalisées au sein du laboratoire avec des ligands de type beta-dicétone, ou des ligands organophosphorés. Par ailleurs, en extraction liquide-liquide, il a souvent été observé que l'utilisation de liquides ioniques (LIs) en remplacement des solvants organiques traditionnels pouvait améliorer l'efficacité de l'extraction ainsi que la sélectivité des ligands. Cependant, l'amélioration de la sélectivité et de l'efficacité de l'extraction apportées par l'utilisation des LIs peut difficilement être exploitée en extraction liquide-liquide à échelle plus industrielle car ces solvants se

caractérisent par des transferts de masse plus lents, une viscosité élevée et parfois la formation d'une troisième phase à l'interface liquide-liquide. Immobiliser un LI en association avec un ligand dans un support poreux tel que les silices mésoporeuses pourrait permettre de gagner en sélectivité sans être confronté aux difficultés de manipulation de grands volumes d'un solvant visqueux et en supprimant le risque de formation de la 3^{ème} phase. Le coût des LIs étant aussi assez élevé, une utilisation avec des volumes minimisés grâce à leur mise en œuvre dans un solide poreux serait un formidable atout.

Ce travail de thèse a pour but de proposer un système d'extraction efficace et sélectif mais aussi plus respectueux de l'environnement par le développement d'un matériau à base de MCM-41. Ce matériau, qui ne présente pas d'affinité envers les terres rares, sera fonctionnalisé par le Cyanex 272 (C272), un extractant de type acide organophosphoré utilisé industriellement en extraction liquide-liquide. Ce matériau sera imprégné par le ligand seul ou avec un liquide ionique (LI) classique à base d'imidazolium ($[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$) afin de déterminer si le changement des propriétés extractantes apporté aux ligands par les liquides ioniques en extraction liquide-liquide est également observé en extraction solide-liquide.

Dans ce travail de thèse, l'adsorption des ions lanthanides par les matériaux synthétisés a été étudiée en considérant deux aspects : *i)* les capacités d'adsorption de tous les matériaux synthétisés en mode « batch » afin de déterminer les conditions optimales d'extraction de ces ions et en ciblant la meilleure sélectivité et ce à partir de mélanges mono- et multi-élémentaires ; *ii)* l'incorporation de ces matériaux dans une colonne à lit fixe pour envisager le traitement de volumes plus importants d'effluents en mode dynamique. En effet, le développement d'un procédé en colonne nécessite la mise en forme du matériau à base de silice afin d'éviter des problèmes de colmatage et de perte de charge dans la colonne, problèmes rencontrés lorsque la silice est utilisée sous la forme de poudre de faible granulométrie. Cette mise en forme sera effectuée par dispersion de la silice imprégnée dans le biopolymère alginate.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique rassemblant des notions utiles à la compréhension des travaux réalisés allant d'une présentation générale des TRs (leurs différentes applications, leurs ressources primaires et secondaires...) aux techniques d'extraction et de séparation de ces éléments en se focalisant sur l'adsorption. Une partie sera également dédiée à la description du matériau utilisé (silice mésoporeuse organisée) en terme de structure et propriétés de surface. Un état de l'art sur les différents ligands et liquides ioniques et les mécanismes mis en jeu dans la séparation des ions lanthanides sera présenté. Enfin, une partie concernera la mise en forme des adsorbants.

Le deuxième chapitre expose les protocoles de synthèse des matériaux développés (silices mésoporeuses imprégnées et billes d'alginate-silices imprégnées) et présente les différentes techniques qui ont permis de caractériser ces solides et d'étudier l'adsorption des ions lanthanides sur ces matériaux.

Le troisième chapitre présente tout d'abord les résultats de la caractérisation complète des matériaux synthétisés en terme de structure, texture, morphologie et composition. Les silices obtenues (imprégnées soit avec de C272 seul (0,4 ou 0,6 mmol.g⁻¹), soit avec ces mêmes quantités de C272 et le LI [C₈mim]⁺[NTf₂]⁻ (0,4 ou 0,6 mmol.g⁻¹) sous la forme de poudres, ont ensuite été utilisées en présence de solutions contenant des ions lanthanides (La(III), Eu(III) et Lu(III)) afin d'évaluer leurs propriétés d'adsorption. L'effet de différents paramètres sur les capacités d'adsorption a été étudié : le pH à l'équilibre (pH_{eq}), le temps de contact, la concentration de l'ion lanthanide à l'équilibre et la présence d'autres éléments dans la solution. La sélectivité intra-lanthanidique a également été suivie.

Le quatrième chapitre présente les études réalisées avec des billes obtenues à partir de ces silices imprégnées encapsulées dans de l'alginate, tout d'abord en mode « batch » puis en mode dynamique (première étude de faisabilité). Les propriétés d'adsorption de ces matériaux ont été évaluées en faisant varier différents paramètres afin d'optimiser le processus d'adsorption et de désorption.

Chapitre I : Données bibliographiques

1.1. Les terres rares (TRs)

1.1.1. Présentation des TRs et leurs applications

Les terres rares (TRs; en anglais REEs=*rare earth elements*) sont définis selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC; en anglais: *IUPAC*) comme un groupe de 17 éléments comprenant les 15 éléments du groupe des lanthanides (du lanthane (La) (Z=57) au lutétium (Lu) (Z=71)), ainsi que le scandium (Sc) (Z=21) et l'yttrium (Y) (Z=39) [1] (**Figure 1.1**). Sur la base de la masse atomique, ces éléments sont divisés généralement en deux groupes : les terres rares légères (*LREEs =light rare earth elements*) avec des numéros atomiques de 57 à 64 et les terres rares lourdes (*HREEs =heavy rare earth elements*) avec des numéros atomiques de 65 à 71. Les LREEs regroupent le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), l'euporium (Eu) et le gadolinium (Gd), alors que les HREEs regroupent le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutétium (Lu). L'yttrium est classé comme HREEs car il partage des propriétés similaires avec les éléments appartenant aux HREEs. Le scandium n'appartient ni aux LREEs, ni aux HREEs[2]. Une troisième classification est parfois ajoutée aux LREEs et HREEs : les terres rares intermédiaires (*MREEs=middle rare earth elements*) [3].

Tableau périodique des éléments chimiques

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec les terres rares (TRs) encadrées en rouge. Les terres rares sont regroupées dans une section séparée en bas du tableau principal, incluant Scandium (Sc), Yttrium (Y), et les lanthanides (La à Lu). Les terres rares sont classées en terres rares légères (LREEs) et terres rares lourdes (HREEs) selon leur masse atomique.

Les terres rares (TRs) sont les éléments suivants :

- Scandium (Sc) (Z=21)
- Yttrium (Y) (Z=39)
- Lanthane (La) (Z=57)
- Cérium (Ce) (Z=58)
- Praséodyme (Pr) (Z=59)
- Néodyme (Nd) (Z=60)
- Prométhium (Pm) (Z=61)
- Samarium (Sm) (Z=62)
- Euporium (Eu) (Z=63)
- Gadolinium (Gd) (Z=64)
- Terbium (Tb) (Z=65)
- Dysprosium (Dy) (Z=66)
- Holmium (Ho) (Z=67)
- Erbium (Er) (Z=68)
- Thulium (Tm) (Z=69)
- Ytterbium (Yb) (Z=70)
- Lutétium (Lu) (Z=71)

Figure 1.1. Les éléments des terres rares (TRs) (éléments encadrés en rouge) dans le tableau périodique.

Les premiers éléments de la famille des TRs ont été découverts en 1788. Cependant, les applications de ces éléments n'ont largement envahi notre vie quotidienne qu'à partir des années 1960, suite à la découverte de leurs propriétés [4].

Grâce à leurs propriétés physiques, chimiques, magnétiques et luminescentes uniques, ces "vitamines de l'industrie moderne" sont utilisées dans plusieurs dispositifs technologiques tels que les appareils électroniques, les écrans de télévision, les aimants permanents de haute performance, les batteries rechargeables [2]... Ces éléments sont maintenant largement incorporés dans les catalyseurs automobiles, la métallurgie, les systèmes médicaux, les hautes technologies, les systèmes de défense militaire et les énergies propres telles que les éoliennes, les véhicules électriques et hybrides, les cellules photovoltaïques, les éclairages fluorescents... (**Figure 1.2**)

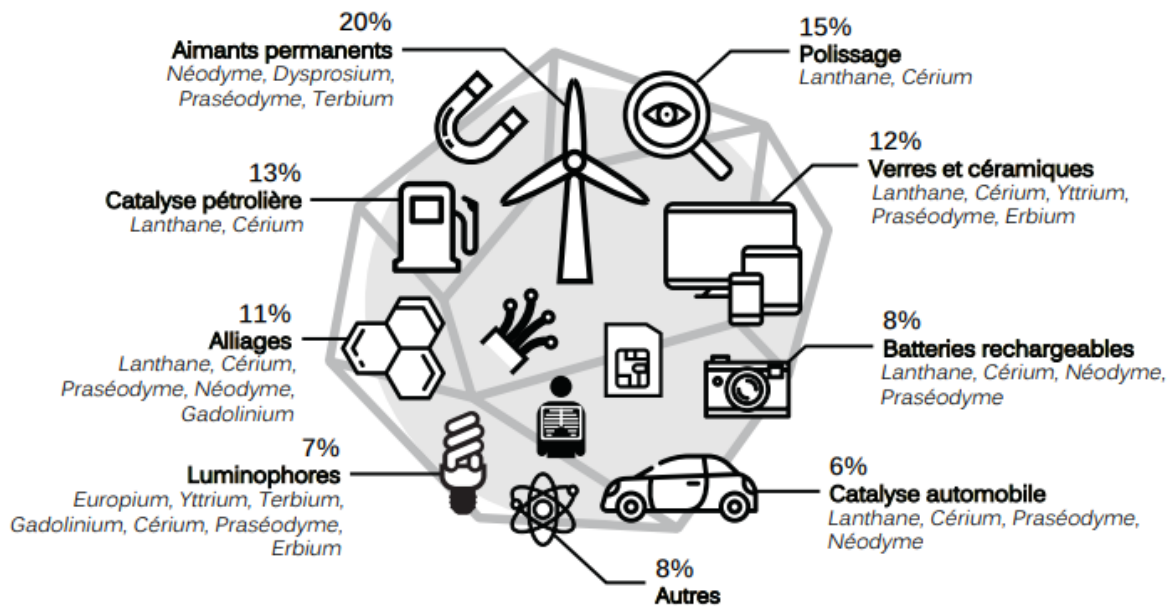


Figure 1.2. Les principaux domaines d'application des TRs [5].

1.1.2. Sources de TRs

Il existe principalement deux sources pour un approvisionnement en TRs. D'abord, des ressources primaires, plutôt d'origine minérale naturelle (mines anciennes ou nouveaux gisements, sédiments des fonds marins...) et des ressources secondaires, issues de la revalorisation des déchets tels que les déchets électroniques.

1.1.2.1. Ressources primaires

Dans la nature, les TRs n'existent pas en tant que métaux individuels mais se trouvent combinés dans de nombreux minerais comme constituants majeurs ou mineurs. Aujourd'hui, plus de 200 types de minerais de TRs sont connus, dont les silicates, les carbonates, les oxydes et les phosphates [6]. Par contre, à l'heure actuelle, seuls certains d'entre eux présentent un intérêt économique : la bastnaésite, la monazite et la loparite [7].

Ces éléments ne sont pas aussi rares que leur nom l'indique. Leurs minerais sont répartis partout dans le monde, relativement abondants dans la partie supérieure de la croûte terrestre (**Figure 1.3.**).



Figure 1.3. La distribution mondiale des gisements des TRs [8].

La plupart de ces éléments sont aussi abondants voire plus que certains métaux tels que le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni) ou l'étain (Sn). L'abondance totale de ces éléments dans la croûte terrestre est de 169,1 ppm, dont 137,8 ppm de LREEs et 31,3 ppm de HREEs [3]. Par exemple, l'abondance du Cérium (Ce) (60–70 ppm) est plus importante que celle de Cu (28 ppm) [3]. Les HREEs, bien que moins abondants que les LREEs, sont toujours présents à des concentrations plus élevées que le cadmium (Cd), l'antimoine (Sb), le sélénium (Se) et d'autres métaux précieux tels que l'or (Au), le platine (Pt) et le palladium (Pd) [9].

1.1.2.2. Ressources secondaires

Les ressources secondaires peuvent englober les différents déchets générés tout au long du cycle de vie des TRs. Celles-ci vont des résidus produits dans le processus d'extraction et de fusion des ressources minérales jusqu'aux déchets générés lors de la production de produits manufacturés contenant les TRs. On peut citer parmi ces ressources secondaires : les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs), les résidus miniers, les boues rouges et le phosphogypse. Quelques exemples de déchets secondaires contenant des TRs sont détaillés dans les paragraphes suivants.

Les concentrations (en ppm) estimées dans différentes ressources secondaires sont données dans le **Tableau 1.1**.

- *Déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs)*

Ces déchets représentent l'ensemble des équipements électroniques et électriques inutilisables, en panne ou délaissés par leur propriétaire. Ils comprennent des centaines de types de produits différents. À l'échelle mondiale, d'énormes quantités des DEEEs sont produites, en particulier dans les pays industrialisés. Selon des rapports internationaux, si le taux de croissance de la production de DEEEs reste le même, en 2050, environ 120 millions de

tonnes de ces déchets auront été générées [10]. Les DEEEs contiennent de grandes quantités de composés comme le fer et l'acier qui constituent environ 50 % en masse de ces déchets, suivis des plastiques avec 21 % en masse, des métaux non ferreux à hauteur de 13 % en masse et des TRs avec d'autres constituants avec 16% en masse, qui peuvent être isolés, récupérés et recyclés [11].

- *Résidus miniers*

Les anciennes méthodes d'enrichissement utilisées pour séparer les minerais de TRs de la gangue n'étaient pas très efficaces. En effet, au cours du processus de flottation des minerais des TRs broyés, des pertes importantes de TRs sont observées, pertes qui se retrouvent dans les déchets solides générés [12–14]. Ces déchets solides ont souvent été déversés dans des bassins de décantation à proximité de la mine ou de l'usine d'enrichissement. Ces résidus contiennent des concentrations si élevées qu'ils peuvent être considérés comme de véritables gisements de TRs. Il est estimé que les résidus miniers contiennent de 4 à 8 % d'apatite, correspondant à des teneurs entre 1200 et 1300 ppm de TRs [12],[15].

- *Boues rouges*

La boue résultant de l'extraction de l'aluminium du minerai de bauxite par le procédé Bayer est connue sous le nom de boue rouge (également résidu de bauxite). La production mondiale estimée de bauxite en 2013 était de 259 millions de tonnes [16].

Pour chaque tonne d'alumine produite, 1 à 2 tonnes de boues rouges sont générées [17]. Les TRs présentes dans la bauxite se retrouvent concentrées par un facteur deux dans la boue rouge [18], à des concentrations variables selon l'élément considéré (**Tableau 1.1**). Par exemple la concentration en Sc dans les boues rouges peut atteindre 1700 ppm ce qui est largement supérieur à l'abondance moyenne de 22 ppm de Sc dans la croûte terrestre [19].

- *Phosphogypse*

Le phosphogypse se forme lors de la minéralisation des minerais de phosphate par l'acide sulfurique concentré pour la production d'acide phosphorique et des engrais phosphatés.

La production mondiale de phosphogypse a été estimée en 2013 entre 200 et 300 millions de tonnes par an [20]. La roche phosphatée contient généralement de 0,1 à 2 % de TRs, dont 70 à 85 % se retrouvent dans le phosphogypse [21],[19].

- *Aimants permanents (NdFeB)*

Les aimants NdFeB sont utilisés dans les éoliennes, les véhicules électriques hybrides et jouent un rôle déterminant dans la progression vers une économie à faible émission de carbone. Par ailleurs, ces aimants sont considérés comme un constituant important des déchets électroniques.

Ils contiennent près de 20 à 30 % en masse des TRs. Les concentrations de Nd, Dy et Pr dans les aimants NdFeB ont été évaluées comme étant respectivement de 260, 42 et 3 ppm (**Tableau 1.1**)

- Batteries (NiMH)

Les batteries NiMH contiennent environ 10 % des TRs pour en améliorer la capacité de stockage. La teneur en La, Ce et Nd dans les batteries NiMH est respectivement de 237, 67 et 36 ppm (**Tableau 1.1**).

D'autres sources secondaires (les cendres volantes et le drainage minier acide) contiennent également des TRs exploitables mais en quantités globalement plus faibles.

Tableau 1.1. Concentrations (en ppm) des TRs présentes dans différentes ressources secondaires.

Élément	Sources						
	Résidus miniers	Boues rouges	Phosphogypse	Aimants permanents (NdFeB)	Batteries (NiMH)	Cendres volantes (fly ash)	Drainage minier acide
La	903	114	1450	-	237	91	0,9
Ce	2047	368	2310	-	67	196	0,1
Pr	239	28	235	3	-	23	0,03
Nd	906	99	899	260	36	89	0,1
Sm	148	21	163	-	-	18	0,01
Eu	19	5	35	-	-	3	0,02
Gd	138	22	99	-	-	16	0,1
Tb	16	3,5	7	-	-	2	0,02
Dy	101	17	46	42	-	13	0,1
Ho	17	4	7	-	-	3	0,01
Er	54	13	16	-	-	7	0,03
Tm	5	2	1	-	-	1	0,02
Yb	38	14	6	-	-	7	0,01
Lu	4	2	0,6	-	-	1	0,002
Y	664	76	180	-	-	62	-
Sc	-*	121	1	-	-	-	-
Référence	[22]	[23]	[19]	[24]	[25]	[26]	[27]

- : la concentration de l'élément n'est pas mentionnée.

1.1.3. Importance économique

Les TRs sont des éléments économiquement importants étant donné que leurs consommations mondiales notamment dans les domaines de l'électronique, des batteries, de la catalyse et des aimants permanents augmentent, à un rythme sans précédent. De plus, la transition significative vers des sources d'énergie plus propres que les sources traditionnelles va conduire à une augmentation continue de la demande dans les décennies à venir, qui devrait atteindre 33,6 et 51,9 milliers de tonnes des oxydes des TRs respectivement en 2025 et 2030 [28].

Bien que ces éléments soient présents dans les minerais dans de nombreuses zones géographiques, leurs coûts élevés d'exploitation et de production ainsi que les contraintes environnementales accompagnant leur extraction limitent leurs productions dans certains pays.

La Chine, avec un tiers des réserves mondiales de TRs [29] et plus de 90% de leur production mondiale, détient un monopole sur le marché des TRs. Il en résulte alors pour les autres pays une dépendance industrielle totale. Pour cette raison, l'Union européenne considère les HREEs et les cinq LREEs comme matières premières critiques (CRMs), selon leur importance économique et en lien avec les risques d'approvisionnement [30].

Face à ces défis, la récupération des TRs à partir des sources secondaires est une solution qui doit être exploitée.

1.1.4. Impact environnemental et effets de l'exposition aux TRs sur la santé

Les rejets d'énormes quantités de déchets est à l'origine de la libération de quantités importantes de TRs dans les sols et les eaux souterraines et indirectement d'autres éléments toxiques (Cd, Hg, As...) également [31]. En outre, des quantités de TRs pénètrent également dans les sols agricoles par le biais de l'épandage d'engrais à base de phosphate. De plus, les TRs contribuent à la pollution de l'environnement par les déchets générés lors de leur extraction dans les étapes du traitement minier [32].

Dans des conditions naturelles, les TRs ne sont présentes qu'en petites quantités dans les eaux souterraines et l'atmosphère. Cependant, leur utilisation accrue a augmenté la quantité des TRs et a créé plusieurs nouvelles voies de bioaccumulation (chez les plantes, les animaux et les êtres humains) [33]. De plus, les teneurs en TRs dans les eaux de surface et souterraines varient considérablement et dépendent principalement de la géologie locale. Malheureusement, les limites maximales acceptables dans l'eau potable pour ces éléments ne sont disponibles auprès d'aucune organisation internationale de la santé et il n'existe pas non plus de données suffisantes disponibles sur leur toxicité pour la santé humaine.

Quelques effets néfastes de l'exposition aux TRs sur la santé humaine ont pourtant été rapportés dans la littérature [34]. Des cas d'ossification pulmonaire dendroforme (OPD) ont été montrés suite à l'inhalation de poussières contenant des TRs. Plusieurs rapports ont montré que les TRs provoquent une inflammation et une fibrose du parenchyme pulmonaire [35]. De

plus, la fibrose systémique néphrogénique peut se développer suite à l'exposition au Gd utilisé comme agent de contraste en imagerie par résonance magnétique [34].

En conclusion, les TRs contribuent à la pollution de l'environnement et peuvent avoir un impact néfaste sur la santé humaine. Suite à ces constats, un nouveau groupe d'éléments (groupe 4) a été ajouté à la classification des éléments déjà existante qui regroupe les éléments selon leur rôle dans l'environnement et de leur toxicité en termes de santé humaine [36] (**Figure 1.4**).

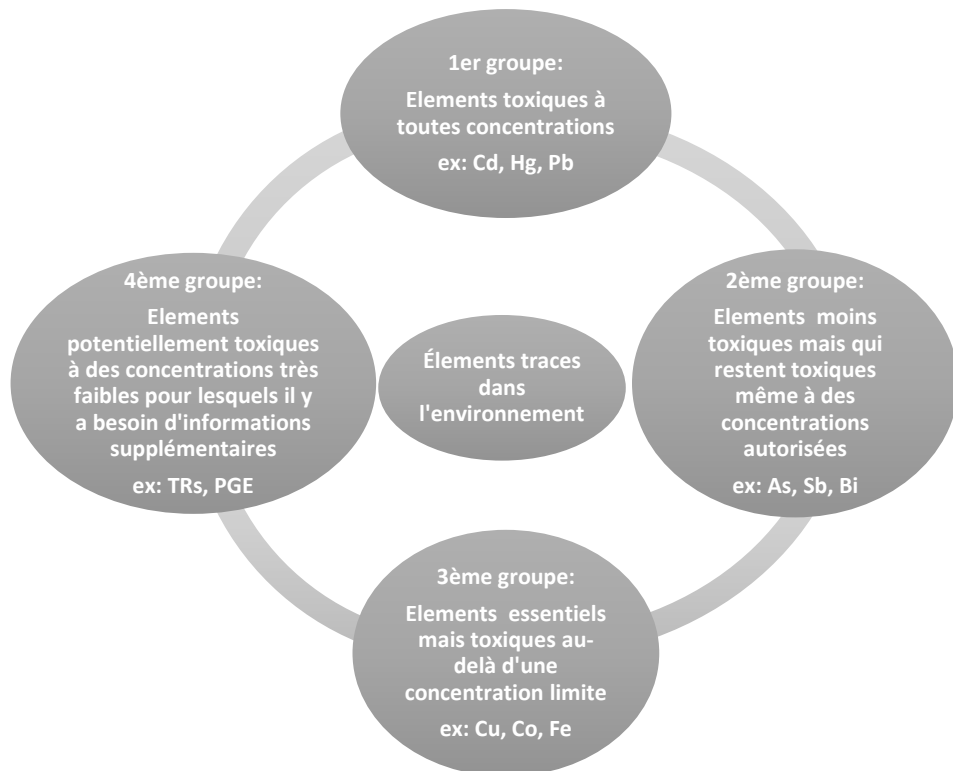


Figure 1.4. Schéma illustrant la classification des éléments traces en 4 groupes en se basant sur leurs fonctions dans l'environnement [36].

1.1.5. Recyclage des sources secondaires

Comme il a été mentionné dans les paragraphes précédents, les métaux stratégiques, notamment les TRs, sont donc essentiels pour le développement de produits de haute technologie.

Par contre, il devient extrêmement difficile de répondre à la demande croissante de TRs étant donné que les sources primaires et leur lieu de production sont limitées géographiquement.

Par ailleurs, des quantités croissantes de déchets, et en particuliers électroniques, riches en TRs, sont générés à travers le monde. Ces déchets pourraient en théorie couvrir une part importante de la demande en TRs et pourraient être donc transformés en une ressource précieuse.

Ces dernières années, plusieurs études ont été réalisées à l'échelle mondiale pour une récupération rentable des TRs à partir des DEEEs [37–39]. Ces études incluent le désassemblage automatisé des déchets électroniques, ainsi que l'utilisation de procédés chimiques pour en extraire les TRs. Cependant, seulement 12,5 % environ des DEEEs sont recyclés, ce recyclage mettant en œuvre des processus complexes et les défis à relever se situent à tous les niveaux car ces éléments sont présents en petites quantités dans les appareils électroniques comme les téléphones portables. De plus, dans certains matériaux comme les écrans tactiles, ces éléments sont uniformément répartis, ce qui rend leur extraction beaucoup plus difficile. De plus, la séparation et la purification des TRs sont délicates en raison de leurs propriétés physico-chimiques proches, ce qui peut constituer un obstacle majeur à une éventuelle activité de recyclage généralisée [29].

En conclusion, le recyclage pourrait être une stratégie efficace pour surmonter les différentes contraintes liées à l'approvisionnement en TRs.

Un schéma illustrant les cycles des métaux critiques (dont les TRs font parties) ainsi que les applications potentielles concernées par les travaux présentés dans ce manuscrit est représenté à la **Figure 1.5**.

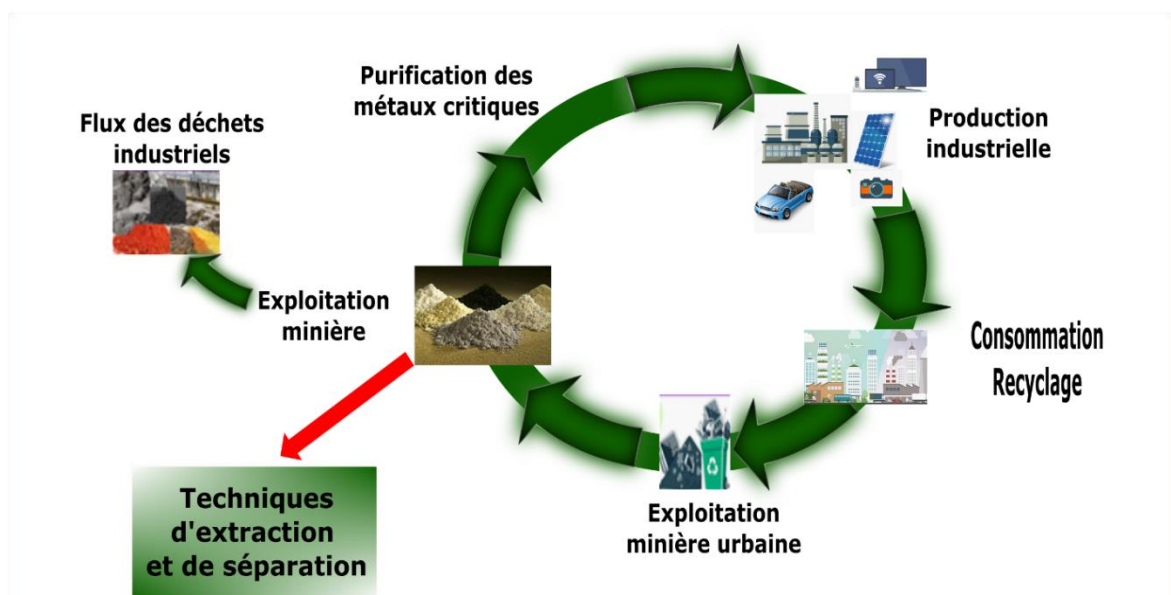


Figure 1.5. Schéma illustrant le cycle des métaux critiques selon [40] et les applications potentielles.

1.2. Les différentes techniques d'extraction et de séparation des TRs

Ces dernières années, l'extraction et la séparation des TRs a fait l'objet d'un grand nombre de travaux scientifiques.

Les méthodes couramment utilisées mettent en œuvre différentes techniques telles que la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'extraction par solvant, la séparation par

membrane, l'adsorption. Dans cette partie, nous ne détaillerons pas toutes les techniques mais nous nous focaliserons sur les plus couramment utilisées et présentant un intérêt notable.

1.2.1. Précipitation chimique

La précipitation chimique est une technologie couramment utilisée pour éliminer les ions métalliques dissous en les transformant, par l'ajout d'un réactif chimique adéquat, en composés insolubles qui sont ensuite éliminés par des moyens physiques. Cette technique est très utilisée en raison de sa simplicité. Cependant, pour les TRs, elle ne permet pas d'atteindre un taux de recouvrement suffisant et doit être couplée à d'autres techniques.

1.2.2. Extraction en phase solide par échange d'ions

Avant les années 1960, l'échange d'ions était le seul moyen d'extraire les TRs. Les résines échangeuses d'ions sont utilisées comme supports dans ces procédés [7]. Une fois que l'ion métallique, initialement en solution, entre en contact avec la résine, il diffuse à l'intérieur de celle-ci et s'échange avec un autre ion, dont la charge est de même signe. [41].

Cette méthode est avantageuse du fait des possibilités illimitées de fonctionnalisation des résines. De ce fait, il est possible d'améliorer la sélectivité de la séparation des TRs en modifiant la nature des échangeurs d'ions et le taux de fonctionnalisation de ces supports [42].

Cependant, l'utilisation de ce procédé se trouve limitée du fait de la diminution des performances de séparation due à la dégradation progressive des résines après une certaine période d'utilisation [43]. Actuellement, l'échange d'ions n'est utilisé que pour la récupération de petites quantités des TRs mais de haute pureté [44].

1.2.3. Extraction par solvant

Le principe de l'extraction par solvant ou extraction liquide-liquide repose sur la solubilité relative des ions métalliques entre deux solvants non miscibles, qui sont généralement une phase aqueuse et un solvant organique [45]. La phase organique contient un extractant capable d'extraire les éléments sous forme d'un complexe, soluble dans la phase organique.

Cette technique est la méthode la plus largement utilisée pour la purification des solutions chargées en TRs en raison de sa mise en œuvre relativement simple et de sa capacité à traiter de grands volumes [46], présentant ainsi un bon potentiel pour son utilisation à l'échelle industrielle.

Il existe une grande variété d'extractants utilisés dans la séparation des TRs. On peut les classer selon quatre catégories principales en fonction de leurs modes d'action vis-à-vis des ions métalliques : les extractants acides [47], les extractants basiques, les extractants neutres (ou les extractants par solvatation) [48] et les chélatants [49] (**Tableau 1.2**).

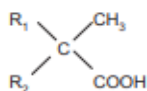
Tableau 1.2. Extractants couramment utilisées pour l'extraction par solvant des TRs.

Classe de molécules extractantes	Famille de molécules fréquemment utilisées	Exemples d'extractants
Extractants acides	Acides carboxyliques	Versatic 10 Versatic 911
	Acides phosphiniques	P227 Cyanex 272
	Acides phosphoriques	D2EHPA
Extractants basiques	Amines	N1923 Aliquat 336
Extractants neutres	Phosphates	TBP TOPO
Chélatants	β -dicétones	Htta

Où *aq* et *orga* correspondent aux phase aqueuse et organique respectivement.

Versatic 10 : ($R_1+R_2=C7$)

Versatic 911 : ($R_1+R_2=C6-C8$)



N1923 : Amine primaire avec 9-11 atomes de carbone

Aliquat 336 : Chlorure de N-méthyl-N, N,N-triéthylammonium

TBP : Phosphate de tributyle

P227 : Acide di(2-éthylhexyl) phosphinique

Cyanex 272 : Acide bis 2,2,4 triméthylpentyl phosphinique

TOPO : Oxyde de trioctylphosphine

D2EHPA : Acide bis(2-éthylhexyl) phosphorique

Htta : Thénoltrifluoroacétone

Principe acide-base de Pearson (HSAB) [50]

Le principe HSAB est principalement utilisé pour comprendre qualitativement la réaction chimique préférentielle de certains groupes fonctionnels, certaines molécules ou certains ions avec un autre partenaire dans la réaction. Ce principe annonce que les acides mous réagissent plus vite et forment des liaisons plus fortes avec les bases molles alors que les acides durs préfèrent les bases dures. Le caractère mou ou dur n'est pas lié au caractère fort ou faible pour un acide ou une base. Le caractère mou est associé à une molécule possédant une charge électronique entière ou partielle peu localisée alors que le caractère dur est associé à celle possédant une charge électronique entière ou partielle très localisée. Les TRs sont considérés comme des acides durs et donc réagissent préférentiellement avec les bases dures.

Le paragraphe suivant présente quelques exemples de familles d'extractants largement utilisés dans l'industrie pour l'extraction des TRs avec leurs mécanismes d'extraction [51],[52],[46].

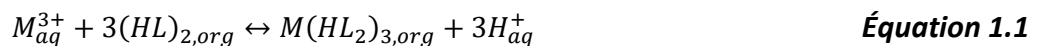
1.2.3.1. Quelques familles d'extractants des TRs

- *Les acides carboxyliques*

Cette famille appartient à la classe des extractants acides et extrait les TRs par échange cationique.

L'utilisation de certains acides carboxyliques, comme les acides naphthéniques, les acides « Versatic » (qui sont un mélange de plusieurs acides carboxyliques) et l'acide acétique est largement décrite dans la littérature [53].

L'extraction des TRs par ces extractants se fait généralement selon un mécanisme d'échange d'ions. En présence des cations métalliques de TRs, un complexe neutre de carboxylate de TRs est formé. Ce complexe est ensuite transféré dans la phase organique, selon l'**Équation 1.1** suivante :



Où M^{3+} est le cation TRs, $(HL)_2$ est la forme dimérisée de l'extractant dans des solvants non polaires et $M(HL_2)_3$ est le complexe formé.

- *Les extractants organophosphorés*

Plusieurs types d'extractants organophosphorés neutres ou acides ont été largement utilisés dans les processus d'extraction des TRs. L'acide bis(2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP ou DEHPA ou D2EHPA), l'acide mono-2-ethylhexyl (2-ethylhexyl) phosphonique (HEHEHP), l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique (Cyanex 272), l'oxyde de trioctylphosphine (Cyanex 923 ou TOPO), l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (Cyanex 301) et l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) monothiophosphinique (Cyanex 302) en sont des exemples [46]. En raison de la possibilité de formation d'une liaison hydrogène entre deux fonctions acides, les acides organophosphorés sont généralement présents sous forme de dimère dans la phase organique.

Soo Kim *et al.* [54] ont étudié la séparation de quatre LREEs (Ce(III), La(III), Nd(III) et Pr(III)) avec trois extractants acides organophosphorés tels que HDEHP et Cyanex 272 à partir de solutions synthétiques de monazite à trois valeurs de pH initial. La composition de la solution synthétique était de 5,4 g.L⁻¹ pour Ce(III), 3,12 g.L⁻¹ pour La(III), 1,35 g.L⁻¹ pour Nd(III) et 0,475 g.L⁻¹ pour Pr(III) à pH=2,0. Les auteurs ont montré que parmi les trois extractants étudiés, HDEHP présente les meilleurs facteurs de séparation ($\beta_{Pr/La}=5,6$ et $\beta_{Nd/La}=7,0$) dans les conditions suivantes : concentration en extractant de 0,7 mol.L⁻¹ à un rapport phase aqueuse/phase organique de 4:1 et pH=2,0. Le raffinat contenait 2120 mg.L⁻¹ de La(III), 41 mg.L⁻¹ de Nd(III) et 17 mg.L⁻¹ de Pr(III) correspondant respectivement à des pourcentages d'extraction de 32,1 %, 96,4 % et 96,2 %.

- *Les amines*

Les amines sont des extractants basiques et sont utilisées pour l'extraction des TRs par échange anionique. Ces molécules sont généralement des amines primaires (RNH₂), secondaires (R₂NH), tertiaires (R₃N) et des sels d'ammonium quaternaire. Les amines doivent être protonées pour qu'elles agissent comme échangeurs anioniques [46].

1.2.3.2. Les liquides ioniques (LIs)

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100 °C [55]. Les LIs dits à température ambiante (RTILs) sont sous forme liquide à température ambiante. Ils s'agit de sels fluides et semi-organiques comprenant des cations généralement organiques, asymétriques et volumineux comme l'imidazolium, le phosphonium, le sulfonium, l'ammonium... et des anions organiques ou inorganiques faiblement coordinants comme les halogénures, l'hexafluorophosphate, le triflate, le bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [56],[57]. Les structures de différents cations et anions couramment utilisés pour former les LIs sont représentées dans la **Figure 1.6**.

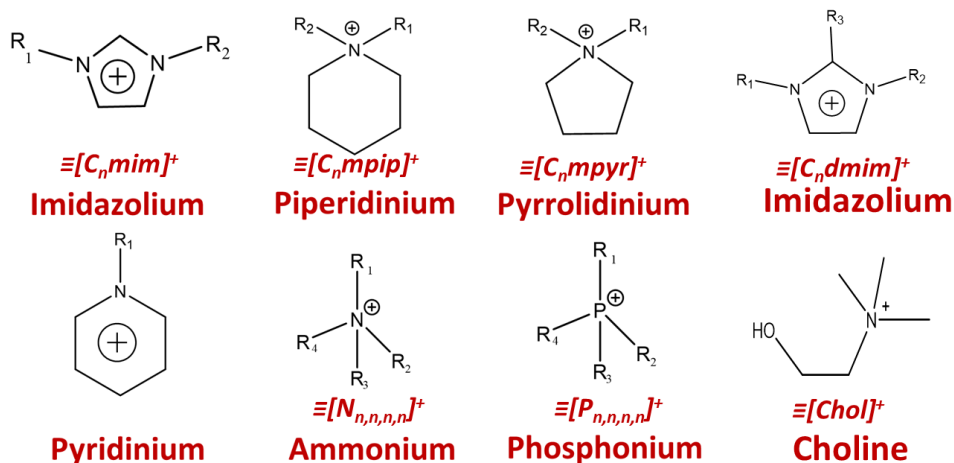
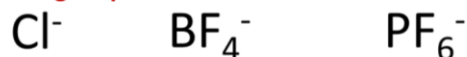
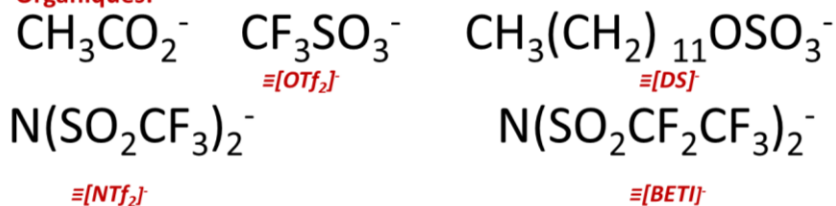
Cations:**Anions:****Inorganiques:****Organiques:**

Figure 1.6. Structures des cations et des anions des LIs couramment utilisés avec pour certains leur abréviation.

Les LIs peuvent être classés en différentes catégories : liquides ioniques à température ambiante (RTILs), liquides ioniques fonctionnalisés (TSILs), liquides ioniques imprégnés (IILs) et liquides ioniques supportés (SILs) [52]. Les TSILs comportent des groupements qui favorisent l'extraction des ions métalliques ; ils seront présentés en détail plus loin. Dans les IILs, le LI est

imprégné dans un matériau solide et dans les SILs, le LI est immobilisé dans le solide. La différence entre les liquides ioniques imprégnés et supportés est que les premiers peuvent être facilement obtenus à l'aide d'une méthode d'imprégnation chimique ou physique, tandis que les deuxièmes sont synthétisés à l'aide de méthodes complexes pour développer des surfaces hautement sélectives [52],[58],[59].

Les LIs sont généralement décrits dans la littérature comme des composés remarquables par leurs caractéristiques importantes telles qu'une inflammabilité et une pression de vapeur souvent négligeables, une bonne stabilité thermique et chimique, une conductivité élevée, la possibilité de les utiliser dans une fenêtre de potentiels électrochimiques large, une structure contrôlable et leur tendance à rester sous forme liquide dans une large plage de températures [60]. De plus, en jouant sur la combinaison anion-cation appropriée, d'autres propriétés peuvent être ajustées comme la polarité, l'hydrophobicité, la densité, la viscosité, l'affinité pour les substances organiques et/ou inorganiques et des propriétés acido-basiques [61]. D'où leur désignation en anglais de « *designer solvents* ».

Les principales propriétés physico-chimiques des LIs sont présentées dans le **Tableau 1.3**.

Tableau 1.3. Les principales propriétés physico-chimiques des LIs [62].

Propriétés	Caractéristiques
Point de fusion	En général < 100 °C
Température maximale à laquelle les LIs restent sous forme liquide	Souvent > 200 °C
Stabilité thermique	Généralement forte
Viscosité	Normalement < 100 cP
Constante diélectrique	< 30 F.m ⁻¹
Polarité	Modérée
Conductivité ionique	Généralement < 10 mS.cm ⁻¹
Conductivité molaire	< 10 mS.m ⁻² .mol ⁻¹
Fenêtre électrochimique	Souvent > 4 V
Vapeur de pression	Généralement négligeable

Grâce à ces propriétés intéressantes, les applications des LIs sont de plus en plus nombreuses en chimie analytique [63–65], dans les synthèses organiques [66],[67], en électrochimie [68],[69] ou dans des réactions catalytiques [64],[71]. Ils ont récemment été

utilisés en tant que diluants ou même extractants dans certains cas comme une alternative aux solvants organiques classiquement utilisés dans les processus d'extraction des TRs du fait de la solvatisation des complexes métal-extractant thermodynamiquement plus favorable dans les LIs que dans les solvants organiques conventionnels, augmentant ainsi les constantes d'extraction [72],[73]. D'autre part, la sélectivité est souvent améliorée dans des milieux de LIs par rapport aux solvants usuels pour les extractions des ions métalliques [74].

Malgré un engouement très fort pour les LIs depuis les années 2000, l'utilisation de ces liquides dans des procédés industriels ne se développe que très lentement du fait de leur coût de production élevé [75]. De plus il faut noter que certaines applications des LIs sont limitées par leur nature liquide et visqueuse qui entrave particulièrement leur application dans les techniques d'extraction [76].

Pour s'affranchir de cette contrainte, le confinement des LIs dans des matériaux poreux peut constituer une stratégie alternative simple et polyvalente. Cet aspect sera discuté dans la partie **1.3.4.2**.

Systèmes d'extraction utilisant des LIs non fonctionnalisés pour la récupération des TRs

L'extraction des ions lanthanides dans des LIs non fonctionnalisés et sans extractant est plutôt rare. En général, ce sont des systèmes combinant des extractants à des LIs qui sont rapportés dans la littérature [77].

En raison de la structure unique des LIs, les mécanismes d'extraction avec des systèmes extractants-LIs sont différents des mécanismes observés dans des solvants organiques classiques.

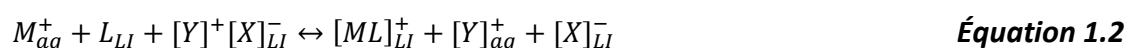
Pour différentes combinaisons extractants-LIs et pour différents ions métalliques, les mécanismes d'extraction possibles sont les suivants : échange avec le composant cationique du LI, échange avec le composant anionique du LI, transfert de paires d'ions et des mécanismes mixtes.

Chaque type de mécanisme est décrit dans les paragraphes suivants et illustré par un schéma en prenant comme exemple un extractant dans un LI de type imidazolium.

a. Mécanisme d'échange avec le composant cationique du LI

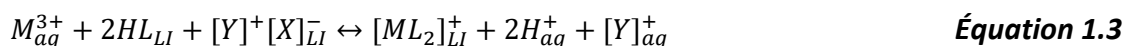
L'extraction peut être réalisée via un mécanisme d'échange entre les cations métalliques et le composant cationique du LI.

Les cations métalliques forment avec l'extractant neutre des complexes cationiques qui sont extraits de la phase aqueuse dans la phase LI et dont la charge positive est compensée par celle de l'anion du LI. Ce processus implique le passage du composant cationique du LI dans la phase aqueuse pour respecter l'électro-neutralité [78]. L'**Équation 1.2** peut illustrer ce mécanisme avec un cation monovalent et un extractant neutre :



où M est l'ion métallique, L l'extractant et Y et X sont respectivement les composants cationiques et anioniques du LI.

Ce mécanisme peut également se produire avec un extractant acide avec des cations métalliques ayant des charges supérieures à 2. Un complexe cationique peut se former et sera extrait dans la phase LI et le composant cationique du LI sera transféré dans la phase aqueuse. L'**Équation 1.3** peut illustrer ce mécanisme :



où M est l'ion métallique, L est l'extractant et Y et X sont respectivement les composants cationiques et anioniques du LI. Un schéma simplifié est présenté par la **Figure 1.7**.

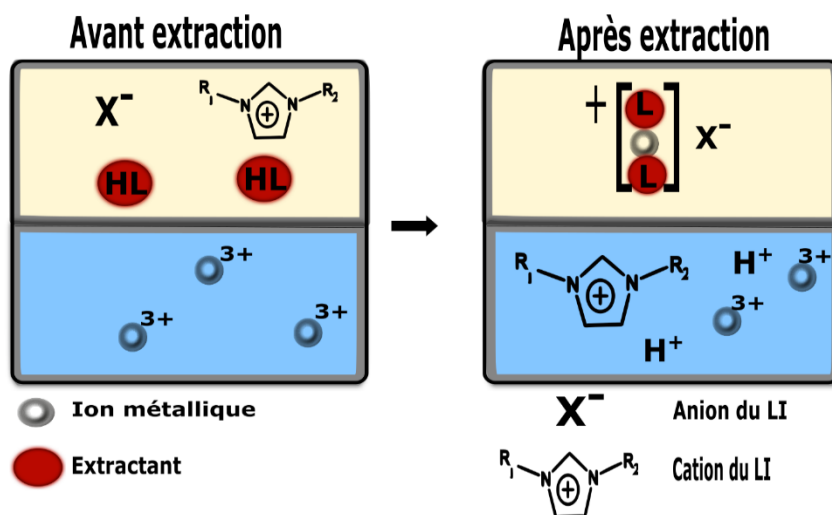


Figure 1.7. Schéma illustrant le mécanisme d'échange cationique dans un système diphasique phase aqueuse-LI illustré par un extractant dans un LI de type imidazolium (la partie bleue et jaune représentent respectivement la phase aqueuse et la phase LI).

Ce mécanisme d'échange du cation du LI dépend majoritairement du caractère hydrophobe des LIs, c'est-à-dire que les cations hydrophiles favorisent l'échange de cations, tandis que les cations hydrophobes limitent, voire empêchent cet échange.

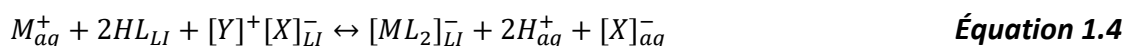
Le passage du cation du LI dans la phase aqueuse limite les applications pratiques de ce processus à grande échelle qui entraîne la perte du cation du LI dans la phase aqueuse. Afin de réduire, voire éliminer cette perte de cations, il est possible de jouer sur l'hydrophobicité des LIs en augmentant la longueur de la chaîne alkyle de ces cations. Rout *et al.* [79] ont étudié l'effet du cation du LI sur l'extraction des TRs par le Cyanex 923 dans un LI en comparant le processus d'extraction dans $[C_{10}mim]^+ [NTf_2]^-$, $[P_{66614}]^+ [NTf_2]^-$, ou $[N_{1888}]^+ [NTf_2]^-$, dont les chaînes alkyles sont plus longues, avec celui dans $[C_4mim]^+ [NTf_2]^-$ ou $[N_{1444}]^+ [NTf_2]^-$, dont les chaînes alkyles sont plus courtes. Ils ont noté que l'échange avec le composant cationique du LI

a été empêché dans les systèmes utilisant des LIs avec une chaîne alkyle plus longue, et par conséquent l'efficacité de l'extraction a été réduite.

b. Mécanisme d'échange avec le composant anionique du LI

Ce mode d'extraction est également spécifique aux systèmes utilisant des LIs. Lorsqu'un extractant forme des complexes anioniques avec l'ion métallique permettant leur transfert dans la phase LI, il se produit un échange du composant anionique du LI dans la phase aqueuse [80].

L'**Équation 1.4** peut illustrer le mécanisme avec un cation monovalent et un extractant acide :



où M est l'ion métallique, HL est l'extractant acide et Y et X sont respectivement les composants cationiques et anioniques du LI.

La **Figure 1.8** schématise ce mécanisme.

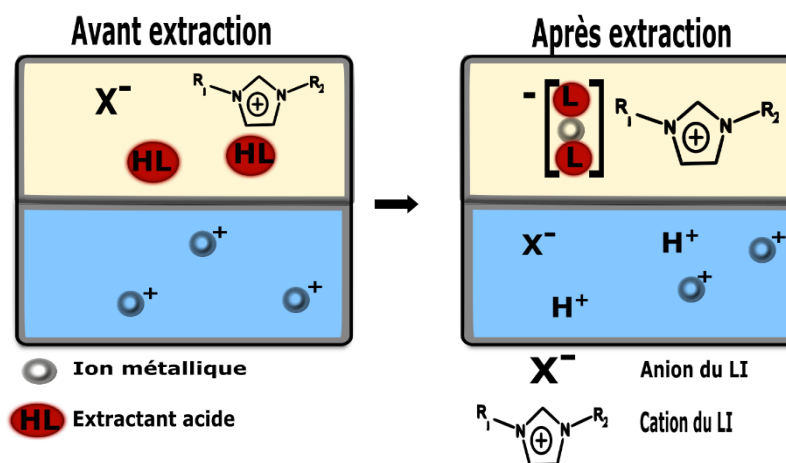


Figure 1.8. Schéma illustrant le mécanisme d'échange anionique dans un système diphasique phase aqueuse-LI illustré par un extractant dans un LI de type imidazolium (la partie bleue et jaune représentent respectivement la phase aqueuse et la phase LI).

Pour l'extraction des TRs dans des systèmes utilisant des LIs, le mécanisme d'échange du composant anionique du LI est moins courant que celui d'échange avec le composant cationique du LI. [81].

c. Mécanisme où le LI n'intervient pas

Dans ce type de mécanisme, un complexe neutre est formé et l'électro-neutralité de deux phases aqueuse et LI est gardée. Par conséquent, le LI n'intervient pas dans l'équilibre d'extraction de l'ion métallique.

Ce complexe neutre peut être formé avec un extractant neutre. Une paire d'ions est formée entre l'ion métallique et des contre-anions présents dans la phase aqueuse. Cette paire

est extraite par l'extractant neutre dans la phase LI. L'Équation 1.5 et la Figure 1.9 peuvent illustrer le mécanisme avec l'extractant neutre :



où M est l'ion métallique, A est un contre-ion et L est l'extractant neutre.

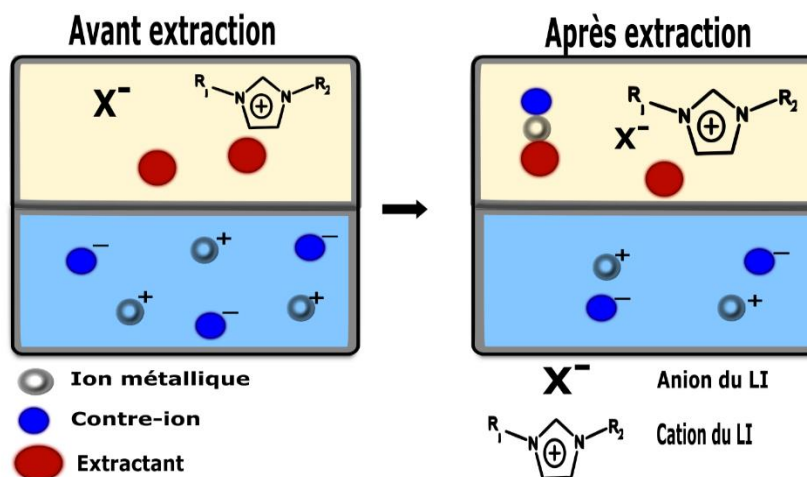


Figure 1.9. Schéma illustrant le mécanisme d'échange neutre dans un système diphasique phase aqueuse-LI illustré par un extractant dans un LI de type imidazolium (la partie bleue et jaune représentent respectivement la phase aqueuse et la phase LI).

Le complexe neutre peut être également formé avec un extractant acide. Dans ce cas, le nombre d'extractants intervenant dans le complexe correspond à la neutralisation de la charge de l'ion métallique. L'Équation 1.6 peut illustrer le mécanisme avec l'extractant acide :



où M est l'ion métallique et HL est l'extractant acide.

Dans ces exemples de processus d'extraction, le LI n'intervient pas dans les mécanismes d'extraction et les équilibres obtenus sont alors similaires à ceux rencontrés dans les solvants classiques [82]. Dans certaines références, ce mécanisme, n'impliquant pas les composants ioniques des LIs, se trouve également sous la désignation de « mécanisme neutre ».

Différentes études ont montré que le mécanisme d'extraction d'un ion métallique peut être modifié en passant d'un échange du composant cationique de LI à un transfert de paires d'ions en augmentant le caractère hydrophobe du cation des LIs [83],[79].

Ce type de mécanisme peut se produire dans des systèmes extractant neutres-LIs où le LI est à base d'imidazolium [84], ou plus généralement à base d'ammonium ou phosphonium [85],[86],[78].

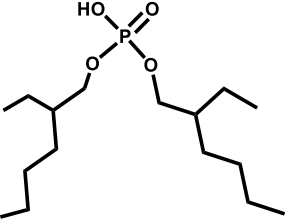
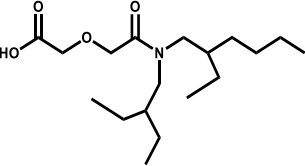
d. Mécanismes mixtes

Une combinaison de deux mécanismes ou plus peuvent se mettre en place dans certains systèmes extractants-LIs dans différentes conditions d'extraction [83],[87–89].

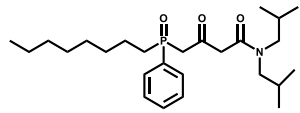
À titre d'exemple, Rout *et al.* [88] ont étudié un système combinant un extractant mono-amide (le N,N-dihexyloctanamide (DHOA)) et un LI de type $[N_{1888}]^+ [NTf_2]^-$ pour extraire d'un milieu acide nitrique l'ion métallique Pu (IV), qui fait partie de la famille des actinides. Le DHOA extrait Pu (IV) à toutes les concentrations d'acide par appariement d'ions. Cependant, à des concentrations d'acide nitrique (HNO_3) supérieures à 2 M, un mécanisme mixte d'échange d'anions et d'appariement d'ions se produirait.

Le **Tableau 1.4** rassemble des exemples d'extractants couramment utilisés pour extraire des TRs dans différents types de LIs et qui ont été rapportés dans la littérature. Les conditions dans lesquelles ces études ont été réalisées ainsi que le mécanisme d'extraction proposé sont présentés dans le **Tableau 1.4**.

Tableau 1.4. Exemples d'extractants dans des milieux LI pour l'extraction des TRs.

Extractants utilisés	Milieu LI utilisé	Ion ciblé	Conditions expérimentales d'études	Commentaires intéressants	Mécanisme proposé	Référence
 <p>D2EHPA ou HDEHP ou DEHPA</p> <p>Acide bis(2-ethylhexyl)phosphorique</p>	$[\text{C}_8\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$	Eu(III)	<p>- Phase LI : 0,05 M D2EHPA/$[\text{C}_8\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$</p> <p>- Phase aqueuse : [Eu(III)]=0,1 mM, T=313 K, milieu : nitrate</p>	<p>- Les rapports de coefficients de distribution sont plus élevés dans LI que dans <i>n</i>-dodécane</p> <p>- L'extraction n'implique pas l'intervention du LI</p>	<p>Échange cationique avec l'extractant :</p> $\text{Eu}_{aq}^{3+} + 3(\text{D2EHPA})_{LI} \leftrightarrow \text{Eu}(\text{D2EHP})_{3,LI} + 3\text{H}_{aq}^+$	[84]
 <p>DEHDGA</p> <p>Acide bis(2-ethylhexyl)diglycolamide</p>	$[\text{N}_{8888}]^+ [\text{DS}]^-$	Eu(III)	<p>- Phase LI : 10 mM DEHDGA/$[\text{N}_{8888}]^+ [\text{DS}]^-$</p> <p>- Phase aqueuse : [Eu(III)]=0,7 mM, T=313 K, milieu : nitrate, 2<pH<6</p>	<p>- Une seule molécule d'extractant est impliquée dans l'extraction de Eu(III) (dans <i>n</i>-dodécane : 2 molécules d'extractants)</p>	<p>Échange cationique avec l'extractant :</p> $\text{Eu}_{aq}^{3+} + 2\text{NO}_{3, aq}^- + \text{DEHDGA}_{LI} \leftrightarrow \text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DEHG})_{LI} + \text{H}_{aq}^+$ <p>où DEHG est la forme déprotonée de DEHDGA</p>	[90, 91]

	$[C_8mim]^+ [NTf_2]^-$	Eu(III)	<p>- Phase LI : 0,05 M DEHDGA/$[C_8mim]^+[NTf_2]^-$</p> <p>- Phase aqueuse : [Eu(III)]=0,1 mM, T=313 K, milieu : nitrate</p>	<p>- Les rapports des coefficients de distribution sont plus élevés dans LI que dans <i>n</i>-dodecane</p>	<p>Le mécanisme n'est pas proposé mais il a été montré que 3 molécules d'extractants sont nécessaires dans l'extraction Eu(III)</p>	[84]
	$[C_n mim]^+ [PF_6]^-$	Eu(III)	<p>- Phase LI : 10 mol/m³ DODGAA/$[C_4mim]^+[PF_6]^-$</p> <p>- Phase aqueuse : [Eu(III)]=0,1 mol/m³, T=298 K, milieu : nitrate, 0<pH<4</p>	<p>- L'extraction n'implique pas l'intervention du LI</p>	<p>Échange cationique avec l'extractant :</p> $Eu_{aq}^{3+} + 3(HL)_{LI} \leftrightarrow EuL_{3,LI} + 3H_{aq}^+$	[92]
	$[C_4mim]^+ [NTf_2]^-$	Eu(III), Nd(III)	<p>- Phase LI : 0,5 M Htta/$[C_4mim]^+[NTf_2]^-$</p> <p>- Phase aqueuse : [M(III)] =0,06 M, T=295 K, milieu : chlorure</p>	<p>- Différentes caractérisations ont été réalisées pour valider le mécanisme proposé</p>	<p>Échange avec le composant anionique du LI :</p> $M_{aq}^{3+} + 4Htta_{LI} + [C_4mim]^+[Ntf_2]^- \leftrightarrow [C_4mim]^+[M(tta)_4]_{LI}^- + 4H_{aq}^+ + [Ntf_2]_{aq}^-$	[93]

**CMPO**

N,N-Diisobutyl-2-
[octyl(phényl)phosphoryl]
acétamide

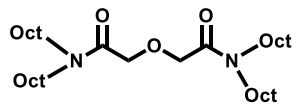
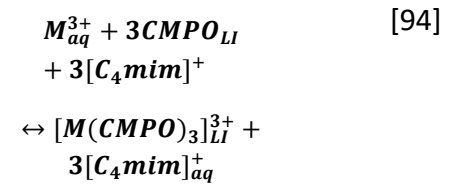
$[\text{C}_4\text{mim}]^+ [\text{PF}_6]^-$

**Ce(III),
Eu(III),
Y(III)**

- **Phase LI** : 10 mM
CMPO/ $[\text{C}_4\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$
- **Phase aqueuse** :
[M(III)]=0,1 mM, T=298 K,
milieu : nitrate

- L'extraction et la
sélectivité des ions
augmentent
considérablement par
rapport aux solvants
classiques

Échange avec le
composant cationique du
LI :

**TODGA**

N,N,N,N-tetraoctyl
diglycolamide

$[\text{C}_2\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$

**La(III),
Eu(III),
Lu(III)**

- **Phase LI** : 0,2 mM
TODGA/ $[\text{C}_2\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$
- **Phase aqueuse** :
[M(III)]=0,01 mM, T=298 K,
milieu : nitrate

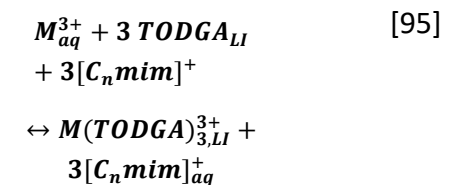
- Le TODGA a permis une
meilleure sélectivité pour
les Ln moyens dans LIs

(Cette sélectivité est meilleure
pour les Ln plus lourds dans
l'isooctane)

- Le TODGA dans le LI forme
un complexe 1:3 avec La^{3+} ,
 Eu^{3+} ou Lu^{3+} .

- Les rapports molaires des
espèces extraites dans
l'isooctane sont de 1:3 pour
 La^{3+} et 1:4 pour Eu^{3+} et Lu^{3+}

Échange avec le
composant cationique du
LI :



Systèmes d'extraction utilisant des LIs fonctionnalisés pour la récupération des TRs

Des groupements fonctionnels peuvent être incorporés dans la partie anionique et/ou cationique des LIs pour former des LIs dits fonctionnalisés (TSILs) dans lesquels les groupements fonctionnels agissent comme des sites de complexation pour différents éléments incluant les TRs [96]. De plus, la combinaison de cations et d'anions contenant chacun des groupements fonctionnels génèrent des LIs di-fonctionnalisés (Bif-IL), qui peuvent agir à la fois comme extractants cationique et anionique. Dans cette partie, seuls des LIs mono-fonctionnalisés sont décrits. Cette classe de LIs fonctionnalisés reçoit beaucoup d'attention dans les processus de récupération des ions de la famille des lanthanides, du fait qu'ils associent les propriétés des LIs à celles des extractants classiques et jouent ainsi à la fois le rôle de l'extractant et de la phase organique [97],[98]. Cette propriété permet d'éviter les difficultés de miscibilité extractant/solvant dans certains cas [99]. Selon le système, le TSIL peut être dissous dans une phase organique ou dans un autre LI.

Selon Wang *et al.* [81], les premiers travaux mentionnent la synthèse principalement de LIs pour lesquels l'anion a été fonctionnalisé tandis que peu d'études portent sur des LIs avec fonctionnalisation du cations. En effet, il est plus facile de modifier le composant anionique que le composant cationique.

Rout *et al.* [100] ont étudié l'extraction de Nd(III) par trois TSILs ($[\text{C}_6\text{mim}]^+ [\text{DEHP}]^-$, $[\text{C}_6\text{mpyr}]^+ [\text{DEHP}]^-$ et $[\text{N}_{4444}]^+ [\text{DEHP}]^-$) fonctionnalisés par le DEHPA. En comparant cette extraction à des systèmes où l'extractant DEHPA est dispersé dans des phases LIs non fonctionnalisés (DEHPA dans $[\text{C}_6\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ et DEHPA dans $[\text{C}_6\text{mpyr}]^+ [\text{NTf}_2]^-$), l'ion Nd(III) est extrait grâce au groupement phosphate du DEHPA tandis que les LIs non fonctionnalisés ont agi uniquement comme diluants et n'ont pas participé au mécanisme d'extraction. Cependant, lorsque le LI est fonctionnalisé, l'anion et le cation des TSILs ont été impliqués dans l'extraction de sorte que ni le cation ni l'anion n'ont été perdus dans la phase aqueuse. De plus, le coefficient de distribution de Nd(III) dans ces LIs non fonctionnalisés était faible, de l'ordre de 10^{-2} alors que, dans le système $[\text{C}_6\text{mim}]^+ [\text{DEHP}]^- / [\text{N}_{1444}]^+ [\text{NTf}_2]^-$, le coefficient de distribution de Nd(III) atteint une valeur de l'ordre de 10^3 dans les conditions optimales.

Le **Tableau 1.5** présente des exemples de mécanismes d'extraction obtenus dans des solvants organiques classiques et dans des LIs pour des systèmes identiques. Pour un même extractant, l'extraction se fait selon un mécanisme différent en présence d'un solvant organique classique ou un LI.

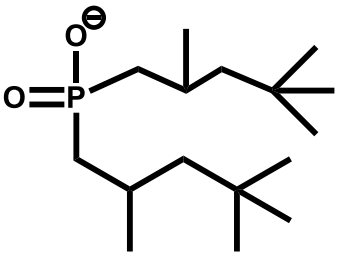
Le **Tableau 1.6** présente quelques exemples de TSILs où l'anion est un extractant capable d'extraire des TRs.

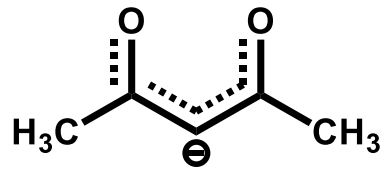
Tableau 1.5. Comparaison de mécanismes d'extraction de TRs par des extractants dans des solvants organiques classiques et dans des LIs.

Système : Extractants dans des solvants organiques classiques	Système : Extractants dans des LIs	Référence
$[Ln(H_2O)_n]_{aq}^{3+} + 3Htta_{orga}$ $\leftrightarrow [Ln(tta)_3(H_2O)_{n-6}]_{orga} + 3H_{aq}^+ + 6H_2O_{aq}^*$ <p style="text-align: center;">Échange cationique</p>	$Ln_{aq}^{3+} + 4Htta_{LI} + [C_4mim]^+[Ntf_2]^-$ $\leftrightarrow [C_4mim]^+[Ln(tta)_4]_{LI}^- + 4H_{aq}^+$ $+ Ntf_{2aq}^-$ <p style="text-align: center;">Échange avec le composant anionique du LI</p>	[93]
$2Eu_{aq}^{3+} + 3H_2(DEHP)_{2\ orga}$ $\leftrightarrow 2[Eu(DEHP)_3]_{orga} + 6H_{aq}^+$ <p style="text-align: center;">Échange cationique</p>	$Eu_{aq}^{3+} + 3NO_3^-_{aq} + 3[N_{1888}]^+[DEHP]^-$ $\leftrightarrow Eu(NO_3)_3 \cdot 3[N_{1888}]^+[DEHP]_{LI}^-$ <p style="text-align: center;">Transfert de paires d'ions</p>	[101]
$Sc_{aq}^{3+} + 2Cyanex\ 925_{orga} + 1,5[SO_4]_{aq}^{2-}$ $\leftrightarrow Sc(SO_4)_{1,5} \cdot 2Cyanex\ 925_{org}$ <p style="text-align: center;">Mécanisme de solvatation</p>	$Sc_{aq}^{3+} + 3Cyanex\ 925_{LI} + 3[C_8mim]^+$ $\leftrightarrow [Sc(Cyanex\ 925)_3]_{LI}^{3+} + 3[C_8mim]_{aq}^+$ <p style="text-align: center;">Échange avec le composant cationique du LI</p>	[102]

*Dans ce cas, il existe une possibilité de remplacement des molécules d'eau dans la sphère de coordination du complexe par une molécule d'extractant protoné dans le complexe formé

Tableau 1.6. Exemples des TSILs où l'anion fait office d'extractant pour l'extraction des TRs.

Anions des TSILs	Cations des TSILs	Ion ciblé	Conditions expérimentales d'études	Commentaires intéressants	Mécanisme proposé	Référence
 <p>Cyanex 272 déprotoné</p>	[P ₆₆₆₁₄] ⁺	La(III), Ce(III)	- Phase organique : 0,1M TSIL (Cyphos 104) /Toluène - Phase aqueuse : [M(III)]=0,01 M en milieu nitrate	- La sélectivité S _{Ce/La} augmente de 0,5 à 3,8 avec l'augmentation du pH	Le mécanisme le plus probable est: $M(NO_3)_3_{aq} + 3[R_3R'P]^+[A]^-_{org} \leftrightarrow 3[R_3R'P]^+[NO_3]^- + MA_3_{org}$ Où R ₃ R'P est le cation du TSIL et A est bis(2,4,4triméthylpentyl) phosphinate (Cyanex 272 déprotoné)	[103]
DEHPA déprotoné	[N ₂₂₂₂] ⁺	La(III), Nd(III), Eu(III), Dy(III), Er(III)	- Phase organique : 4,5x10 ⁻³ M [N ₂₂₂₂] ⁺ [DEHP] ⁻ /Heptane - Phase aqueuse : [M(III)]=3x 10 ⁻⁴ M, milieu: 0,2M NaCl, pH=4,76	- La séquence de l'extraction va des TRs légers aux TRs lourds	Le mécanisme n'est pas proposé mais des caractérisations IR et XPS montrent que la complexation se fait entre [DEHP] ⁻ et les ions TRs et qu'un mécanisme mixte d'appariement d'ions et d'échange cationique est possible	[104]



Hfac

Hexafluoroacétylacétonate

[Chol]⁺

Nd(III)

- Phase LI : 4,5x10⁻³M

[Chol]⁺ [hfac]⁻ / [Chol]⁺ [NTf₂]⁻

- Phase aqueuse :

[Nd(III)]=3x10⁻⁴ M, milieu:

0,2M NaCl, pH=4,76

- L'extraction totale des ions Nd(III) a été possible avec 60 mmol.kg⁻¹ [Chol]⁺ [hfac]⁻.

- La capacité d'extraction maximale du [Chol]⁺ [NTf₂]⁻ du complexe Nd(III)-[Chol]⁺ [hfac]⁻ est égale à 43 mmol.kg⁻¹.

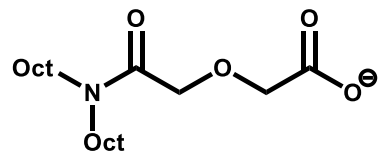
Il a été montré que Nd(III) était extrait via un complexe anionique

tétrakis(hexafluoroacétylacétonato)néodyme(III), avec un cation choline comme contre-ion

[Chol][Nd(hfac)₄]

[105]

Lors de l'extraction, un échange d'ions s'est produit et trois ions [Chol]⁺ ont été transférés dans la phase aqueuse



DGA

[N₁₈₈₈]⁺

Nd(III)

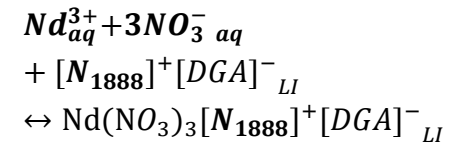
- Phase LI : 0,04M

[N₁₈₈₈]⁺ [DGA]⁻ / [N₁₈₈₈]⁺ [NO₃]⁻

- Phase aqueuse :

[Nd(III)]=7x10⁻⁴ M, T=300K, milieu : 0,1M NaNO₃, 1<pH<6,6

- Le coefficient de distribution pour l'extraction du Nd(III) par [N₁₈₈₈]⁺ [DGA]⁻ dans [N₁₈₈₈]⁺ [NO₃]⁻ était supérieur à celui de l'extraction par HDGA. dans [N₁₈₈₈]⁺ [NO₃]⁻, à des valeurs de pH >2.



[106]

1.2.4. Séparation membranaire

La séparation membranaire est un procédé dans lequel une membrane permet le passage sélectif de substances entre deux milieux qu'elle sépare lorsqu'il existe une certaine force motrice (telle qu'une différence de pression, une différence de concentration ou une différence de potentiel) des deux côtés de la membrane. Cette méthode est efficace, économe en énergie et peut réduire la consommation de solvants organiques, et peut ainsi être considérée comme une technologie verte pour la séparation des TRs [107].

Les membranes décrites dans la littérature peuvent être divisées en deux catégories : les membranes liquides (LM) (telles que les membranes liquides en solution (BLM) non miscibles à l'eau ou les membranes liquides supportées (SLM) constituées d'un polymère poreux mince dans lequel les pores sont remplis par un solvant) et les membranes non-liquides [108]. Pour certaines d'entre elles, une séparation remarquable est observée, mais leur utilisation industrielle n'a pas donné satisfaction en raison de leur mise en œuvre complexe et de la faible stabilité de la membrane dans certains cas [107].

1.2.5. Adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de matière où un ion métallique cible est transféré d'une phase liquide vers un adsorbant. L'ion métallique s'adsorbe grâce à des interactions de natures chimiques ou physiques [109].

Le processus d'adsorption est de plus en plus répandu dans les procédés industriels parce que c'est un processus économique, facile à mettre en œuvre et applicable sur une large gamme de pH. De plus, l'adsorption peut être efficace pour des solutions de faibles concentrations et peut ainsi être utilisée pour purifier des effluents industriels et éliminer les cations métalliques des milieux aqueux [110],[111]. L'intérêt de ce processus réside dans la flexibilité de sa conception et de son fonctionnement et, dans de nombreux cas, des effluents traités de haute qualité pourront être obtenus. À titre d'exemple, Liyan *et al.*[112] ont montré que 3 g.L⁻¹ de poudre de charbon actif, de charbon actif granulé ou de cellules grasses biomimétiques ont éliminé entre 70 et 90% de produits chimiques organiques hydrophobes par des procédés d'adsorption à partir des lixiviats bruts produits dans une décharge à Shanghai en Chine.

L'adsorbant utilisé dans ce processus doit présenter certaines propriétés, et en particulier une structure poreuse et une surface spécifique élevée. Une large gamme d'adsorbants montrant des affinités envers les ions des TRs a attiré l'attention des chercheurs : on peut citer le charbon actif, les zéolithes, la bentonite, la tourbe, la sciure de bois et des biomatériaux [113].

1.2.5.1. Les différents types d'adsorbants des TRs

Quelques familles d'adsorbants utilisées dans le processus d'extraction des TRs font l'objet des paragraphes suivants.

1.2.5.1.1. Les zéolites

Les zéolites sont des matériaux microporeux cristallins naturels ou synthétiques, découverts en 1756 par le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt et font partie d'une grande famille d'aluminosilicates ordonnés [114]. Ces matériaux connaissent un essor considérable depuis leur première synthèse et sont appliqués dans différents domaines allant de la chimie fine au traitement des eaux [115–117]. Les zéolitiques sont commercialisés notamment pour leur adsorption sélective de petites molécules gazeuses, telles que l'azote et l'oxygène. [118]. Leurs excellentes propriétés d'adsorption, particulièrement pour les TRs, ont été attribuées à leurs petits diamètres de pores d'environ 5 Å, leur surface relativement élevée (250-800 m² g⁻¹) et leurs porosités ajustables [119].

Les zéolithes sont généralement composées d'une charpente aluminosilicate qui comprend un arrangement tétraédrique de cations de silicium (Si⁴⁺) et de cations d'aluminium (Al³⁺) liés entre eux par des anions d'oxygène (O²⁻), comme le montre la **Figure 1.10**. Cet arrangement tridimensionnel infini de tétraèdres TO₄ (T =Al ou Si) forme une structure microporeuse (taille des pores < 2 nm) parfaitement définie générant des canaux, des cages et des cavités présentant une distribution en taille de pores très étroite [120]. Les propriétés texturales des zéolites peuvent être ajustées en faisant varier le rapport Si/Al [121].

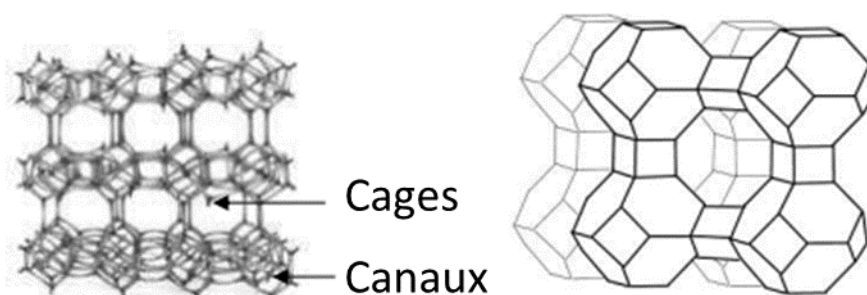


Figure 1.10. Schéma illustrant la structure cristalline des zéolithes et la structure tridimensionnelle 3D montrant les cages et les canaux.

Des matériaux zéolitiques ont été modifiés par des ligands pour étudier leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis des TRs [122].

Abdel-Magieda *et al.* [123] ont synthétisés des nanoparticules (NPs) de zéolite ZIF-8 avec différents diamètres de pores pour l'extraction des ions La(III), Sm(III) et Dy(III). Leurs matériaux ont montré une plus grande affinité d'adsorption des ions de TRs lourdes telles que Dy(III) que des ions de TRs légères et moyennes respectivement La(III) et Sm(III). Des capacités d'adsorption élevées (430,4 mg.g⁻¹ pour Dy(III) et 281,1 mg.g⁻¹ pour Sm(III)) mais une capacité modérée pour La(III) (28,8 mg.g⁻¹) à pH=7 (C₀ (NPs-ZIF-8) =0,25 mg.mL⁻¹), ainsi qu'une grande stabilité des NPs-ZIF-8, font de ces matériaux ZIF-8 un adsorbant efficace pour la récupération de ces trois ions lanthanidiques à partir d'une solution aqueuse.

1.2.5.1.2. *Les réseaux organométalliques (MOFs)*

Les réseaux organométalliques (MOFs) ont été découverts par Hoskins et Robson en 1989 [124]. Ces matériaux poreux hybrides cristallins sont synthétisés à partir d'ions métalliques ou d'amas d'ions coordonnés avec des ligands organiques dans des réseaux ordonnés à une, deux ou trois dimensions [125]. Différents types de MOFs sont mentionnés dans la littérature tels que MOF-2, HKUST-1, MOF-177, MIL-101, NU-110 [126].

Leur structure poreuse associée à une surface ultra-élevée (atteignant des surfaces spécifiques jusqu'à $7000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [127] pour certains types de MOFs), les différentes combinaisons possibles des composants organiques et métalliques expliquent l'intérêt considérable qui leur est porté actuellement. Les MOFs ont d'ailleurs été utilisés pour l'adsorption des TRs [128],[129].

Kavun *et al.*[130] ont développé un adsorbant stable MOF nommé MIL-101(Cr) fonctionnalisé avec un des trois composés organophosphorés : TBP, HDEHP et Cyanex 272 dissous dans du toluène. Les produits obtenus ont été nommés MIL-101-Cx%, MIL-101-Hx% et MIL-101-Tx%, où x désigne le pourcentage en masse de composant ajouté au toluène et C, H et T sont attribués respectivement au Cyanex-272, HDEHP et TBP. Les efficacités d'adsorption de ces matériaux fonctionnalisés ont été étudiées vis-à-vis des ions Nd(III), Gd(III) et Er(III) à partir de solutions aqueuses. Les études d'adsorption ont montré une plus grande affinité de tous les matériaux fonctionnalisés pour les TRs les plus lourds. Une capacité d'adsorption de $57,5 \text{ mg.g}^{-1}$ pour Er(III) a été obtenue avec MIL-101-H50, plus grande que les deux autres matériaux (de l'ordre de $48,9 \text{ mg.g}^{-1}$ avec MIL-101-C50 et $37,2 \text{ mg.g}^{-1}$ avec MIL-101-T50) à pH optimal=5,5. De plus, une extraction importante de 95% pour les ions Er (III) dans un mélange tri-élémentaire (Nd(III), Gd(III) et Er(III)) a été montrée pour MIL-101-T50.

Cependant, malgré l'intérêt croissant pour les MOFs en tant qu'adsorbants des TRs, leurs applications commerciales et industrielles restent entravées par plusieurs problèmes, tels que des coûts de production élevés ou une stabilité insuffisante dans les conditions d'extraction.

1.2.5.1.3. *Les matériaux à base de carbone*

Récemment, une attention croissante a été accordée aux matériaux à base de carbone dans des applications pour l'extraction en phase solide en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques [131]. Le carbone peut se présenter à plusieurs états d'oxydation et/ou nombres de coordination. Il possède plusieurs formes allotropiques telles que le graphite, le graphène, l'oxyde de graphène (GO), les nanotubes de carbone (NTC), les nano-fibres de carbone, entre autres. Les adsorbants à base de carbone mésoporeux, de nanotubes et de graphène ont été largement utilisés dans des travaux sur la séparation des TRs [132].

Certaines études ont montré la possibilité d'incorporer des agents de fonctionnalisation dans les défauts de ces matériaux. Cette fonctionnalisation permet d'améliorer l'efficacité de l'adsorption ou d'apporter des propriétés supplémentaires : la magnétite par exemple qui facilite l'élimination du matériau de la solution par application d'un champ magnétique externe.

Ghobadi *et al.* ont décrit l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de graphène (GO) contenant du MnFe_2O_4 ($\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$) ayant des propriétés magnétiques pour adsorber les éléments des TRs. La surface des nanoparticules magnétiques en présence de GO passe de 68,5 à 98 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [133]. Une capacité d'adsorption maximale à des conditions optimales : pH = 7 (< pH=8 où les cations des TRs se précipitent, selon leurs travaux, sous forme des hydroxyde) et température ambiante pour La(III) et Ce(III) était respectivement de 1001 et 982 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ avec $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$. Ces capacités sont significativement plus élevées que celles obtenues avec MnFe_2O_4 (La =785 et Ce =770 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). De plus, les auteurs ont montré que le $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ était un adsorbant réutilisable sur plusieurs cycles, avec une cinétique d'adsorption rapide, une bonne stabilité chimique et une séparation facilitée par ses propriétés magnétiques.

1.2.5.1.4. Les adsorbants polymériques

L'adsorbant polymérique traditionnel est le polystyrène-divinylbenzène macroporeux (PS-DVB), dont la structure est hydrophobe avec une surface spécifique allant jusqu'à 800 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [134]. Une fonctionnalisation par imprégnation a été appliquée avec succès pour augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux polymériques et pour augmenter le processus d'échange d'ions grâce aux groupes fonctionnels de surface [135–137]. Ces dernières années, des adsorbants polymériques imprégnés par différents extractants ont été utilisés pour adsorber des TRs [138].

Kondo *et al.* a étudié la séparation des ions lanthanides avec des microcapsules de polymère DVB contenant l'acide mono-2-ethylhexyl (2-Ethylhexyl) phosphonique (HEHEHP) [139]. Les ions lanthanidiques étudiés étaient les ions La(III), Ce(III) et Pr(III) (TRs légers), Sm(III), Eu(III) et Gd(III) (TRs moyens), Ho(III) et Er(III) (TRs lourds) et Y(III). L'adsorption et l'éluion de ces ions ont été réalisées en ajustant les valeurs de pH de la solution aqueuse d'alimentation et chaque ion lanthanidique a été obtenu à une pureté supérieure à 95 %.

Par ailleurs, Roosen *et al.* [140] ont étudié l'adsorption des TRs avec du chitosane fonctionnalisé par l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou l'acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA). Il a été montré une quantité totale de Nd(III) adsorbée par le chitosane non fonctionnalisé très faible (<10 mg de Nd(III) par g de chitosane). Les capacités d'adsorption maximales ont été augmentées par le chitosane-EDTA (74 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et le chitosane-DTPA (77 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Une sélectivité importante Nd(III)/Dy(III) a été mise en évidence à pH=1 où Nd(III) est à peine adsorbé (3,6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) alors qu'une quantité plus importante de Dy(III) (16,3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est complexée au chitosane-DTPA à cette valeur de pH. Le chitosane-DTPA a été régénéré et réutilisé sur trois cycles d'adsorption consécutifs avec à chaque fois une quantité adsorbée comparable à celle de la première utilisation (l'efficacité de l'adsorption a été diminuée seulement de 2% après chaque cycle).

1.2.5.1.5. Les silices mésoporeuses ordonnées (SMO)

Les silices mésoporeuses ordonnées (SMO) sont des matériaux à base de silice qui ont suscité l'intérêt des chercheurs pour différentes applications incluant l'extraction des TRs. Étant donné que notre travail utilise ces silices mésoporeuses ordonnées, ces matériaux seront décrits en détail dans le **paragraphe 1.3**.

1.2.5.2. Mécanismes d'interaction adsorbat-adsorbant

1.2.5.2.1. Adsorption physique

En adsorption physique, l'adsorbat n'adhère à la surface que par des interactions intermoléculaires faibles de type Van der Waals dans un milieu à basse température et dans des conditions de pH appropriées.

1.2.5.2.2. Adsorption chimique

En adsorption chimique, les molécules d'adsorbat sont retenues sur un solide par des liaisons chimiques (covalentes, ioniques) créées par des interactions fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat.

1.2.5.3. Les facteurs affectant le processus d'adsorption

L'adsorption peut être influencée par plusieurs facteurs. Nous pouvons souligner parmi ces facteurs :

- La quantité d'adsorbant utilisé qui influence l'efficacité d'adsorption d'un système. En augmentant la quantité de l'adsorbant utilisé, le nombre de sites actifs responsables de l'adsorption des espèces chimiques présentes est plus important et donc l'efficacité du système est améliorée.
- La concentration initiale de l'adsorbat dans la solution : l'augmentation de cette concentration permet d'avoir plus d'espèces chimiques présentes qui peuvent diffuser vers la majorité des sites actifs de l'adsorbant.
- Le pH de la solution : ce paramètre est très important dans les études d'adsorption car en fonction de celui-ci la surface de l'adsorbant et les ions métalliques qui se trouvent dans la solution peuvent être chargés différemment.
- Le temps de contact : c'est un paramètre fondamental qui permet de suivre la vitesse du processus d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat depuis le premier contact jusqu'à ce que l'équilibre soit établi.
- La température du système d'étude qui permet de jouer sur les solubilités, les mobilités des différents composés qui se trouvent dans la solution d'étude, les énergies cinétiques ainsi qu'un certain nombre de paramètres thermodynamiques (variation d'enthalpie, variation d'enthalpie libre et variation d'entropie) des systèmes.
- La force ionique de la solution qui est aussi un paramètre important dans le processus d'adsorption.

1.3. Les silices mésoporeuses ordonnées (SMO)

Au début des années 1990, des chercheurs de la société « Mobil Oil » ont synthétisé des matériaux silicatés mésoporeux ordonnés pour la première fois reconnus sous le nom de la famille « M41S » [141–143]. La famille « M41S » regroupe les différents types des MCM (*Mobil Composition of Matter*) synthétisés grâce à l'interaction entre une source de silice et des tensioactifs en conditions basiques. On peut citer parmi les types les plus connus de cette classe : MCM-41 (structure hexagonale) [142], MCM-48 (structure cubique) [144] et MCM-50 (structure lamellaire) [145] (**Figure 1.11**). De nombreux travaux ont été publiés sur cette famille de matériaux de 1999 à 2022 (**Figure 1.12**). Toutefois, la MCM-41 a été la plus étudiée parce qu'elle est thermiquement stable et que son protocole de synthèse est facile par comparaison à celle des autres membres de cette famille [146],[147].

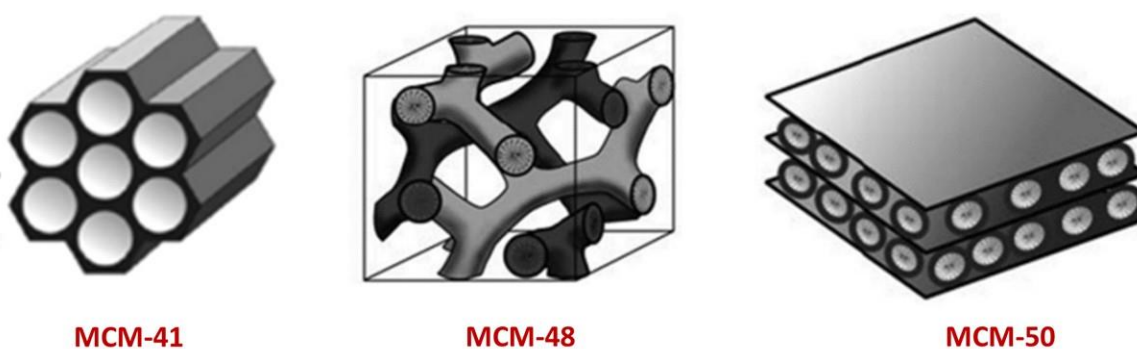


Figure 1.11. Représentation schématique de la structure hexagonale de la MCM-41 (gauche), structure cubique de la MCM-48 (milieu) et lamellaire de la MCM-50 (droite).

En 1998, une nouvelle famille de matériaux, SBA-*n* (*Santa Barbara Amorphous*), avec une diversité d'arrangements périodiques, a été synthétisée à partir de tensioactifs anioniques et cationiques sous des conditions très acides. Cette famille regroupe : SBA-1 (cubique), SBA-11 (cubique), SBA-12 (réseau hexagonal tridimensionnel (3D)), SBA-14 (lamellaire), SBA-15 (réseau hexagonal bidimensionnel (2D)) et SBA-16 (structurée en cage cubique) [148],[149]. La structure de la SBA-15, avec des tailles de pores uniformes jusqu'à environ 30 nm ainsi qu'une stabilité hydrothermale élevée et des pores relativement grands (4,6 à 30 nm) a suscité un vif intérêt.

Ces matériaux mésoporeux sont attractifs du fait qu'ils combinent en un seul solide à la fois les propriétés d'un réseau de silice tridimensionnel rigide et la réactivité chimique particulière du ou des composants organiques. Par conséquent, ces matériaux sont prometteurs pour plusieurs applications.

Par rapport aux autres solides avec une porosité non ordonnée, les SMO (M41S et SBA-*n*) présentent des avantages non négligeables, tels que :

- la surface spécifique importante permettant de greffer un très grand nombre de groupes fonctionnels à la surface [150],[151].

- les canaux hautement ordonnés avec des tailles de pores bien uniformes qui apportent une très bonne accessibilité aux sites actifs (jusqu'à 100 % des groupes fonctionnels sont susceptibles d'être accessibles) [152–155].

- l'arrangement spatial régulier des canaux assurant une efficacité du transfert de matière des espèces à l'intérieur du matériau mésoporeux [156],[157].

- une bonne stabilité mécanique et hydrothermale pour certaines structures mésoporeuses ayant subi un traitement post-synthétique *ad-hoc* [158],[159].

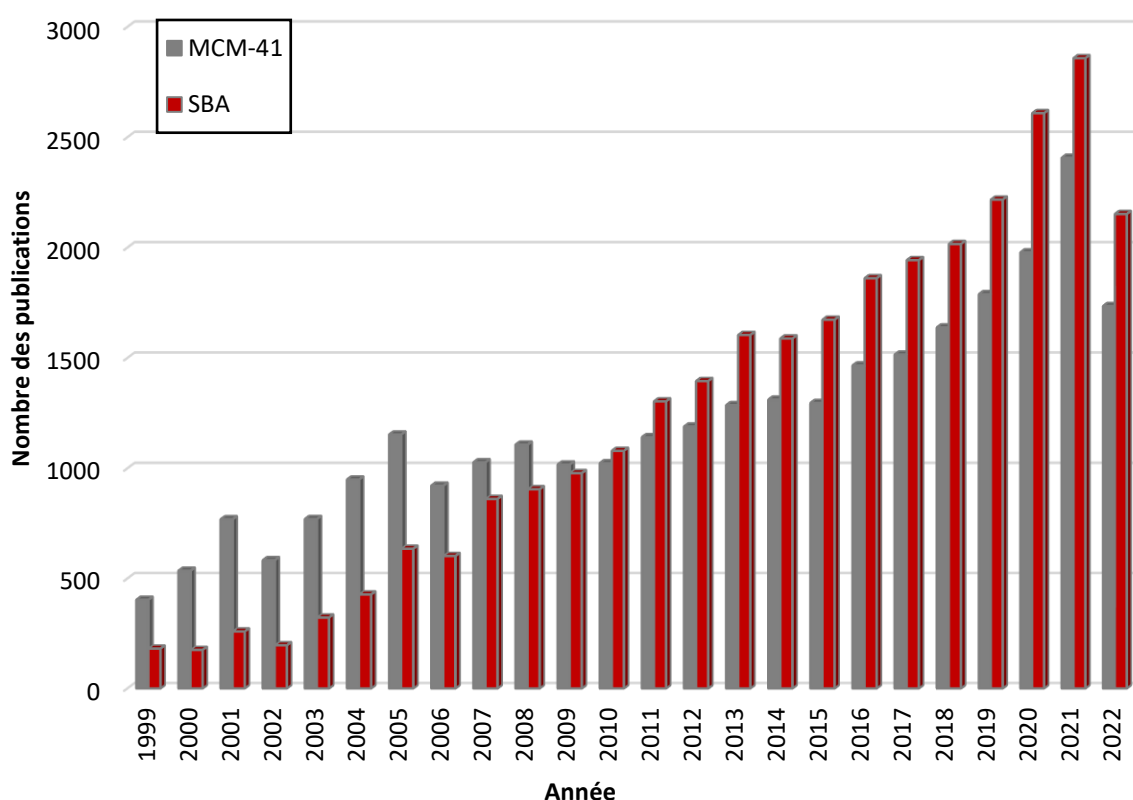


Figure 1.12. Évolution du nombre de publications concernant les matériaux MCM-41 et SBA selon « Science direct » de 1999 à 2022.

1.3.1. Chimie des SMO

Les SMO sont constituées d'une charpente en silice amorphe délimitant des canaux et/ou des cavités bien ordonnées et arrangées régulièrement. Les pores des SMO sont de taille uniforme avec des diamètres compris entre 2 et 50 nm selon la définition de l'IUPAC. La présence de groupements silanols sur la paroi des SMO rend la surface hydrophile.

Les matériaux mésoporeux à base de MCM-41 possèdent des pores en forme de canaux cylindriques en structure hexagonale. Le diamètre des pores peut varier dans la plage de 1 à 10 nm avec une surface élevée autour de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des volumes de pores supérieurs à $0,5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. Ces matériaux présentent une bonne stabilité thermique, hydrothermale et une bonne résistance à l'hydrolyse.

Nous allons nous concentrer sur la famille « M41S », qui constitue le matériau de base dans nos travaux. Nous commencerons par une brève explication du mécanisme par lequel les matériaux de cette famille sont formés. Puis nous verrons les différentes interactions « tensioactif-précurseur silicaté » indispensables à la synthèse de ces solides mésoporeux. Cela nous permettra de nous focaliser sur le cas de MCM-41 pour la suite.

1.3.2. Mécanisme de synthèse des M41S

Depuis leurs découvertes, un grand nombre d'études a été réalisé sur la formation de ces matériaux de « M41S » [160]. Les méthodes de synthèse mentionnées dans la littérature sont réalisées avec différentes sources de silice, des conditions expérimentales variées et différents types des tensioactifs [161–164]. Un aspect commun à toutes ces voies de synthèse est l'utilisation de quatre réactifs essentiels : un tensioactif, une source de silice, un agent minéralisant et un solvant. Le tensioactif ou agent structurant, molécule organique avec une extrémité hydrophile et une extrémité hydrophobe composée d'une chaîne hydrocarbonée, est un agent qui organise la structure lors de la synthèse. Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), un tensio-actif de type ammonium quaternaire, est le tensioactif le plus utilisé dans les milieux basiques. Cependant, d'autres agents structurants (par exemple hydroxyde de cetyltriméthylammonium (CTMA-OH), chlorure de cetylbenzylidiméthylammonium (CBDAC)) sont fréquemment utilisés dans les synthèses de matériaux mésoporeux [163–165]. Les tétraalkoxysilanes ($\text{Si}(\text{OR})_4$), tels que l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) $[(\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4)]$ et l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) $[(\text{Si}(\text{OCH}_3)_4)]$ sont néanmoins les sources de silice les plus utilisées [166].

La synthèse de ces matériaux est relativement facile mais certaines conditions expérimentales de synthèse telles que le pH du milieu, la température, les agents tensio-actifs utilisés, la durée d'agitation, le type et la concentration des réactifs vont avoir une influence sur la structuration et définir, par la suite, les caractéristiques morphologiques finales de ces matériaux.

La préparation de ces matériaux repose sur l'utilisation de grosses molécules tensioactives capables de former en solution aqueuse des micelles (cationiques, anioniques, neutres ou non ioniques) et de s'associer avec des précurseurs silicatés. Un processus de polycondensation hydrolytique, suivi d'un vieillissement et d'un séchage permet d'obtenir ces matériaux.

Deux voies peuvent être efficaces pour mieux comprendre le mécanisme par lequel ces méso-structures sont formées, soit le processus « *Liquid Crystal Templating* » (LCT) proposé par Beck *et al.*[141] soit des processus d'auto-assemblage coopératifs (représenté dans la **Figure 1.13**). En LCT (voie 1), la forte concentration du tensioactif entraîne la formation d'une phase cristalline liquide où des micelles (sphériques, cylindriques, hexagonales, cubiques ou lamellaires) sont préalablement organisées sans que la présence des précurseurs inorganiques soit nécessaire, et le réseau solide se construit par la suite grâce à des réactions de condensation et de polymérisation du précurseur silicaté autour de la phase micellaire. Mais

cette phase cristalline liquide peut également se former à des concentrations de molécules tensioactives faibles, avec un auto-assemblage coopératif de l'agent structurant et des espèces inorganiques préalablement ajoutées (voie 2). Dans ce cas, la mésophase hybride peut se développer directement.

Une dernière étape d'élimination du tensioactif pour la libération des pores est nécessaire, et peut se faire par différentes méthodes, souvent par l'extraction par HCl/éthanol ou par calcination [167].

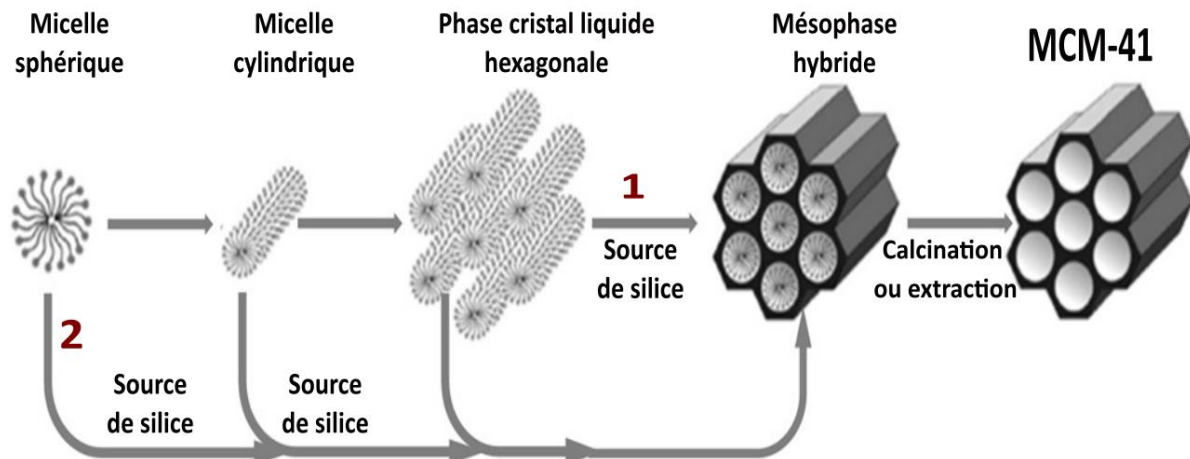


Figure 1.13. Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux (ici MCM-41) avec les deux voies proposées.

1.3.3. Interactions entre le tensioactif et la phase inorganique

Plusieurs études montrent que la formation de la mésophase hybride dépend fortement des interactions établies entre le tensioactif organique et le précurseur de silice (la phase inorganique). La nature des interactions est imposée par la nature du tensioactif (noté S), de la source de silice (notée I) et des espèces pouvant être solubilisées dans le milieu aqueux (notées X).

Tout d'abord, il est possible de classer les molécules de tensioactifs en quatre grandes familles selon la nature de leurs têtes polaires :

- Les tensioactifs anioniques
- Les tensioactifs cationiques
- Les tensioactifs neutres (ou non ioniques)
- Les tensioactifs amphiphiles (zwitterioniques)

Différents types d'interactions entre la phase organique et la phase inorganique ont été mis en évidence :

1. Des interactions électrostatiques peuvent se produire entre un tensioactif (S) et une phase organique (I) ioniques :

- soit d'une manière directe s'ils sont de charges opposées S^+I^- ou S^-I^+ .

- soit d'une manière indirecte s'ils sont de même charge. Dans ce cas, l'interaction se fait grâce à l'intercalation d'un contre ion de charge opposée présent en solution (X^- ou M^+) : $S^+X^-I^+$ en solution acide (généralement des ions halogénures ; $X^-=Cl^-, Br^-$) ou $S^-M^+I^-$ en solution basique (généralement des cations alcalins ; $M^+=Na^+, K^+$)

2. Des liaisons hydrogènes peuvent gouverner la formation de la mésophase hybride dans le cas où des tensioactifs non ioniques et

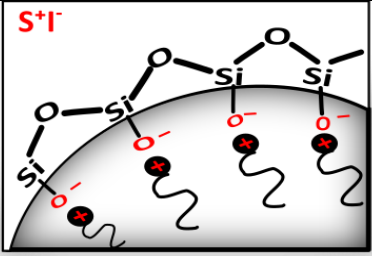
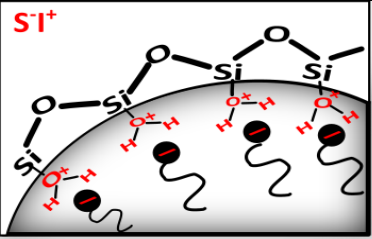
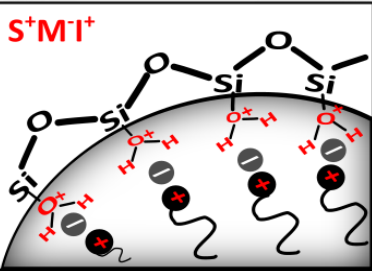
le précurseur inorganique interagissent grâce à une liaison hydrogène : S^0I^0 .

Une combinaison des interactions électrostatiques et de liaisons hydrogènes peuvent également avoir lieu dans des solutions très acides et toujours avec des tensioactifs non ioniques. Dans ce cas, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif, qui est neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion : $(S^0H^+)(X^-I^+)$.

3. Des liaisons covalentes (S-I) peuvent se former. Une partie de la phase inorganique (I) contient une chaîne alkyle hydrophobe (S) qui joue le rôle du tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique.

Le **Tableau 1.7** illustre les différentes interactions entre les espèces inorganiques et les tensioactifs.

Tableau 1.7. Exemples des différents types des interactions entre les tensioactifs (S) et les phases inorganiques (I) dans les matériaux mésoporeux.

Famille de tensioactif	Interactions	Type	Conditions		Exemples	Représentation schématique
				Solution		
Ioniques	Électrostatique directe	S^+I^-		Basique	MCM-41, MCM-48, MCM-50 [141]	
		S^+I^+		Neutre ou Acide	XO ₂ Avec X=Zr, Fe [168]	
Ioniques	Électrostatique non directe	$S^+M^+I^+$		Acide	SBA-1, SBA-2, SBA-3 [168]	

Ioniques	Électrostatique non directe	$S^-M^+I^-$	Basique	XO_2 Avec $X=Zn, Al$ [169]	
Non ioniques	Liaisons hydrogènes	S^0I^0	Neutre	HMS(<i>hexagonal mesoporous silica</i>) [170],[171]	
		$(S^0H^+)(M^+I^-)$	Très acide	MSU, SBA-11, SBA-12, SBA-15 [172]	

1.3.4. Propriétés de surface et fonctionnalisation des SMO

Comme mentionné précédemment, les SMO, grâce à leur surface et leurs volumes de pores élevés, leurs tailles de pores uniformes, leur stabilité thermique et chimique, leur résistance mécanique, sont très polyvalents et utiles dans différentes applications [173–175].

Cependant, ces méso-particules ne présentent que deux groupements fonctionnels, silanols et siloxane, à leur surface, ce qui fait que les silices mésoporeuses nues ont des capacités d'extraction et des sélectivités limitées. Par conséquent, en l'état, ces matériaux sont rarement utilisés comme adsorbants pour l'extraction et la purification des TRs. La fonctionnalisation de la surface de ces matériaux avec des composés organiques ou inorganiques conduisant à de nouvelles propriétés physico-chimiques est donc indispensable.

Avant de présenter les différents modes de fonctionnalisation de ces silices, il est essentiel de décrire la chimie de leur surface, essentiellement constituée de groupements silanols Si-OH qui peuvent se présenter sous quatre formes : (i) des silanols terminaux (silanols isolés ou libres), (ii) des silanols géminés, (iii) des silanols éthérés (siloxane) et (iv) des silanols vicinaux (liés par des liaisons hydrogènes) [176], comme le montre la **Figure 1.14**. La fonctionnalisation de ces matériaux est possible principalement grâce à la réactivité et à la concentration élevée de ces groupements à la surface, ce qui en fait un excellent support pour y ancrer des ligands.

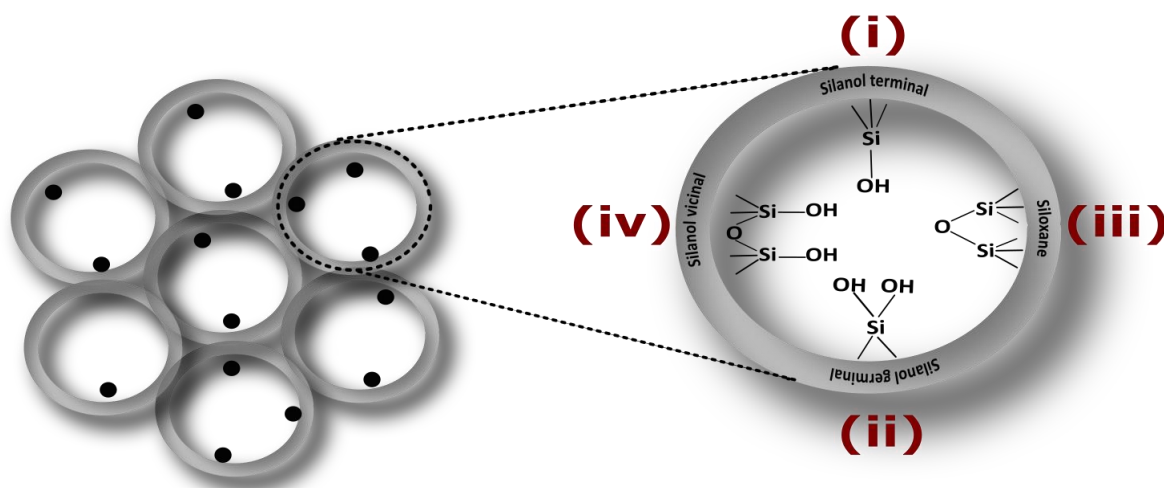


Figure 1.14. Les différents types de groupes silanols sur la surface des méso-particules des SMO.

1.3.4.1. Les différents modes de fonctionnalisation

L'incorporation des groupements fonctionnels peut se faire de trois manières : par (i) la fonctionnalisation de la source de silice, (ii) l'utilisation d'un tensioactif déjà fonctionnalisé (ii) ou la modification de la silice mésoporeuse une fois synthétisée [177],[178].

Globalement deux approches sont principalement utilisées pour incorporer les différents groupements fonctionnels dans les matériaux mésoporeux, à savoir les méthodologies « *in situ* » et les méthodologies « post-synthèse » [179].

Dans les sections suivantes, les méthodes de fonctionnalisation (co-condensation, encapsulation, greffage, échange d'ions et imprégnation) (**Figure 1.15**) sont présentées avec un focus sur les différents types des ligands par lesquels ces matériaux ont été fonctionnalisés et en montrant l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés texturales et structurales des matériaux modifiés.

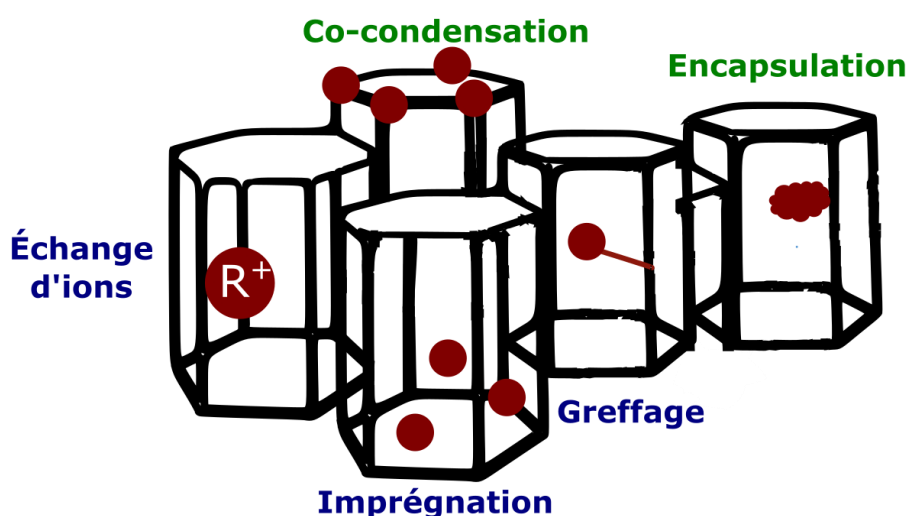


Figure 1.15. Schéma illustrant différentes méthodes de fonctionnalisations (*in situ* en vert ou *post-synthèse* en bleu) des silices mésoporeuses.

1.3.4.1.1. Méthodologies « *In situ* »

Co-condensation

La fonctionnalisation « *in situ* » par co-condensation, implique l'inclusion d'un agent structurant, d'une source de silice ou d'autres réactifs (par exemple un ligand) pendant la synthèse du matériau mésoporeux afin d'influencer la chimie de la surface finale (et/ou les propriétés structurales) du produit synthétisé [180].

Un exemple de cette méthode de fonctionnalisation par co-condensation est illustré dans la **Figure 1.16**.

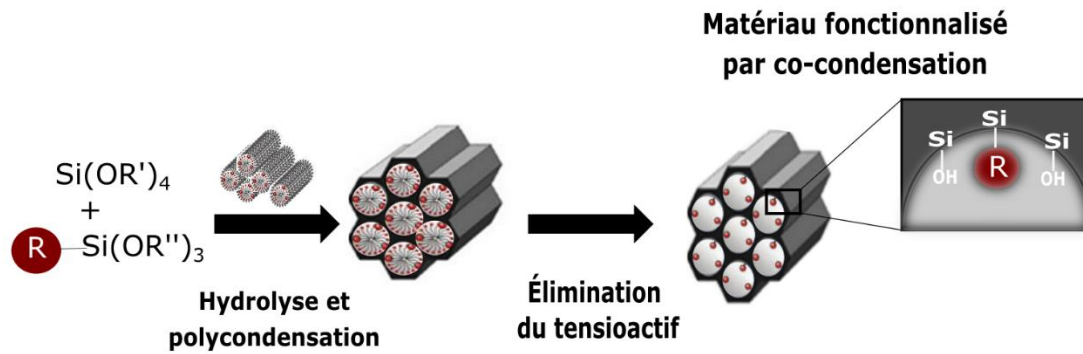


Figure 1.16. Schéma illustrant la méthode de fonctionnalisation par co-condensation.

Cette approche consiste à ajouter des agents de fonctionnalisation lentement dans le milieu réactionnel en même temps ou en séquence de sorte qu'ils subissent une hydrolyse et une condensation autour de la structure durant le processus de synthèse de la charpente du matériau, conduisant à la formation de méso-particules fonctionnalisées en une seule étape et, le plus souvent, avec une forte charge en ligands [177]. Le type d'agent de fonctionnalisation utilisé va définir la structure du matériau synthétisé et sa composition chimique. Celui-ci peut alors être greffé d'une manière homogène à la surface externe ou interne des particules en formant des liaisons covalentes avec la matrice inorganique ou être incorporé dans la matrice silicique dans des zones spécifiques grâce à des interactions physiques [181],[182].

L'une des applications de ce mode de fonctionnalisation la plus utilisée pour introduire des fonctionnalités chimiques est l'incorporation d'autres éléments que le silicium (tels que Al, Ti, Ce...) dans la charpente de la silice [183]. Ainsi, un grand nombre de méthodologies pour l'incorporation de métaux divers dans ces matériaux mésoporeux a été rapporté dans la littérature [184–186].

Un avantage majeur de la méthode de co-condensation réside dans sa simplicité et sa réalisation en une seule étape, limitant ainsi le risque de contaminations ou la perte de matière qui peuvent se produire plus facilement avec les autres méthodes de fonctionnalisation post-synthétique effectuées en plusieurs étapes [187]. De plus, cette approche garantit généralement l'obtention de surfaces et de volumes de pores élevés. Par contre, des optimisations sont nécessaires dans certains cas. En effet, certains groupements organiques peuvent interférer sur la condensation de la silice et/ou perturber les structures micellaires [177]. Dans certains cas, ces agents peuvent ralentir voire rendre impossible la formation de la matrice mésoporeuse [188]. Pour cette raison, il est nécessaire de choisir soigneusement les espèces réactives et les conditions de réaction utilisées dans les méthodes de co-condensation.

En outre, étant donné que l'agent de fonctionnalisation peut être intégré dans la structure du matériau, le degré de fonctionnalisation ne doit pas excéder 40 % en moles, pour éviter un effondrement du squelette mésoporeux [189]. Quelques exemples de fonctionnalisation atteignant 50-60% molaire restent exceptionnels dans la littérature, et les silices mésoporeuses obtenues ne sont pas très ordonnées [190],[191]. Des travaux ont

cependant été menés pour introduire des teneurs plus élevées en fonctions organiques sans qu'il y n'ait d'effondrement de la structure de la silice mésoporeuse [192].

Encapsulation in situ

Le but de l'encapsulation *in-situ* est d'inclure les agents de fonctionnalisation dans les pores du matériau mésoporeux au cours de sa formation, de manière à ce que ces molécules soient piégées au sein du matériau.

Cette méthode de fonctionnalisation paraît une méthode intéressante vue qu'elle permet de maintenir la mobilité des molécules par laquelle la silice mésoporeuse sera fonctionnalisée. Par contre, les désavantages de cette méthode résident dans la complication du protocole dans certains cas avec la possibilité du blocage des pores de la silice [193].

1.3.4.1.2. Méthodologie « post-synthèse »

La fonctionnalisation post-synthèse consiste à modifier les sites actifs de la surface mésoporeuse après la formation du matériau. Ainsi, les matériaux méso-structurés sont synthétisés puis fonctionnalisés ensuite pour atteindre les propriétés envisagées [194].

Cette fonctionnalisation peut être réalisée par adsorption physique simple ou par liaison chimique via une réaction chimique [195]. Le matériau résultant de ce processus présente des groupes fonctionnels nouvellement introduits en gardant les caractéristiques de la structure de base [196]. Ces méthodes de post-synthèses sont parfois précédées d'une étape d'activation, afin d'améliorer l'affinité de l'agent de fonctionnalisation pour la surface du matériau [197].

Pour modifier les matériaux mésoporeux, différents types de méthodes post-synthèse ont été mentionnées dans la littérature [165], telles que :

- (a) Le greffage
- (b) L'adsorption
- (c) L'imprégnation
- (d) L'échange d'ions
- (e) Le traitement à l'acide
- (f) Le dépôt d'amas métalliques

Dans ce qui suit, nous présenterons en détail les méthodes les plus utilisées.

Greffage

Le greffage, représenté dans la **Figure 1.17**, se fait avec la formation d'une liaison covalente entre le groupement fonctionnel et le groupement silanol du matériau mésoporeux ou d'autres hétéroatomes préalablement ajoutés à la structure [198].

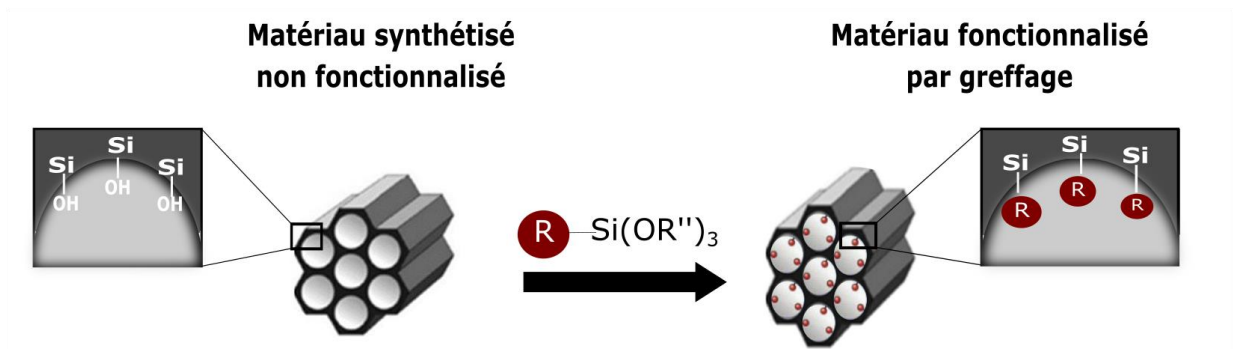


Figure 1.17. Schéma illustrant la méthode de fonctionnalisation par greffage (réaction d'un trialkoxyorganosilane avec les groupes des silanols à la surface du matériau mésoporeux).

Les performances des adsorbants greffés dépendent fortement du groupement de fonctionnalisation choisi. L'une des principales préoccupations concernant le greffage est qu'il réduit la taille des pores des matériaux modifiés, en particulier lorsque les groupes fonctionnels introduits sont volumineux ou en grande quantité, ce qui limite la diffusion vers les sites d'adsorption [199],[200]. Étant donné que les groupements greffés sur la silice mésoporeuse ne sont souvent pas uniformément répartis, la distribution réelle des groupes fonctionnels au sein de la porosité est difficile à contrôler. Cette difficulté peut limiter l'adsorption des ions métalliques lorsqu'une liaison avec deux ou plusieurs ligands de surface est nécessaire [201].

Échange d'ions

La méthode de fonctionnalisation par échange ionique repose sur l'introduction du composé à fonctionnaliser par échange avec un ion échangeable présent initialement à la surface du solide. Ce processus de fonctionnalisation consiste alors à établir des interactions électrostatiques, où les ions présents à la surface du matériau mésoporeux sont échangés avec les ions de fonctionnalisation (**Figure 1.18**) [202].

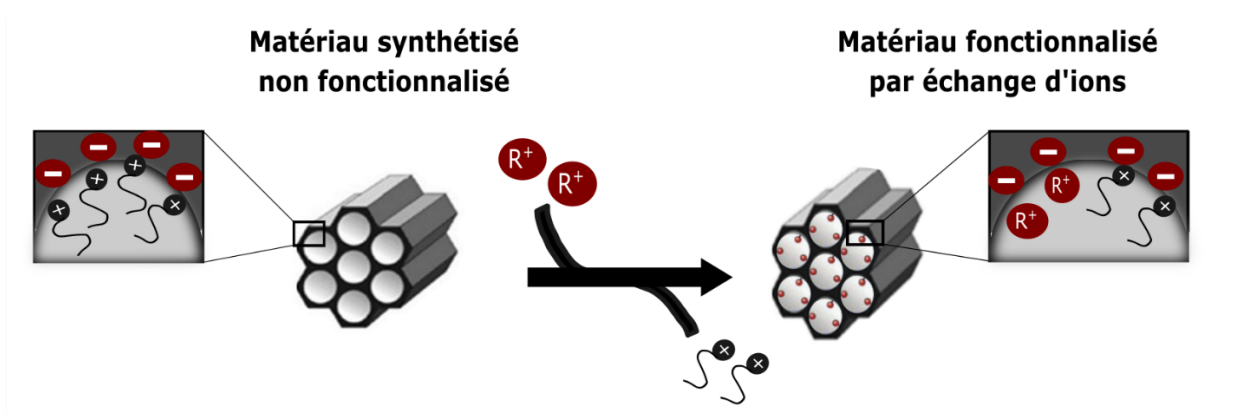


Figure 1.18. Schéma illustrant la méthode de fonctionnalisation par échange d'ions. Un exemple d'échange d'ions entre des tensioactifs chargés positivement et un cation métallique.

Il s'agit généralement d'un échange entre cations, où des ions H^+ (issus des liaisons Si-OH), sont remplacés par d'autres espèces chimiques chargées positivement (principalement des complexes et des ions métalliques). Ce processus est fortement influencé par la concentration en ions de la solution utilisée et par la température du système [203]. De plus, lorsque le matériau mésoporeux ne présente pas de sites actifs contenant des protons échangeables, des processus d'activation avant la procédure de fonctionnalisation par échange d'ions doivent être effectués préalablement.

Imprégnation

Avec ce mode de fonctionnalisation (**Figure 1.19**), le matériau est imprégné par une solution contenant l'agent de fonctionnalisation. Ce dernier est introduit à l'intérieur des pores et adsorbé physiquement à la surface du matériau [202].

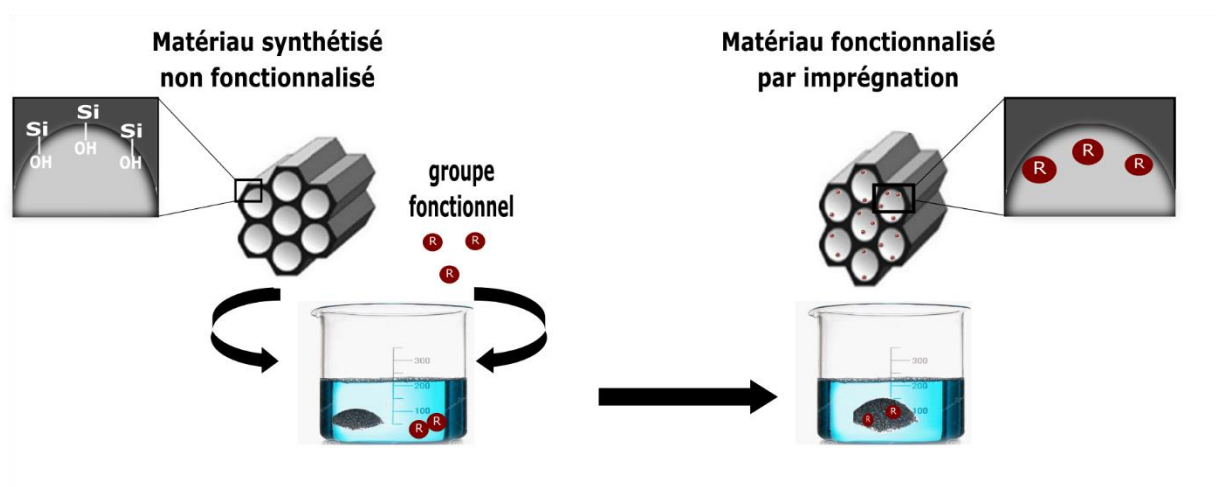


Figure 1.19. Schéma illustrant la méthode de fonctionnalisation par imprégnation.

Ce processus consiste dans un premier temps à dissoudre l'agent de fonctionnalisation dans un solvant organique. Cette solution est ensuite mise en contact avec le solide poreux pour l'introduction des composés souhaités dans les pores par les forces capillaires et le solvant est évaporé ultérieurement.

La solution d'imprégnation et les matériaux à fonctionnaliser sont généralement les deux éléments principaux de cette méthode. En fonction du volume d'imprégnation utilisé comparativement au volume poreux du solide, cette méthode peut être subdivisée en plusieurs catégories : imprégnation par une solution en excès (imprégnation humide), imprégnation par une solution à volume égal (imprégnation sèche) et imprégnation en phase vapeur et multi-imprégnation [204].

Dans la méthode d'imprégnation sèche, la quantité de solvant est ajoutée de manière à juste remplir les pores de l'adsorbant, tandis que dans l'imprégnation humide, la quantité de solvant ajoutée au matériau est bien supérieure au volume des pores. Il peut en résulter le dépôt d'une grande quantité de l'agent de fonctionnalisation au niveau de la surface extérieure du matériau [205–207].

L'avantage principal de cette méthode d'imprégnation, et plus particulièrement de l'imprégnation humide, est que la technique est simple et conduit à de grandes capacités d'adsorption [208].

En comparaison à d'autres approches de fonctionnalisation (comme le greffage et la co-condensation), l'imprégnation des matériaux poreux présente plusieurs avantages. Différents types des composés peuvent être utilisés pour fonctionnaliser les matériaux poreux par imprégnation [177],[209],[210]. Le confinement physique des composés fonctionnels dans les pores du matériau permet également de comprendre les comportements de ces composés fonctionnels vis-à-vis d'une molécule cible d'intérêt (liée à une application précise) sans être altérés par des interactions secondaires provenant de la structure silicique.

Les avantages de ces méthodes post-synthétiques peuvent être résumés ainsi : une structure finale mésoporeuse après la fonctionnalisation qui reste ordonnée avec un taux de fonctionnalisation assez important, un matériau qui présente une bonne stabilité hydrothermale et des groupements fonctionnels qui peuvent être choisis en fonction des objectifs visés.

Cependant, les principales limitations liées à ces méthodes sont le faible contrôle de la localisation finale et de l'arrangement spatial des groupements fonctionnalisés et par conséquent une fonctionnalisation potentiellement non homogène. De plus, dans le cas où des ligands volumineux sont utilisés, une accumulation de ceux-ci aux entrées des cavités est possible, et donc un blocage partiel de la porosité peut se produire. Cette problématique concerne les groupements fonctionnels dont les tailles sont supérieures au diamètre des mésopores. Dans ce cas, ils peuvent ne pas pénétrer dans les canaux mésoporeux et ils peuvent s'accumuler aux entrées de ces canaux.

La méthode de fonctionnalisation doit être choisie en tenant compte de l'application souhaitée de ces matériaux fonctionnalisés.

Les différents avantages et inconvénients déjà mentionnés pour les différentes méthodologies de fonctionnalisation sont résumés dans le **Tableau 1.8**.

Tableau 1.8. Avantages et inconvénients des différentes méthodologies de fonctionnalisation.

Méthode de fonctionnalisation	Avantages	Inconvénients
Co-condensation	<ul style="list-style-type: none"> - Simplicité de cette méthode - Formation de la structure mésoporeuse fonctionnalisée en une seule étape - Limitation des risques de contamination ou de perte de matière - Forte charge en ligands dans certains cas 	<ul style="list-style-type: none"> - Possible ralentissement voire blocage de la formation de la matrice mésoporeuse - Précaution de choix de la quantité et de la nature des agents de fonctionnalisation pour éviter un effondrement du squelette mésoporeux
Encapsulation	<ul style="list-style-type: none"> - Conservation de la nature des molécules - Maintien de la mobilité des molécules dans la porosité 	<ul style="list-style-type: none"> - Protocole de fonctionnalisation complexe - Réduction des pores possible empêchant une bonne diffusion des molécules cibles
Greffage	<ul style="list-style-type: none"> - Combinaison des propriétés de la structure mésoporeuse et des groupements fonctionnels 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible contrôle du taux de fonctionnalisation dans certains cas - Réduction de la mobilité des molécules dans la porosité
Échange d'ions	<ul style="list-style-type: none"> - Combinaison des propriétés de la structure mésoporeuse et des groupements fonctionnels 	<ul style="list-style-type: none"> - Ajout d'étapes d'activation du matériau avant la fonctionnalisation dans certains cas
Imprégnation	<ul style="list-style-type: none"> - Combinaison des propriétés de la structure mésoporeuse et des groupements fonctionnels - Simplicité de cette méthode de fonctionnalisation 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible contrôle de la localisation finale et de l'arrangement spatial des groupements fonctionnalisés dans certains cas - Probabilité d'une fonctionnalisation non homogène

1.3.4.2. Les différents composés par lesquels les SMO peuvent être fonctionnalisés

Cette partie décrit les différents composés (les extractants) qui sont généralement utilisés en extraction par solvant et qui ont été incorporés dans des silices mésoporeuses. Différents types de ligands (que ce soit des ligands chélatants phosphorés, des ligands portant des fonctions amine tertiaire et/ou avec des fonctions carboxyliques ou esters ou encore des ligands avec des fonctions amide) ont été immobilisés sur divers silices mésoporeuses (par exemple KIT-6, SBA-15, MCM-41) [211–218]. Les ligands qui vont être décrits par la suite sont regroupés selon l'atome donneur.

Ligands phosphorés

Les ligands à base de phosphore sont des ligands efficaces pour l'extraction des TRs. Plusieurs ligands organophosphorés ont montré une efficacité d'extraction importante. Cette classe de ligands regroupe les acides organophosphoriques, les acides phosphoniques $\text{PO}(\text{OH})_2$ et les dérivés d'ester phosphonique $\text{PO}(\text{OR})_2$.

Les ligands phosphorés les plus couramment utilisés pour fonctionnaliser les matériaux à base de silices sont l'acide phosphonique ou les dérivés d'ester phosphorique. Ces matériaux fonctionnalisés par l'acide phosphonique montrent généralement une bonne capacité et une affinité élevée envers les lanthanides [213], avec par exemple des capacités de 35 mg.g^{-1} pour Pr(III) [217].

Mohammedi *et al.* [219] ont synthétisé des matériaux mésoporeux MCM-41 imprégnés par Cyanex 272 pour l'extraction des TRs. Ce matériau a montré une capacité de $0,10 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour La(III), $0,17 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Eu(III) et $0,12 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Lu(III) avec une sélectivité entre LREEs (La), MREEs (Eu) et HREEs (Lu) selon l'ordre classique $\text{Lu(III)} > \text{Eu(III)} > \text{La(III)}$ avec un facteur de séparation $\text{Lu(III)/La(III)} = 3504$.

L'affinité, la réutilisabilité, la capacité d'extraction et la cinétique d'extraction des lanthanides à partir d'eaux naturelles et de solutions acides à l'aide de matériaux mésoporeux fonctionnalisés avec de l'acide diphosphonique, de l'acide acétamide phosphonique, de l'acide propionamide phosphonique et de la 1-hydroxy-2-pyridinone ont également été étudiées [217].

Il faut noter que ces systèmes montrent différentes sélectivités vis-à-vis des TRs selon le pH du milieu d'extraction et le type de ligand greffé. Une adsorption des TRs relativement rapide a été observée avec les différents matériaux fonctionnalisés où l'accès des ions lanthanides aux sites de coordination localisés à l'intérieur des pores est facilité grâce à l'arrangement régulier des pores dans ces matériaux [217].

Ligands azotés

Une autre classe de ligands largement utilisée pour la séparation des lanthanides sont les composés portant des fonctions amines et parmi eux, les plus couramment utilisés sont les sels d'ammonium quaternaire (commercialisés par exemple sous le nom d'Aliquat 336) et les diglycolamides.

Juère *et al.* [214] ont synthétisé trois matériaux mésoporeux SBA-15, SBA-16 et MCM-41 fonctionnalisés avec le même type de ligand diglycolamide (DGA) pour l'extraction des TRs. Ils ont montré l'importance d'utiliser un support à porosité bien ordonnée et ouverte qui offre un accès facile aux ligands pour améliorer les propriétés d'extraction des TRs. Ils ont bien montré que les adsorbants SBA-15 fonctionnalisés par DGA possèdent une capacité d'adsorption des TRs la plus élevée ($250 \mu\text{g.g}^{-1}$) avec une bonne sélectivité pour les LREEs (de Tb à Ho) et Y (III) avec des valeurs de coefficient de distribution (K_d) comprises entre 13 000 et 17 000 mL.g^{-1} pour les matériaux SBA-15(60, 80, 100)-DGA.

Le **Tableau 1.9** rassemble quelques exemples d'études de matériaux de type SMO pour l'extraction des TRs.

Tableau 1.9. Exemple des SMO fonctionnalisées pour l'extraction des TRs.

Matériau synthétisé	Ion ciblé	Conditions expérimentales d'études	Commentaires	Référence
MCM-41 fonctionnalisé par l'alkylphosphate de titane (M41-TiP : M41-TiEtP, M41-TiPrP et M41-TiBuP correspondant respectivement aux matériaux greffés par éthyl, <i>n</i> -propyl et <i>n</i> -butyl phosphate)	La(III) Sc(III) Nd(III) Dy(III)	- Adsorbant : 50 (\pm 1) mg de matériau - Phase aqueuse : [M(III)]=1 mM, milieu : 5 M NH ₄ NO ₃ , 1<pH<5, V=20 mL	Dans les conditions optimisées : - Les matériaux montrent une adsorption élevée pour Sc(III) avec FS _{Sc/La} > 100000 à pH=2,1. - Les FS _{Dy/Nd} sont d'environ 3, proche à celui du TBP dans un système d'extraction liquide-liquide. - M41-TiP présente une adsorption de Nd(III) et de Dy(III) négligeable. - Adsorption significative de Nd+Dy de 0,12, 0,34 et 0,25 mmol.g ⁻¹ respectivement pour M41-TiEtP, M41-TiPrP et M41-TiBuP à pH _{eq} =2.	[220]
SBA-15 fonctionnalisé par greffage d'amine ou de lysine (NH ₂ -SBA-15 et Fmoc-SBA-15)	Surtout Sc(III)	- Adsorbant : 50 mg de matériau - Phase aqueuse : [Sc(III)]=1-60mg.L ⁻¹ ou [M(III)]=0,1 mg.L ⁻¹ , 1<pH<7, V=20 mL	- Les matériaux montrent une capacité d'adsorption du Sc(III) à 35,29 mg.g ⁻¹ avec un temps de contact < 10 min à pH=5. - Fmoc-SBA-15 présente un taux d'adsorption de Sc(III) élevé (96%) et un faible taux d'adsorption pour les autres TRs à pH=5	[221]
SBA-15 fonctionnalisé par du diéthylènetriaminepentaacétique (DTPADA) (DTPADA-SBA-15)	Eu(III), Gd(III), Tb(III), Nd(III), Sm(III)	- Adsorbant : 50 mg de matériau - Phase aqueuse : [M(III)]=10 mg.L ⁻¹ , 1<pH<6, V=20 mL	- DTPADA-SBA-15 possède des capacités adsorption (32 mg.g ⁻¹) des TRs à pH=2 en présence d'ions interférents. - La capacité d'adsorption du DTPADA-SBA-15 est conservée après 10 cycles, indiquant une meilleure réutilisabilité en solution acide.	[222]

Confinement des LIs dans des matériaux poreux

Comme mentionné précédemment, l'utilisation des LIs est complexe du fait de certaines de leurs propriétés intrinsèques telles que leur viscosité importante. Cette dernière est à l'origine des faibles coefficients de diffusion des ions dans des milieux à base des LIs. Par contre, l'incorporation des LIs dans des matrices poreuses permet de s'affranchir des contraintes liées à certaines propriétés intrinsèques des LIs. Ainsi, le confinement des LIs dans la structure des pores crée une nouvelle classe de matériaux hybrides combinant les fonctions initiales du matériau (par exemple la résistance mécanique) et les propriétés intrinsèques aux LIs.

Les LIs peuvent être incorporés dans les silices poreuses soit par greffage sur la surface des pores, soit par confinement physique dans les pores. On peut présumer que le greffage des LIs limite leur lixiviation dans les solutions aqueuses. Par contre cette méthode présente plusieurs inconvénients non négligeables : d'une part, une fois le LI lié au matériau, il fait partie du matériau et perd ses propriétés de solvation et de conductivité étant donné que son degré de liberté est limité. D'autre part, dans certains cas, le greffage des LIs nécessite l'activation préalable des adsorbants dont les surfaces sont initialement inertes.

Au regard de ces constats sur l'incorporation des LIs par greffage, le confinement physique paraît attractif car il permet une modification aisée des propriétés des LIs confinés en faisant varier la structure et la composition des LIs et de la matrice poreuse.

Généralement, le confinement physique des LIs peut être établi selon deux approches principales : la première consiste à introduire le LI dans les pores d'un support solide, voie «imprégnation post-synthèse» et la deuxième approche, connue sous le nom d'imprégnation *in situ*, consiste à effectuer la synthèse du matériau poreux en présence de LI, par exemple via des réactions sol-gel [223–225]. Dans ce dernier cas, la réaction conduit à la formation de structures solides mésoporeuses qui entourent et confinent les LIs dans les pores créés.

Avec un confinement physique des LIs dans les pores d'un matériau, on observe des changements des propriétés non seulement structurales mais aussi des propriétés physico-chimiques comme la température de fusion (T_m), la température de cristallisation (T_c) ou la température de transition vitreuse (T_g) [226],[227], la diffusivité [228],[229], la viscosité [230],[231] et la conductivité [232],[233]. D'après la littérature, il n'est pas toujours possible de généraliser l'impact du confinement des LIs sur les changements de conductivité et de diffusivité des LIs. Cependant, les températures de fusion, qui sont généralement dépendantes du constituant anionique du LI [234], seront diminuées par ce confinement [235].

Quelques exemples cités dans la littérature sur l'effet du confinement des LIs sur les propriétés physico-chimiques sont représentés dans le **Tableau 1.10**.

Tableau 1.10. Exemples de l'effet du confinement des LIs sur les propriétés physico-chimiques dans différents matériaux.

Système	Conditions du confinement des LIs	Effet du confinement sur les propriétés des LIs	Référence
<p>LIs confinés dans des MCM-41 et SBA-15</p> <p>[C₄mim][Ac]@MCM,</p> <p>[C₃mim][NTf₂]@MCM-41,</p> <p>[C₄mim][Ac]@SBA-15,</p> <p>[C₃mim][NTf₂]@SBA-15</p> <p>(Ac =acétate)</p>	<p>Imprégnation post-synthèse du LI où le LI est mélangé avec l'éthanol. Le mélange LI-éthanol a été ajouté goutte à goutte à MCM-41 ou SBA-15 et mélangé pendant quelques minutes. Le solide est ensuite séché à 100 °C pour éliminer l'éthanol restant.</p>	<p>- L'immobilisation des LIs réduit les températures de décomposition (T_{onset}) d'environ 30°C par rapport aux LIs en solution.</p> <p>- La décomposition des LIs se produit sur une plage de T° plus large que celle des LIs en solution.</p> <p>- Contrairement à la cinétique d'adsorption lente dans les LIs en solution, les LIs immobilisés présentent des taux d'adsorption significativement rapides.</p>	[236]
<p>LIs confinés dans des matrices de silice nanoporeux</p> <p>[Bmim][ROSO₃]@silice</p> <p>(R =octyl)</p>	<p>Imprégnation <i>in situ</i> du LI où le TEOS dilué avec de l'éthanol et hydrolysé avec H₂O contenant une quantité appropriée du LI. Ensuite, quelques gouttes de HCl (catalyseur) ont été mélangées suivi d'une agitation vigoureuse à T° ambiante pendant 30 min donnant une solution transparente.</p>	<p>- Ces études montrent des changements significatifs de la T_m où $\Delta T_m \approx 52^\circ\text{C}$, de la T_c où $\Delta T_c \approx 14^\circ\text{C}$ et de la T_g où $\Delta T_g \approx 2^\circ\text{C}$.</p>	[234]

1.3.5. Applications des SMO

Les caractéristiques attrayantes des SMO rendent ces matériaux particulièrement intéressants dans plusieurs applications, telles que l'adsorption [237–239], la catalyse [240],[241] et la biocatalyse [204], la séparation [242],[243], la chromatographie [244], la bio-détection [245], la luminescence [246], la libération contrôlée de médicaments [247]

1.3.5.1. La catalyse

Les catalyseurs, que ce soit pour la catalyse homogène ou hétérogène ou pour la biocatalyse, jouent un rôle crucial dans le processus de fabrication de produits chimiques fins, de produits pharmaceutiques, de produits chimiques de base, de ressources énergétiques, de carburants, de biocarburants... [248–251]. Les SMO sont des candidats prometteurs pour la catalyse hybride [252]-[253] 253, 254.

1.3.5.2. Le stockage d'énergie par voie électrochimique

Grâce à leurs caractéristiques exceptionnelles, les matériaux mésoporeux sont utilisés comme électrodes qui présentent de hautes performances avec une densité d'énergie/puissance élevée, une longue durée de vie et une cinétique améliorée [254–256].

Les électrodes obtenues avec des architectures mésoporeuses bien contrôlées pourraient également être utilisées comme plateformes pour la recherche fondamentale sur la cinétique des transferts de matière et de charge ou sur les mécanismes de stockage de l'énergie [257]

1.3.5.3. L'extraction en phase solide pour l'analyse

Divers matériaux mésoporeux fonctionnalisés sont utilisés comme adsorbant pour le criblage de composés organiques et inorganiques dans des échantillons réels environnementaux ou alimentaires [258–261].

Zhang *et al.* [259] ont synthétisé un matériau de type MCM-48 fonctionnalisé avec du chlorure de diméthyl-octadécyl[3- (triméthoxysilyl)propyl]ammonium (un sel d'ammonium quaternaire à longue chaîne hydrophobe) pour l'extraction dispersive en phase solide (DSPE) des perturbateurs endocriniens (EDC). Ils ont indiqué que ce matériau peut être utilisé comme un adsorbant idéal pour les EDC dans l'eau avec des taux de récupérations supérieurs à 95 %. Ils ont également appliqué ce matériau avec succès au DSPE des EDC dans des échantillons d'eau réels avec des limites de quantification comprises entre 4,3 et 8,3 ng.L⁻¹.

Sadeghi *et al.* [260] ont synthétisé un matériau de type SBA-15 fonctionnalisé avec la metformine pour développer une méthode DSPE de détermination du plomb, du cadmium et du nickel à l'état de traces dans des échantillons alimentaires (thé, riz, poisson...) et environnementaux (échantillons d'eaux). Ils ont montré, dans les conditions optimisées, une limite des quantifications de 2,5 ng.L⁻¹ pour Pb²⁺, Cd²⁺ et 5,0 ng.L⁻¹ pour Ni²⁺.

1.3.5.4. L'adsorption

Les procédés d'adsorption sont une des voies possibles pour la remédiation ou la récupération des composés organiques et inorganiques. Cette méthode polyvalente,

adaptable est largement utilisée dans les processus d'assainissement de l'environnement du fait de ces nombreux avantages : (i) une conception simple ; (ii) l'absence de réactions secondaires ou de sous-produits; (iii) la régénération/réutilisation du matériau adsorbant et/ou de l'adsorbat; (iv) une efficacité et une sélectivité élevées; et (v) un procédé respectueux de l'environnement et peu coûteux.

Les SMO sont largement utilisés pour éliminer les polluants organiques, inorganiques et gazeux [262–269]. Leur utilisation pour la décontamination est largement rapportée dans la littérature, principalement parce que la fonctionnalisation de la structure mésoporeuse peut améliorer les propriétés d'adsorption.

1.1. Application des SMO pour l'extraction des TRs

Comme cela a déjà été mentionné dans les parties précédentes, les propriétés importantes des matériaux mésoporeux justifient leurs applications dans différents domaines. Par conséquent, les recherches pour l'extraction des TRs par ces matériaux sont en plein essor [270]. Généralement, les adsorbants à base de silices mésoporeuses appliquées à la séparation des TRs sont fonctionnalisés par des ligands bien connus déjà utilisés en extraction liquide-liquide. Plusieurs études portent sur la sélectivité entre les ions lanthanidiques [270],[271].

Un des objectifs de l'équipe RePSeM, dans laquelle ce travail de thèse a été réalisé, est le développement de matériaux mésoporeux multifonctionnels afin de les exploiter dans des procédés d'adsorption ciblant des composés organiques ou inorganiques pour la dépollution des effluents industriels ou des milieux naturels ou encore le recyclage d'éléments considérés comme stratégiques pour l'économie circulaire. Relativement peu d'études sont disponibles dans la littérature sur l'utilisation spécifique de MCM-41 pour l'adsorption des TRs. Au regard des propriétés intéressantes de ces matériaux et des nombreuses applications qui en découlent, ce travail a été orienté sur l'utilisation de MCM-41 comme matériau mésoporeux adsorbant pour l'extraction des TRs. Notre stratégie sera alors de synthétiser cette silice qui sera fonctionnalisée par le ligand Cyanex 272 et imprégné par un LI pour une application à l'extraction des TRs.

1.4. Mise en forme de l'adsorbant

Les synthèses de silices mésoporeuses produisent généralement de fines poudres composées d'agrégats de petites particules (taille de l'ordre du micromètre) sans morphologie bien définie. Cependant, pour de nombreuses applications comme la catalyse, la détection chimique ou pour les applications en adsorption, des morphologies définies sont nécessaires.

Le but de l'étude présentée dans ce manuscrit est d'appliquer un système d'extraction des TRs en mode dynamique afin de traiter l'effluent dans une colonne d'adsorption en continu. Les particules fines de silice peuvent alors entraîner le colmatage de ces colonnes et une perte de charge importante [272]. Afin de s'affranchir de ces problèmes et pour faciliter l'utilisation de l'adsorbant, la silice doit être mise en forme (obtention de particules de l'ordre du millimètre) avant son utilisation.

Différents protocoles à l'interface de la chimie et des procédés ont été établis [273], permettant de concevoir des matériaux inorganiques ou hybrides dotés de certaines propriétés ou fonctions (mécanique, densité, perméabilité, couleur, hydrophobicité, etc.). Grâce à ces approches, une grande variété de formes différentes, y compris des sphères, des fibres, des films minces et de nombreuses autres morphologies plus complexes ont été signalées, dont certaines se sont formées spontanément par un processus d'auto-organisation [274].

Parmi les différentes mises en forme existantes, les gels hydrophiles, composés des réseaux de chaînes polymères dans lesquels l'eau est le milieu de dispersion [275], sont de grand intérêt grâce à leurs biocompatibilités, leurs non-toxicités et facilité de préparation. Les connections du réseau tridimensionnel de la chaîne polymère peuvent être réversibles (liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, etc.), ce qui permet de former des gels physiques ou les connections peuvent être irréversibles/permanentes (liaisons covalentes), ce qui forme les gels chimiques. De nombreux polymères naturels (alginate, chitosan, carraghénanes, etc.) ou synthétiques (alcool polyvinylique, poly éthylène glycol, etc.) peuvent être utilisés pour former des hydrogels [275],[276]. Dans ce travail nous nous sommes focalisés sur l'alginate pour la formation d'une bille hybride d'adsorbant à base de silice.

1.4.1. Présentation de l'alginate

L'alginate est une chaîne polysaccharidique anionique linéaire composée de résidus d'acide α -L-guluronique (unité G) et de résidus d'acide β -D-mannuronique (unité M) liés par une liaison 1,4-glycosidique dans différentes proportions et arrangements séquentiels [277],[278]. Il est bien connu comme un polysaccharide hydrophile naturel avec une abondance de groupes carboxyle et hydroxyle libres répartis le long de son squelette. Ce polymère peut être considéré comme un véritable copolymère séquencé composé de régions homopolymères de M et G, appelées blocs M et blocs G, respectivement, entrecoupées de régions de structure alternée [279],[280] (**Figure 1.23**). Par conséquent, le rapport de blocs G/M, ainsi que la longueur et la séquence de leurs blocs jouent un rôle essentiel dans les propriétés des alginate. [281].

Les propriétés physico-chimiques de l'acide alginique et de l'alginate dans l'eau dépendent de leur structure, de la proportion entre l'acide mannuronique et l'acide guluronique (rapport noté M/G) ainsi que du nombre et de la longueur des blocs MM, GG et MG. Les constantes d'acidité (pK_a) de G et M sont respectivement de 3,65 et 3,38 [282].

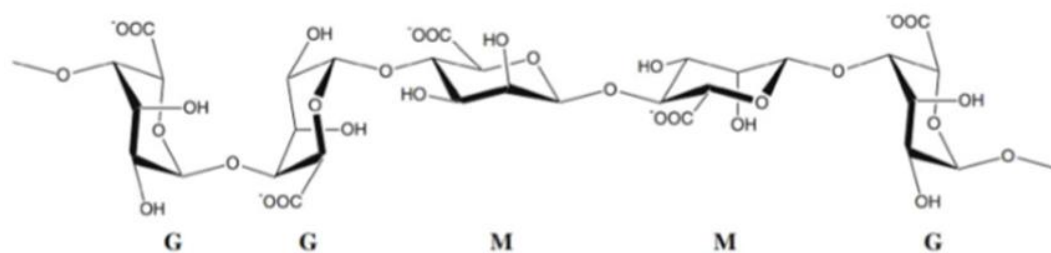


Figure 1.20. La structure de l'alginate montrant le bloc M (acide mannuronique) et le bloc G (acide guluronique).

Généralement, l'alginate est isolé des algues brunes marines ou peut être produit par des bactéries. En raison de ses propriétés intéressantes (incluant sa stabilité, sa bonne biodégradabilité, sa facilité de production, son faible coût, et sa non-toxicité), l'alginate de sodium (SA) a été utilisé dans un large éventail d'applications, telles que l'alimentation, les cosmétiques, le textile, la nutrition et la santé, la biomédecine et la pharmacie [279],[283–285].

1.4.2. Gélification de l'alginate

L'alginate est connu pour ses propriétés de gélification. La gélification de l'alginate est communément décrite par un modèle de boîte à œufs (en anglais = *eggbox model*) où des interactions électrostatiques sont établies entre les fonctions d'acide carboxylique négativement chargées et des ions généralement bivalents comme le calcium, le baryum, le plomb et le cuivre [286],[287]. En effet, la gélification a lieu lorsque des cations métalliques divalents, induisent la formation de dimères en s'insérant dans des cavités formées par deux groupements G de deux chaînes voisines [288]. Il y a alors un phénomène de gélification avec la formation d'un réseau tridimensionnel dont les chaînes sont liées par les groupements MG (**Figure 1.24**) [288],[289].

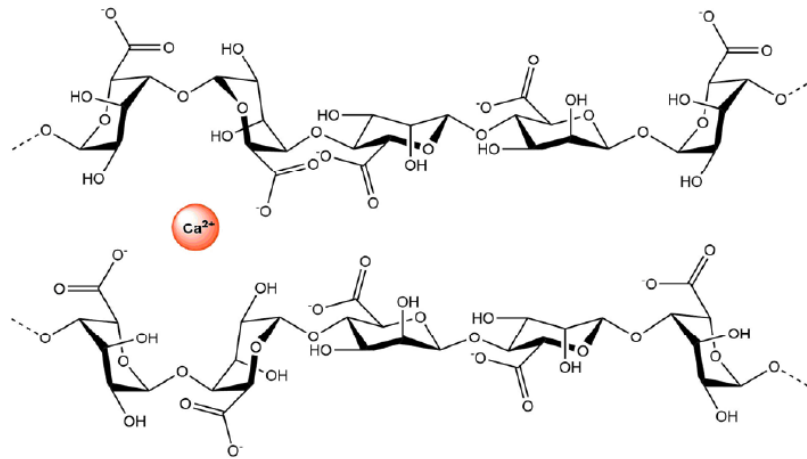


Figure 1.21. Modèle de boîte à œufs [288].

1.4.2.1. Ions qui induisent la gélification de l'alginate

Différents gels d'alginate induits par des ions peuvent avoir des propriétés et des caractéristiques de gélification différentes.

- *Ion monovalent*

Le mécanisme de gélification de l'alginate induit par H^+ consiste en la protonation des groupes carboxyle de l'alginate. Ce type de gels nécessite un pH inférieur au pK_a des acides de l'alginate [290]. Des liaisons hydrogène se forment entre les groupes hydroxyle et carboxyle des résidus G voisins à des faibles pH [291]. Cependant, il y a peu d'études concernant ce type de gel étant donné que le pH est difficile à contrôler pendant le processus de préparation de la gélification et que les gels préparés sont solubles dans des solutions alcalines et inhomogènes [292].

- *Ions divalents*

Les ions divalents sont les agents les plus couramment utilisés pour induire la gélification de l'alginate. On peut citer parmi ces ions :

a. Ca^{2+}

Plusieurs études ont proposé des mécanismes de gélification de l'alginate avec Ca^{2+} , cation le plus couramment utilisé pour la gélification [293]. Cependant, le modèle de la boîte à œufs proposé par Grant *et al.* [294] a été définie comme la théorie la plus acceptable du mécanisme de gélification de l'alginate. La liaison entre le Ca^{2+} et l'alginate se fait par l'appariement de blocs G successifs formant une boucle et des structures à deux volets qui créent des cavités pour retenir le Ca^{2+} . L'ion Ca^{2+} se coordonne avec six atomes d'oxygène de deux unités G voisines et un à trois atomes d'oxygène de H_2O pour former une structure stable en boîte à œufs.

b. Ba²⁺

L'ion Ba²⁺ a une plus grande affinité pour l'alginate que Ca²⁺ et forme des gels d'alginate plus stables que ceux gélifiés avec Ca²⁺ [295]. L'étude de mécanisme de gélification avec Ba²⁺ a montré que cet ion peut se lier aux deux blocs G et M, mais pas aux blocs GM. Les gels formés avec Ba²⁺ sont les plus résistants et peuvent être obtenus en utilisant 20 mM de Ba²⁺ pour les alginates à hautes teneurs en G et en M [296].

- Ions trivalents

Un processus de gélification similaire à celle des ions divalents se produit en présence des ions trivalents comme Fe³⁺ ou Al³⁺ [297]. Cependant, d'autres sites de liaison dans le biopolymère que ceux avec des ions divalents sont impliqués avec les ions trivalents. Une augmentation de la concentration en ions entraîne un changement des sites de coordination préférentiels de ces ions trivalents avec les chaînes polysaccharidiques qui passent des groupes carboxyliques terminaux aux groupes carboxyliques non terminaux, ce qui provoque la formation d'agrégats [298],[299]. Par contre, ces ions ne sont pas souvent sélectionnés pour la formation des gels d'alginate, et plus précisément pour les gels utilisés dans les produits alimentaires du fait de leurs toxicités [300].

1.4.3. Composites d'alginate pour des applications environnementales

Des composites combinant des gels d'alginate et d'autres matériaux ont été synthétisés et font l'objet d'études dans la littérature [293]. Ces composites peuvent améliorer la stabilité mécanique et thermique ainsi que les propriétés de gonflement des gels d'alginate purs et possèdent des propriétés physicochimiques uniques et une excellente biocompatibilité [301]. Ces composites sont de plus en plus appliqués pour l'élimination de polluants [302–304].

Hassan *et al.* [305] ont étudié trois matériaux adsorbants différents : du charbon activé à l'hydroxyde de sodium (C), des billes d'alginate de calcium (AB) et des billes composites d'alginate de calcium/charbon actif (ACB) pour l'adsorption de bleu de méthylène. Ils ont montré que la porosité, la surface et le volume poreux total de ces matériaux évolue selon l'ordre : C > ACB > AB. La surface de AB (32 m².g⁻¹) est très faible par rapport à celle de C (1620 m².g⁻¹) (représente environ 2 % seulement de la surface totale de C) et la surface des billes composites ACB est plus importante que celle des billes AB à 733,8 m².g⁻¹. La morphologie des billes avant et après l'encapsulation du matériau dans le gel d'alginate montre la bonne dispersion du charbon actif dans les billes composites. Cependant, C montre la capacité d'adsorption la plus élevée (900 mg.g⁻¹) par rapport au ACB et AB (respectivement 750 et 650 mg.g⁻¹) à 20°C.

Lv *et al.* [306] ont introduit de l'oxyde de graphène (GO) dans du gel d'alginate avant de le mélanger avec des nanoparticules de Fe à valence zéro (Fe⁰ NP) pour créer des billes d'alginate d'oxyde de graphène incorporées dans des NP Fe⁰n (billes Fe@GA). Ils ont montré par la caractérisation de la structure/composition des billes que les feuillet de graphène et

les NP de Fe⁰ sont uniformément dispersés dans les billes d'alginate. Ils ont testé ces billes Fe@GA pour l'élimination du Cr(VI). Les résultats ont montré que ces billes ont une performance robuste dans l'élimination de cet élément et que 1 % d'alginate et 1,5-2,0 % de Fe⁰ en poids ont permis d'obtenir les meilleurs résultats avec une capacité d'adsorption maximale d'environ 34 mg.g⁻¹.

Li *et al.* [307] ont préparé des composites nanotubes de carbone-alginate de calcium (NTC-CA). Ils ont montré que la surface spécifique et la taille des pores du gel d'alginate de calcium (CA) sont respectivement de 28 m².g⁻¹ et 0,06 cm³.g⁻¹. Les nanotubes de carbone (NTC) peuvent former des microcanaux dans les composites avec une surface spécifique et une taille des pores des NTC-CA respectivement de 76 m².g⁻¹ et 0,37 cm³.g⁻¹. Ils ont également montré que la capacité d'adsorption du Cu(II) sur gel de CA (52,1 mg.g⁻¹) était meilleure que celle des NTC et que cette capacité d'adsorption augmente à 67,9 mg.g⁻¹ pour les NTC-CA.

Soltani *et al.* [308] ont piégé des poudres de silice dans CA. La caractérisation de ces composites a montré un pourcentage massique élevé de Si (38,67%) dans les nanoparticules de silice piégées qui convient pour une adsorption efficace des cations métalliques à partir des solutions aqueuses. Pour l'adsorption de Pb(II), ils ont montré qu'un pH initial=5,0 était optimal pour atteindre une capacité d'adsorption maximale de 83,33 mg.g⁻¹. Les données thermodynamiques montrent que l'adsorption de Pb(II) sur les poudres de silice piégées est spontanée et exothermique.

Ces exemples sont intéressants dans la mesure où ils reflètent la conservation des propriétés du matériau avant la mise en forme par ajout d'alginate.

1.5. Résumé du chapitre I

En résumé de ce chapitre, les TRs possèdent des propriétés physico-chimiques, magnétiques et luminescentes importantes qui font que ceux-ci sont appliqués dans divers domaines. En termes de présence dans la nature, les minerais des TRs sont répartis dans le monde avec des concentrations de 169 ppm. Cependant, les TRs dans les ressources secondaires peuvent être à l'état de traces ou à des concentrations pouvant atteindre 2047 ppm. Ces TRs sont considérés selon l'union européenne comme des métaux stratégiques vue leur importance économique par rapport au risque de leur approvisionnement. Ceci montre l'importance du recyclage des TRs à partir des ressources secondaires. Un focus sur les différentes familles d'extractants utilisés en extraction par solvant sont montrés avec des propositions des mécanismes d'extraction. Une partie a été consacrée pour la définition des Lis, leurs classifications, leurs propriétés physico-chimiques, leurs applications et quelques systèmes d'extraction rapportés dans la littérature. Une description des mécanismes mentionnés dans les systèmes à base des Lis a été faite avec quelques exemples d'application. L'adsorption, qui paraît comme une technique attractive d'extraction des TRs, a été bien décrite dans ce chapitre en montrant des différents adsorbants intéressants de la littérature. La troisième partie de ce chapitre décrit bien les silices mésoporeuses ordonnées. Dans cette partie, la description de ces matériaux, leurs structures, leurs mécanismes de synthèse, leurs propriétés de surface, les différentes procédures de leurs fonctionnalisations et leurs applications ont été établies. Une petite focalisation est dirigée sur les différents composés par lesquels ces silices mésoporeuses ont été fonctionnalisées. La dernière partie de ce chapitre a traité les procédures de mise en forme des adsorbants.

Cette étape, facilitant l'application des adsorbants sous forme des poudres à l'échelle industrielle, a été décrite dans ce chapitre avec la description des biopolymères utilisés. Une focalisation bien détaillée sur l'alginate, comme étant un biopolymère couramment utilisé pour la mise en forme des matériaux, sa procédure de gélification et quelques exemples des composites d'alginate avec leurs applications environnementales ont été faits.

1.6. Références du chapitre I

1. (2005) Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005. Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC 27:.
<https://doi.org/10.1515/ci.2005.27.6.25>
2. Gosen BSV, Verplank PL, Long KR, Gambogi J, Seal RR (2014) The Rare-Earth Elements-vital to modern technologies and lifestyles
3. Zhou B, Li Z, Chen C (2017) Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. Minerals 7:203–217.
<https://doi.org/10.3390/min7110203>
4. Klinger JM (2015) A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. The Extractive Industries and Society 2:572–580.
<https://doi.org/10.1016/j.exis.2015.05.006>
5. de Pas A (2017) Les terres rares. Dossier enjeux des géosciences:1–7, WWW.BRGM.FR
6. Levy SI (1924) The Rare Earths: Their occurrence, Chemistry and technology. American Astronomical Society 8:226–227. <https://doi.org/10.1086/142928>
7. Suli LM, Ibrahim WHW, Aziz BA, Deraman MR, Ismail NA (2017) A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. Chemical Engineering Research Bulletin 19:20–35.
<https://doi.org/10.3329/cerb.v19i0.33773>
8. Les batteries et l'enjeu des terres rares
9. Dang DH, Thompson KA, Ma L, Nguyen HQ, Luu ST, Duong MTN, Kernaghan A (2021) Toward the Circular Economy of Rare Earth Elements: A Review of Abundance, Extraction, Applications, and Environmental Impacts. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 81:521–530. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00867-7>
10. AliAkbari R, Marfavi Y, Kowsari E, Ramakrishna S (2020) Recent Studies on Ionic Liquids in Metal Recovery from E-Waste and Secondary Sources by Liquid-Liquid Extraction and Electrodeposition: a Review. Materials Circular Economy 2:10–37.
<https://doi.org/10.1007/s42824-020-00010-2>
11. Stratiotou Efstratiadis V, Michailidis N (2022) Sustainable Recovery, Recycle of Critical Metals and Rare Earth Elements from Waste Electric and Electronic Equipment (Circuits, Solar, Wind) and Their Reusability in Additive Manufacturing Applications: A Review. Metals 12:794–819. <https://doi.org/10.3390/met12050794>
12. Sun T, Kennedy MW, Yurramendi L, Aldana JL, Del Rio C, Arnout S, Tranell G, Aune RE (2017) Pyrometallurgical Treatment of Apatite Concentrate with the Objective of Rare Earth Element Extraction: Part I. Journal of Sustainable Metallurgy 3:829–845.
<https://doi.org/10.1007/s40831-017-0140-6>

13. Tang H, Wang X, Shuai W, Liu Y (2016) Immobilization of Rare Earth Elements of the Mine Tailings Using Phosphates and Lime. *Procedia Environmental Sciences* 31:255–263. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.034>
14. Jordens A, Cheng YP, Waters KE (2013) A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering* 41:97–114. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>
15. Lumbroso D, McElroy C, Goff C, Collell MR, Petkovsek G, Wetton M (2019) The potential to reduce the risks posed by tailings dams using satellite-based information. *International Journal of Disaster Risk Reduction* 38:101209–101222. <https://doi.org/10.1016/j.ijdrr.2019.101209>
16. Torró L, Proenza JA, Aiglsperger T, Bover-Arnal T, Villanova-de-Benavent C, Rodríguez-García D, Ramírez A, Rodríguez J, Mosquea LA, Salas R (2017) Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic. *Ore Geology Reviews* 89:114–131. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.017>
17. Dedy ÉA, Mouchos E, Goodenough K, Williamson BJ, Wall F (2016) A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: examples from Seydişehir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece. *Mineralogical Magazine* 80:43–61. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.052>
18. Ochsenkühn-Petropulu M (1994) Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production. *Analytica Chimica Acta* 296:305–313. [https://doi.org/0003~2670/94/\\$07.00](https://doi.org/0003~2670/94/$07.00)
19. Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Pontikes Y (2015) Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 99:17–38. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.089>
20. Masmoudi-Soussi A, Hammam-Nasri I, Horchani-Naifer K, Férid M (2019) Study of Rare Earths Leaching After Hydrothermal Conversion of Phosphogypsum. *Chemistry Africa* 2:415–422. <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00048-z>
21. Wu S, Zhao L, Wang L, Huang X, Zhang Y, Feng Z, Cui D (2019) Simultaneous recovery of rare earth elements and phosphorus from phosphate rock by phosphoric acid leaching and selective precipitation: Towards green process. *Journal of Rare Earths* 37:652–658. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.09.012>
22. Peelman S, Kooijman D, Sietsma J, Yang Y (2018) Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Elements from Mine Tailings and WEEE. *Journal of Sustainable Metallurgy* 4:367–377. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0178-0>
23. Borra CR, Pontikes Y, Binnemans K, Van Gerven T (2015) Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering* 76:20–27. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.005>

24. Vander Hoogerstraete T, Blanpain B, Van Gerven T, Binnemans K (2013) From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid. *RSC Adv* 4:64099–64111. <https://doi.org/10.1039/C4RA13787F>
25. Maroufi S, Nekouei RK, Hossain R, Assefi M, Sahajwalla V (2018) Recovery of Rare Earth (i.e., La, Ce, Nd, and Pr) Oxides from End-of-Life Ni-MH Battery via Thermal Isolation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6:11811–11818. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02097>
26. Pan J, Zhou C, Liu C, Tang M, Cao S, Hu T, Ji W, Luo Y, Wen M, Zhang N (2018) Modes of Occurrence of Rare Earth Elements in Coal Fly Ash: A Case Study. *Energy Fuels* 32:9738–9743. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02052>
27. Li X, Wu P (2017) Geochemical characteristics of dissolved rare earth elements in acid mine drainage from abandoned high-As coal mining area, southwestern China. *Environmental Science and Pollution Research* 24:20540–20555. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9670-5>
28. Zhou B, Li Z, Chen C (2017) Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals* 7:203–217. <https://doi.org/10.3390/min7110203>
29. Balaram V (2019) Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 10:1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
30. Blengini GA (2020) Study on the EU's list of critical Raw materials (2020)
31. Misra NR, Kumar S, Jain A (2021) A Review on E-waste: Fostering the Need for Green Electronics. *IEEE*, pp 1032–1036
32. Schüler D, Buchert M, Liu R, Dittrich GeogrS, Merz C (2011) Study on rare earths and their recycling. *Öko-Institut eV Darmstadt*
33. Naccarato A, Tassone A, Cavaliere F, Elliani R, Pirrone N, Sprovieri F, Tagarelli A, Giglio A (2020) Agrochemical treatments as a source of heavy metals and rare earth elements in agricultural soils and bioaccumulation in ground beetles. *Science of The Total Environment* 749:141438–141450. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141438>
34. Rim K-T (2016) Effects of rare earth elements on the environment and human health: A literature review. *Toxicology and Environmental Health Sciences* 8:189–200. <https://doi.org/10.1007/s13530-016-0276-y>
35. Yoon HK (2005) Dendriiform pulmonary ossification in patient with rare earth pneumoconiosis. *Thorax* 60:701–703. <https://doi.org/10.1136/thx.2003.006270>
36. Balaram V (2016) Recent advances in the determination of elemental impurities in pharmaceuticals – Status, challenges and moving frontiers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 80:83–95. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.001>

37. Bogart JA, Lippincott CA, Carroll PJ, Schelter EJ (2015) An Operationally Simple Method for Separating the Rare-Earth Elements Neodymium and Dysprosium. *Angewandte Chemie International Edition* 54:8222–8225. <https://doi.org/10.1002/anie.201501659>
38. Fang H, Cole BE, Qiao Y, Bogart JA, Cheisson T, Manor BC, Carroll PJ, Schelter EJ (2017) Electro-kinetic Separation of Rare Earth Elements Using a Redox-Active Ligand. *Angewandte Chemie International Edition* 56:13450–13454. <https://doi.org/10.1002/anie.201706894>
39. Nguyen RT, Diaz LA, Imholte DD, Lister TE (2017) Economic Assessment for Recycling Critical Metals From Hard Disk Drives Using a Comprehensive Recovery Process. *JOM* 69:1546–1552. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2399-2>
40. Iloeje CO, Tesfaye F, Anderson AE, Hamuyuni J (2022) Recovery of Rare Earth and Critical Metals from Unconventional Sources. *JOM* 74:990–992. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05155-w>
41. Momen MA, Healy MR, Tsouris C, Jansone-Popova S, DePaoli DW, Moyer BA (2019) Extraction Chromatographic Materials for Clean Hydrometallurgical Separation of Rare-Earth Elements Using Diglycolamide Extractants. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58:20081–20089. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04528>
42. Bertoli AC, Quintão MC, De Abreu HA, Ladeira ACQ, Duarte HA (2019) Uranium separation from acid mine drainage using anionic resins – An experimental/theoretical investigation of its chemical speciation and the interaction mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7:102790–102798. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.035>
43. Parga J, Cocke D, Valenzuela J, Gomes J, Kesmez M, Irwin G, Moreno H, Weir M (2005) Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials* 124:247–254. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.017>
44. Warshawsky A, Patchornik A (1978) Impregnated Resins: Metal-Ion Complexing Agents Incorporated Physically In Polymeric Matrices. *Israel Journal of Chemistry* 17:307–315. <https://doi.org/10.1002/ijch.197800056>
45. Sinclair LK, Tester JW, Thompson JFH, Fox RV (2018) The role of water in extraction and separation of rare earth elements in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 136:180–188. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.02.009>
46. Xie F, Zhang TA, Dreisinger D, Doyle F (2014) A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering* 56:10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
47. Špadina M, Bohinc K, Zemb T, Dufrêche J-F (2019) Colloidal Model for the Prediction of the Extraction of Rare Earths Assisted by the Acidic Extractant. *Langmuir* 35:3215–3230. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03846>

48. Ilyas S, Kim H, Ranjan Srivastava R (2021) Extraction equilibria of cerium(IV) with Cyanex 923 followed by precipitation kinetics of cerium(III) oxalate from sulfate solution. *Separation and Purification Technology* 254:117634. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117634>
49. Hudson MJ (1982) An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 9:149–168. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(82\)90014-7](https://doi.org/10.1016/0304-386X(82)90014-7)
50. Pearson RG (1963) Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* 85:3533–3539
51. Liu T, Chen J (2021) Extraction and separation of heavy rare earth elements: A review. *Separation and Purification Technology* 276:119263–119286. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119263>
52. Hidayah NN, Abidin SZ (2018) The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering* 121:146–157. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.018>
53. Bauer DJ, Lindstrom RE NAPHTHENIC ACID SOLVENT EXTRACTION OF RARE-EARTH SULFATES
54. Soo Kim J, Nagaphani Kumar B, Lee JY, Lakshmi Kantam M, Ramachandra Reddy B (2012) Separation and Recovery of Light Rare-Earths from Chloride Solutions using Organophosphorus based Extractants. *Separation Science and Technology* 47:1644–1650. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.654170>
55. Wilkes JS (2002) A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry* 4:73–80. <https://doi.org/10.1039/b110838g>
56. Kirchner B (2010) *Ionic Liquids*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
57. Tundo P, Perosa A, Zecchini F (2007) *Methods and reagents for green chemistry: an introduction*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J
58. Garcia R, Vigneau O, Pinel C, Lemaire M (2002) Solid–liquid lanthanide extraction with ionic-imprinted polymers. *Separation Science and Technology* 37:2839–2857. <https://doi.org/10.1081/SS-120005469>
59. Kubota F, Shimobori Y, Koyanagi Y, Shimojo K, Kamiya N, Goto M (2010) Uphill Transport of Rare-Earth Metals through a Highly Stable Supported Liquid Membrane Based on an Ionic Liquid. *Analytical Sciences* 26:289–290. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.289>
60. Kolarik Z (2013) Ionic Liquids: How Far Do they Extend the Potential of Solvent Extraction of f-Elements? *Solvent Extraction and Ion Exchange* 31:24–60. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>
61. Nawala J, Dawidziuk B, Dziedzic D, Gordon D, Popiel S (2018) Applications of ionic liquids in analytical chemistry with a particular emphasis on their use in solid-phase

- microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 105:18–36. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.010>
62. Park J, Jung Y, Kusumah P, Lee J, Kwon K, Lee C (2014) Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy. *International Journal of Molecular Sciences* 15:15320–15343. <https://doi.org/10.3390/ijms150915320>
63. Talebi M, Patil RA, Sidisky LM, Berthod A, Armstrong DW (2018) Variation of anionic moieties of dicationic ionic liquid GC stationary phases: Effect on stability and selectivity. *Analytica Chimica Acta* 1042:155–164. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.07.047>
64. Brown L, Earle MJ, Gilea MA, Plechkova NV, Seddon KR (2017) Ionic Liquid–Liquid Chromatography: A New General Purpose Separation Methodology. *Ionic Liquids II* 85–125. https://doi.org/10.1007/978-3-319-89794-3_4
65. Earle M, Manuela G Lentinan extraction process from mushrooms using ionic liquid
66. Tzschucke CC, Markert C, Bannwarth W, Roller S, Hebel A, Haag R (2002) Modern Separation Techniques for the Efficient Workup in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* 41:3964–4000. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20021104\)41:21<3964::AID-ANIE3964>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20021104)41:21<3964::AID-ANIE3964>3.0.CO;2-3)
67. Han X, Armstrong DW (2005) Using Geminal Dicationic Ionic Liquids as Solvents for High-Temperature Organic Reactions. *Organic Letters* 7:4205–4208. <https://doi.org/10.1021/ol051637w>
68. Wilkes JS, Levisky JA, Wilson RA, Hussey CL (1982) Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry* 21:1263–1264. <https://doi.org/10.1021/ic00133a078>
69. Mohmeyer N, Kuang D, Wang P, Schmidt H-W, Zakeeruddin SM, Grätzel M (2006) An efficient organogelator for ionic liquids to prepare stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry* 16:2978–2983. <https://doi.org/10.1039/B604021G>
70. Welton T (1999) Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews* 99:2071–2084. <https://doi.org/10.1021/cr980032t>
71. Hagiwara H, Sugawara Y, Isobe K, Hoshi T, Suzuki T (2004) Immobilization of Pd(OAc)₂ in Ionic Liquid on Silica: Application to Sustainable Mizoroki–Heck Reaction. *Organic Letters* 6:2325–2328. <https://doi.org/10.1021/ol049343i>
72. Dai S, Ju YH, Barnes CE (1999) Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids †. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1201–1202. <https://doi.org/10.1039/a809672d>

73. Rogers RD, Seddon KR (2003) Ionic liquids-Solvents of the future. *Science* 302:793–795. <https://doi.org/10.1126/science.1090313>
74. Makanyire T, Sanchez-Segado S, Jha A (2016) Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids. *Advances in Manufacturing* 4:33–46. <https://doi.org/10.1007/s40436-015-0132-3>
75. Asrami MR, Tran NN, Nigam KDP, Hessel V (2021) Solvent extraction of metals: Role of ionic liquids and microfluidics. *Separation and Purification Technology* 262:118289–118304. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118289>
76. Yavir K, Marcinkowski Ł, Marcinkowska R, Namieśnik J, Kloskowski A (2019) Analytical applications and physicochemical properties of ionic liquid-based hybrid materials: A review. *Analytica Chimica Acta* 1054:1–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.061>
77. Wang LY, Guo QJ, Lee MS (2019) Recent advances in metal extraction improvement: Mixture systems consisting of ionic liquid and molecular extractant. *Separation and Purification Technology* 210:292–303. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.016>
78. Sun X, Ji Y, Guo L, Chen J, Li D (2011) A novel ammonium ionic liquid based extraction strategy for separating scandium from yttrium and lanthanides. *Separation and Purification Technology* 81:25–30. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.034>
79. Rout A, Binnemans K (2015) Influence of the ionic liquid cation on the solvent extraction of trivalent rare-earth ions by mixtures of Cyanex 923 and ionic liquids. *Dalton Trans* 44:1379–1387. <https://doi.org/10.1039/C4DT02766C>
80. Jensen MP, Neufeind J, Beitz JV, Skanthakumar S, Soderholm L (2003) Mechanisms of Metal Ion Transfer into Room-Temperature Ionic Liquids: The Role of Anion Exchange. *Journal of the American Chemical Society* 125:15466–15473. <https://doi.org/10.1021/ja037577b>
81. Wang K, Adidharma H, Radosz M, Wan P, Xu X, Russell CK, Tian H, Fan M, Yu J (2013) Recovery of Rare Earth Elements with Ionic Liquids. *The Royal Society of Chemistry* 1–3. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
82. Cocalia VA, Jensen MP, Holbrey JD, Spear SK, Stepinski DC, Rogers RD (2005) Identical extraction behavior and coordination of trivalent or hexavalent f-element cations using ionic liquid and molecular solvents. *Dalton Transactions* 1966–1971. <https://doi.org/10.1039/b502016f>
83. Dietz ML, Dzielawa JA, Laszak I, Young BA, Jensen MP (2003) Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids. *Green Chem* 5:682–685. <https://doi.org/10.1039/B310507P>
84. Rout A, Karmakar S, Venkatesan KA, Srinivasan TG, Vasudeva Rao PR (2011) Room temperature ionic liquid diluent for the mutual separation of europium(III) from americium(III). *Separation and Purification Technology* 81:109–115. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.033>

85. Dong Y, Guo X, Wang Y, Zhao Z, Huang C, Sun X (2017) A separation processing for industrial rare earth feed solution by phosphonium ionic liquid type saponification strategy. *Journal of Rare Earths* 35:290–299. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60912-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60912-8)
86. Dong Y, Sun X, Wang Y, Huang C, Zhao Z (2016) The Sustainable and Efficient Ionic Liquid-Type Saponification Strategy for Rare Earth Separation Processing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4:1573–1580. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01499>
87. Xu C, Yuan L, Shen X, Zhai M (2010) Efficient removal of caesium ions from aqueous solution using a calix crown ether in ionic liquids: mechanism and radiation effect. *Dalton Transactions* 39:3897–3902. <https://doi.org/10.1039/b925594j>
88. Rout A, Chatterjee K, Venkatesan KA, Sahu KK, Antony MP, Vasudeva Rao PR (2016) Solvent extraction of plutonium(IV) in monoamide – ammonium ionic liquid mixture. *Separation and Purification Technology* 159:43–49. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.053>
89. Dietz ML, Stepinski DC (2008) Anion concentration-dependent partitioning mechanism in the extraction of uranium into room-temperature ionic liquids. *Talanta* 75:598–603. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.051>
90. Suneesh AS, Venkatesan KA, Syamala KV, Antony MP, Vasudeva Rao PR (2012) Mutual separation of americium(III) and europium(III) using glycolamic acid and thioglycolamic acid. *Radiochimica Acta* 100:425–430. <https://doi.org/10.1524/ract.2012.1941>
91. Rout A, Souza ER, Binnemans K (2014) Solvent extraction of europium(III) to a fluorine-free ionic liquid phase with a diglycolamic acid extractant. *RSC Advances* 4:11899–11906. <https://doi.org/10.1039/C3RA48045C>
92. Kubota F, Shimobori Y, Baba Y, Koyanagi Y, Shimojo K, Kamiya N, Goto M (2011) Application of Ionic Liquids to Extraction Separation of Rare Earth Metals with an Effective Diglycol Amic Acid Extractant. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 44:307–312. <https://doi.org/10.1252/jcej.11we005>
93. Jensen MP, Neufeind J, Beitz JV, Skanthakumar S, Soderholm L (2003) Mechanisms of Metal Ion Transfer into Room-Temperature Ionic Liquids: The Role of Anion Exchange. *J Am Chem Soc* 125:15466–15473. <https://doi.org/10.1021/ja037577b>
94. Nakashima K, Kubota F, Maruyama T, Goto M (2005) Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44:4368–4372. <https://doi.org/10.1021/ie049050t>
95. Shimojo K, Kurahashi K, Naganawa H (2008) Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids. *Dalton Transactions* 37:5083–5088. <https://doi.org/10.1039/b810277p>

96. Chiappe C, Pomelli CS (2014) Point-Functionalization of Ionic Liquids: An Overview of Synthesis and Applications: Point-Functionalization of Ionic Liquids. *European Journal of Organic Chemistry* 2014:6120–6139. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201402093>
97. Sun X, Luo H, Dai S (2012) Solvent extraction of rare-earth ions based on functionalized ionic liquids. *Talanta* 90:132–137. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.069>
98. Sun X, Luo H, Dai S (2013) Mechanistic investigation of solvent extraction based on anion-functionalized ionic liquids for selective separation of rare-earth ions. *Dalton Transactions* 42:8270–8276. <https://doi.org/10.1039/c3dt50148e>
99. Smith CD, Foersterling FH, Dietz ML (2021) Solvent structural effects on the solubility of *bis* (2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) in room-temperature ionic liquids. *Separation Science and Technology* 56:800–810. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1728322>
100. Rout A, Kotlarska J, Dehaen W, Binnemans K (2013) Liquid–liquid extraction of neodymium(III) by dialkylphosphate ionic liquids from acidic medium: the importance of the ionic liquid cation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15:16533–16577. <https://doi.org/10.1039/c3cp52218k>
101. Sun X, Ji Y, Hu F, He B, Chen J, Li D (2010) The inner synergistic effect of bifunctional ionic liquid extractant for solvent extraction. *Talanta* 81:1877–1883. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.03.041>
102. Sun X, Wu D, Chen J, Li D (2007) Separation of scandium(III) from lanthanides(III) with room temperature ionic liquid based extraction containing Cyanex 925. *J Chem Technol Biotechnol* 82:267–272. <https://doi.org/10.1002/jctb.1664>
103. Makowka A, Pospiech B (2020) Studies on extraction and permeation of lanthanum(III) and cerium(III) using cyphos IL 104 as extractant and ion carrier. *Separation Science and Technology* 55:2193–2203. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1584635>
104. Sun X, Waters KE (2014) Synergistic Effect between Bifunctional Ionic Liquids and a Molecular Extractant for Lanthanide Separation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2:2758–2764. <https://doi.org/10.1021/sc500493d>
105. Onghena B, Jacobs J, Van Meervelt L, Binnemans K (2014) Homogeneous liquid–liquid extraction of neodymium(III) by choline hexafluoroacetylacetonate in the ionic liquid choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Dalton Transactions* 43:11566–11578. <https://doi.org/10.1039/C4DT01340A>
106. Rout A, Binnemans K (2014) Solvent Extraction of Neodymium(III) by Functionalized Ionic Liquid Trioctylmethylammonium Dioctyl Diglycolamate in Fluorine-free Ionic Liquid Diluent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53:6500–6508. <https://doi.org/10.1021/ie404340p>

107. Chen Z, Li Z, Chen J, Kallem P, Banat F, Qiu H (2022) Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10:107104–107120. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107104>
108. Chen L, Wu Y, Dong H, Meng M, Li C, Yan Y, Chen J (2018) An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation. *Separation and Purification Technology* 197:70–85. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.053>
109. Foo KY, Hameed BH (2009) An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials* 171:54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.038>
110. Ogata T, Narita H, Tanaka M (2015) Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid. *Hydrometallurgy* 152:178–182. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.005>
111. Younis AM, Kolesnikov AV, Desyatov AV (2014) Efficient Removal of La(III) and Nd(III) from Aqueous Solutions Using Carbon Nanoparticles. *AJAC* 05:1273–1284. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.517133>
112. Liyan S, Youcai Z, Weimin S, Ziyang L (2009) Hydrophobic organic chemicals (HOCs) removal from biologically treated landfill leachate by powder-activated carbon (PAC), granular-activated carbon (GAC) and biomimetic fat cell (BFC). *Journal of Hazardous Materials* 163:1084–1089. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.075>
113. Asadollahzadeh M, Torkaman R, Torab-Mostaedi M (2021) Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption Approaches: Current Status and Future Trends. *Separation & Purification Reviews* 50:417–444. <https://doi.org/10.1080/15422119.2020.1792930>
114. Weckhuysen BM, Yu J (2015) Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews* 44:7022–7024. <https://doi.org/10.1039/C5CS90100F>
115. Ribeiro LEB, de ALCÂNTARA GP, Andrade CMG, Fruett F (2015) Analysis of the Planar Electrode Morphology Applied to Zeolite Based Chemical Sensors. *Sensors & Transducers* 193:6–12. http://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/P_2739.htm
116. Kosinov N, Gascon J, Kapteijn F, Hensen EJM (2016) Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science* 499:65–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.049>
117. Ackley M (2003) Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials* 61:25–42. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00353-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00353-6)
118. Barrer RM, Brook DW (1953) Molecular diffusion in chabazite, mordenite and levynite. *Transactions of the Faraday Society* 49:1049–1060. <https://doi.org/10.1039/tf9534901049>

119. Majdan M, Gładysz-Płaska A, Pikus S, Sternik D, Maryuk O, Zięba E, Sadowski P (2004) Tetrad effect in the distribution constants of the lanthanides in their adsorption on the zeolite A. *Journal of Molecular Structure* 702:95–102. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.06.016>
120. Jha B, Singh DN (2011) A Review on Synthesis, Characterization and Industrial Applications of Flyash Zeolites. *ChemInform* 33:65–132. <https://doi.org/10.1002/chin.201225227>
121. Yoldi M, Fuentes-Ordoñez EG, Korili SA, Gil A (2019) Zeolite synthesis from industrial wastes. *Microporous and Mesoporous Materials* 287:183–191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.06.009>
122. Eremin OV, Epova ES, Filenko RA, Rusal' OS, Bychinsky VA (2017) Use of Zeolite Rocks in Metal Recovery from Mine Water. *Journal of Mining Science* 53:915–924. <https://doi.org/10.1134/S1062739117052957>
123. Abdel-Magied AF, Abdelhamid HN, Ashour RM, Zou X, Forsberg K (2019) Hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks nanoparticles for efficient adsorption of rare-earth elements. *Microporous and Mesoporous Materials* 278:175–184. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.022>
124. Maurin G, Serre C, Cooper A, Férey G (2017) The new age of MOFs and of their porous-related solids. *Chemical Society Reviews* 46:3104–3107. <https://doi.org/10.1039/C7CS90049J>
125. Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM (2013) The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* 341:1230444–1230458. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
126. Evans JD, Garai B, Reinsch H, Li W, Dissegna S, Bon V, Senkovska I, Fischer RA, Kaskel S, Janiak C, Stock N, Volkmer D (2019) Metal–organic frameworks in Germany: From synthesis to function. *Coordination Chemistry Reviews* 380:378–418. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.002>
127. Farha OK, Eryazici I, Jeong NC, Hauser BG, Wilmer CE, Sarjeant AA, Snurr RQ, Nguyen ST, Yazaydin AÖ, Hupp JT (2012) Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *Journal of the American Chemical Society* 134:15016–15021. <https://doi.org/10.1021/ja3055639>
128. Tu K, Puértolas B, Adobes-Vidal M, Wang Y, Sun J, Traber J, Burgert I, Pérez-Ramírez J, Keplinger T (2020) Green Synthesis of Hierarchical Metal–Organic Framework/Wood Functional Composites with Superior Mechanical Properties. *Advanced Science* 7:1902897–1902906. <https://doi.org/10.1002/advs.201902897>
129. Zhao L, Duan X, Azhar MR, Sun H, Fang X, Wang S (2020) Selective adsorption of rare earth ions from aqueous solution on metal-organic framework HKUST-1. *Chemical Engineering Journal Advances* 1:100009–100017. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100009>

130. Kavun V, van der Veen MA, Repo E (2021) Selective recovery and separation of rare earth elements by organophosphorus modified MIL-101(Cr). *Microporous and Mesoporous Materials* 312:110747–110756. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110747>
131. Sharma P, Singh AK, Shahi VK (2019) Selective Adsorption of Pb(II) from Aqueous Medium by Cross-Linked Chitosan-Functionalized Graphene Oxide Adsorbent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7:1427–1436. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05138>
132. Cardoso CED, Almeida JC, Lopes CB, Trindade T, Vale C, Pereira E (2019) Recovery of Rare Earth Elements by Carbon-Based Nanomaterials—A Review. *Nanomaterials* 9:814–849. <https://doi.org/10.3390/nano9060814>
133. Ghobadi M, Gharabaghi M, Abdollahi H, Boroumand Z, Moradian M (2018) MnFe₂O₄-graphene oxide magnetic nanoparticles as a high-performance adsorbent for rare earth elements: Synthesis, isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption. *Journal of Hazardous Materials* 351:308–316. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.011>
134. Fontanals N, Marcé i Recasens RM, Borrull i Ballarin F (2010) Overview of the novel sorbents available in solid-phase extraction to improve the capacity and selectivity of analytical determinations. *CONTRIBUTIONS to SCIENCE* 199–213. <https://doi.org/10.2436/20.7010.01.97>
135. Zhao Z, Sun X, Dong Y, Wang Y (2016) The Synergistic Effect of Acid-base Coupling Bifunctional Ionic Liquids in Impregnated Resin for Rare Earth Adsorption. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4:1–37. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01253>
136. Nazari AM, McNeice J, Ghahreman A (2018) Selective heavy rare earth element extraction from dilute solutions using ultrasonically synthesized Cyanex 572 oil droplets and Cyanex 572-impregnated resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 59:388–402. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.047>
137. İnan S, Tel H, Sert Ş, Çetinkaya B, Sengül S, Özkan B, Altaş Y (2018) Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin. *Hydrometallurgy* 181:156–163. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.09.005>
138. Pustam AN, Alexandratos SD (2010) Engineering selectivity into polymer-supported reagents for transition metal ion complex formation. *Reactive and Functional Polymers* 70:545–554. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.05.002>
139. Kondo K, Kamio E (2002) Separation of rare earth metals with a polymeric microcapsule membrane. *Desalination* 144:249–254. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00320-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00320-X)

140. Roosen J, Binnemans K (2014) Adsorption and chromatographic separation of rare earths with EDTA- and DTPA-functionalized chitosan biopolymers. *J Mater Chem A* 2:1530–1540. <https://doi.org/10.1039/C3TA14622G>
141. Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS (1992) Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359:710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
142. Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, Chu CTW, Olson DH, Sheppard EW, McCullen SB, Higgins JB, Schlenker JL (1992) A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* 114:10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
143. Kresge CT, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME (2004) The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, pp 53–72
144. Vartuli JC, Schmitt KD, Kresge CT, Roth WJ, Leonowicz ME, McCullen SB, Hellring SD, Beck JS, Schlenker JL, Olson DH, Sheppard EW (1994) Development of a formation mechanism for M41S materials. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, pp 53–60
145. Dubois M, Gulik-Krzywicki JT Growth of Silica Polymers in a Lamellar Mesophase. 8
146. Cakiryilmaz N, Arbag H, Oktar N, Dogu G, Dogu T (2019) Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid. *Catalysis Today* 323:191–199. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.004>
147. Sayari A (1996) Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. *Studies in Surface Science and Catalysis* 102:1–46. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81398-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81398-4)
148. Sayari A, Hamoudi S (2001) Periodic Mesoporous Silica-Based Organic–Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of Materials* 13:3151–3168. <https://doi.org/10.1021/cm011039I>
149. Pérez-Mendoza M, Gonzalez J, Wright PA, Seaton NA (2004) Structure of the Mesoporous Silica SBA-2, Determined by a Percolation Analysis of Adsorption. *Langmuir* 20:9856–9860. <https://doi.org/10.1021/la0493159>
150. Walcarius A, Delacôte C (2003) Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 3. Effect of Structure and Density of Functional Groups in Mesoporous Solids Obtained by the Co-Condensation Route. *Chemistry of Materials* 15:4181–4192. <https://doi.org/10.1021/cm031089I>
151. Olkhovik O, Jaroniec M (2005) Ordered Mesoporous Silicas with 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole Ligand: High Capacity Adsorbents for Mercury Ions. *Adsorption* 11:205–214. <https://doi.org/10.1007/s10450-005-5393-x>

152. Bou-Maroun E, Goetz-Grandmont GJ, Boos A (2006) Sorption of europium(III) and copper(II) by a mesostructured silica doped with acyl-hydroxypyrazole derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 287:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.047>
153. Boos A, Intasiri A, Brunette J-P, Leroy MJF (2002) Surfactant-templated silica doped with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one (HPMSP) as a new sorbent. *Journal of Materials Chemistry* 12:886–889. <https://doi.org/10.1039/b110659g>
154. Mercier L, Pinnavaia TJ (1997) Access in mesoporous materials: Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. *Advanced Materials* 9:500–503. <https://doi.org/10.1002/adma.19970090611>
155. Brown J, Richer R, Mercier L (2000) One-step synthesis of high capacity mesoporous Hg₂⁺ adsorbents by non-ionic surfactant assembly. *Microporous and Mesoporous Materials* 37:41–48. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00191-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00191-2)
156. Delacôte C, Gaslain FOM, Lebeau B, Walcarius A (2009) Factors affecting the reactivity of thiol-functionalized mesoporous silica adsorbents toward mercury(II). *Talanta* 79:877–886. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.05.020>
157. Bibby A, Mercier L (2002) Mercury(II) Ion Adsorption Behavior in Thiol-Functionalized Mesoporous Silica Microspheres. *Chemistry of Materials* 14:1591–1597. <https://doi.org/10.1021/cm0112082>
158. Cassiers K, Linssen T, Mathieu M, Benjelloun M, Schrijnemakers K, Van Der Voort P, Cool P, Vansant EF (2002) A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas. *Chemistry of Materials* 14:2317–2324. <https://doi.org/10.1021/cm0112892>
159. Burleigh MC, Markowitz MA, Jayasundera S, Spector MS, Thomas CW, Gaber BP (2003) Mechanical and Hydrothermal Stabilities of Aged Periodic Mesoporous Organosilicas. *The Journal of Physical Chemistry B* 107:12628–12634. <https://doi.org/10.1021/jp035189q>
160. Costa JAS, de Jesus RA, Santos DO, Mano JF, Romão LPC, Paranhos CM (2020) Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 291–312:109698. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698>
161. Costa JAS, Paranhos CM (2020) Mitigation of silica-rich wastes: An alternative to the synthesis eco-friendly silica-based mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 309:110570–110586. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110570>
162. Santana Costa JA, Paranhos CM (2018) Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *Journal of Cleaner Production* 192:688–697. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.028>

163. Ribeiro Carrott MML, Conceição FL, Lopes JM, Carrott PJM, Bernardes C, Rocha J, Ramôa Ribeiro F (2006) Comparative study of Al-MCM materials prepared at room temperature with different aluminium sources and by some hydrothermal methods. *Microporous and Mesoporous Materials* 92:270–285. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.01.010>
164. Fitaroni LB, Venâncio T, Tanaka FH, Gimenez JCF, Costa JAS, Cruz SA (2019) Organically modified sepiolite: Thermal treatment and chemical and morphological properties. *Applied Clay Science* 179:105149–105159. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105149>
165. Meynen V, Cool P, Vansant EF (2009) Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 125:170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
166. Peng R, Zhao D, Dimitrijevic NM, Rajh T, Koodali RT (2012) Room Temperature Synthesis of Ti-MCM-48 and Ti-MCM-41 Mesoporous Materials and Their Performance on Photocatalytic Splitting of Water. *The Journal of Physical Chemistry C* 116:1605–1613. <https://doi.org/10.1021/jp210448v>
167. Ji H, Fan Y, Jin W, Chen C, Xu N (2008) Synthesis of Si-MCM-48 membrane by solvent extraction of the surfactant template. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354:2010–2016. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.11.011>
168. Huo Q, Margolese DI, Ciesla U, Demuth DG, Feng P, Gier TE, Sieger P, Firouzi A, Chmelka BF (1994) Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chemistry of Materials* 6:1176–1191. <https://doi.org/10.1021/cm00044a016>
169. Huo Q, Margolese DI, Ciesla U, Feng P, Gier TE, Sieger P, Leon R, Petroff PM, Schuth F, Stucky GD (1994) Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature* 368:317–321. <https://doi.org/10.1038/368317a0>
170. Tanev PT, Chibwe M, Pinnavaia TJ (1994) Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature* 368:321–322. <https://doi.org/10.1038/368321a0>
171. Tanev PT, Pinnavaia TJ (1995) A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science* 267:865–867. <https://doi.org/10.1126/science.267.5199.865>
172. Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD (1998) Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society* 120:6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
173. Kickelbick G (2004) Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Materials. *Angewandte Chemie International Edition* 43:3102–3104. <https://doi.org/10.1002/anie.200301751>
174. Li W, Zhao D (2013) An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Journal of Chemical Society* 49:943–946. <https://doi.org/10.1039/C2CC36964H>

175. Szczeńniak B, Choma J, Jaroniec M (2020) Major advances in the development of ordered mesoporous materials. *Chemical Communications* 56:7836–7848. <https://doi.org/10.1039/D0CC02840A>
176. Soltani R, Dinari M, Mohammadnezhad G (2018) Ultrasonic-assisted synthesis of novel nanocomposite of poly(vinyl alcohol) and amino-modified MCM-41: A green adsorbent for Cd(II) removal. *Ultrasonics Sonochemistry* 40:533–542. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.045>
177. Vinu A, Hossain KZ, Ariga K (2005) Recent Advances in Functionalization of Mesoporous Silica. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5:347–371. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.089>
178. Buntem R, Intasiri A, Lueangchaichaweng W (2010) Facile synthesis of silica monolith doped with meso-tetra(p-carboxyphenyl)porphyrin as a novel metal ion sensor. *Journal of Colloid and Interface Science* 347:8–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.035>
179. Lim MH, Stein A (1999) Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic–Organic Hybrid Mesoporous Materials. *Chemistry of Materials* 11:3285–3295. <https://doi.org/10.1021/cm990369r>
180. Huh S, Wiench JW, Yoo J-C, Pruski M, Lin VS-Y (2003) Organic Functionalization and Morphology Control of Mesoporous Silicas via a Co-Condensation Synthesis Method. *Chemistry of Materials* 15:4247–4256. <https://doi.org/10.1021/cm0210041>
181. Yang H, Coombs N, Ozin GA (1997) Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica. *Nature* 386:692–695. <https://doi.org/10.1038/386692a0>
182. On DT, Desplantier-Giscard D, Danumah C, Kaliaguine S (2003) Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Applied Catalysis B: Environmental* 253:545–602. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00195-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00195-9)
183. Ying JY, Mehnert CP, Wong MS (1999) Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angewandte Chemie International Edition* 38:56–77. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990115\)38:1/2<56::AID-ANIE56>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<56::AID-ANIE56>3.0.CO;2-E)
184. Selvaraj M, Sinha PK, Lee K, Ahn I, Pandurangan A, Lee TG (2005) Synthesis and characterization of Mn–MCM-41 and Zr–Mn–MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 78:139–149. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.10.004>
185. Galacho C, Ribeiro Carrott MML, Carrott PJM (2008) Evaluation of the thermal and mechanical stability of Si-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesised at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials* 108:283–293. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.010>
186. Boukoussa B, Hamacha R, Morsli A, Bengueddach A (2017) Adsorption of yellow dye on calcined or uncalcined Al-MCM-41 mesoporous materials. *Arabian Journal of Chemistry* 10:S2160–S2169. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.049>

187. Soltani S, Khanian N, Rashid U, Yaw Choong TS (2020) Fundamentals and recent progress relating to the fabrication, functionalization and characterization of mesostructured materials using diverse synthetic methodologies. *RSC Advances* 10:16431–16456. <https://doi.org/10.1039/D0RA00440E>
188. Webb JD, Seki T, Goldston JF, Pruski M, Crudden CM (2015) Selective functionalization of the mesopores of SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials* 203:123–131. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.032>
189. Pirez C, Lee AF, Jones C, Wilson K (2014) Can surface energy measurements predict the impact of catalyst hydrophobicity upon fatty acid esterification over sulfonic acid functionalised periodic mesoporous organosilicas? *Catalysis Today* 234:167–173. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.042>
190. Kruk M, Asefa T, Jaroniec M, Ozin GA (2002) Metamorphosis of Ordered Mesopores to Micropores: Periodic Silica with Unprecedented Loading of Pendant Reactive Organic Groups Transforms to Periodic Microporous Silica with Tailorable Pore Size. *Journal of the American Chemical Society* 124:6383–6392. <https://doi.org/10.1021/ja025573l>
191. Mori Y, Pinnavaia TJ (2001) Optimizing Organic Functionality in Mesostructured Silica: Direct Assembly of Mercaptopropyl Groups in Wormhole Framework Structures. *Chemistry of Materials* 13:2173–2178. <https://doi.org/10.1021/cm010048r>
192. Tsai C-T, Pan Y-C, Ting C-C, Vetrivel S, Chiang AST, Fey GTK, Kao H-M (2009) A simple one-pot route to mesoporous silicas SBA-15 functionalized with exceptionally high loadings of pendant carboxylic acid groups. *Chemical Communications* 5018–5020. <https://doi.org/10.1039/b909680a>
193. Yiu HHP, Wright PA (2005) Enzymes supported on ordered mesoporous solids: a special case of an inorganic–organic hybrid. *Journal of Materials Chemistry* 15:3690–3700. <https://doi.org/10.1039/b506090g>
194. Athens GL, Shayib RM, Chmelka BF (2009) Functionalization of mesostructured inorganic–organic and porous inorganic materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 14:281–292. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.012>
195. Walcarius A, Mercier L (2010) Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Materials Chemistry* 20:4478–4512. <https://doi.org/10.1039/b924316j>
196. Repo E, Warchol JK, Bhatnagar A, Mudhoo A, Sillanpää M (2013) Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water. *Water Research* 47:4812–4832. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.020>
197. Khan MA, Hameed BH, Lawler J, Kumar M, Jeon BH (2015) Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination: a review. *Desalination and Water Treatment* 54:422–449. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.885397>

198. Diagboya PNE, Dikio ED (2018) Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials* 266:252–267. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.008>
199. Zhang L, Yu C, Zhao W, Hua Z, Chen H, Li L, Shi J (2007) Preparation of multi-amine-grafted mesoporous silicas and their application to heavy metal ions adsorption. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353:4055–4061. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.018>
200. Mureseanu M, Reiss A, Stefanescu I, David E, Parvulescu V, Renard G, Hulea V (2008) Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. *Chemosphere* 73:1499–1504. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.039>
201. V. M, Mody HM, Bajaj HC, Jasra RV (2009) Adsorption of Cu²⁺ on Amino Functionalized Silica Gel with Different Loading. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48:8954–8960. <https://doi.org/10.1021/ie900273v>
202. Fu Z, Zhang G, Tang Z, Zhang H (2020) Preparation and Application of Ordered Mesoporous Metal Oxide Catalytic Materials. *Catalysis Surveys from Asia* 24:38–58. <https://doi.org/10.1007/s10563-019-09288-y>
203. Kowalczyk A, Świąt A, Gil B, Rutkowska M, Piwowarska Z, Borcuch A, Michalik M, Chmielarz L (2018) Effective catalysts for the low-temperature NH₃-SCR process based on MCM-41 modified with copper by template ion-exchange (TIE) method. *Applied Catalysis B: Environmental* 237:927–937. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.052>
204. Costa JAS, de Jesus RA, Santos DO, Neris JB, Figueiredo RT, Paranhos CM (2021) Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9:105259–105289. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105259>
205. Ahluwalia S, Prakash NT, Prakash R, Pal B (2016) Improved degradation of methyl orange dye using bio-co-catalyst Se nanoparticles impregnated ZnS photocatalyst under UV irradiation. *Chemical Engineering Journal* 306:1041–1048. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.028>
206. Ahmed S, Ramli A, Yusup S (2017) Development of polyethylenimine-functionalized mesoporous Si-MCM-41 for CO₂ adsorption. *Fuel Processing Technology* 167:622–630. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.036>
207. Singh L, Rekha P, Chand S (2016) Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. *Separation and Purification Technology* 170:321–336. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.059>
208. Shi J, Hua Z, Zhang L (2004) Nanocomposites from ordered mesoporous materials. *Journal of Materials Chemistry* 14:795–807. <https://doi.org/10.1039/b315861f>

209. Han C, Liu H, Chen H, Zhang L, Wan G, Shan X, Deng J, Luo Y (2016) Adsorption performance and mechanism of As(V) uptake over mesoporous Y–Al binary oxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 65:204–211. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.003>
210. Sahoo DP, Rath D, Nanda B, Parida KM (2015) Transition metal/metal oxide modified MCM-41 for pollutant degradation and hydrogen energy production: a review. *RSC Advances* 5:83707–83724. <https://doi.org/10.1039/C5RA14555D>
211. Johnson BE, Santschi PH, Chuang C-Y, Otosaka S, Addleman RS, Douglas M, Rutledge RD, Chouyyok W, Davidson JD, Fryxell GE, Schwantes JM (2012) Collection of Lanthanides and Actinides from Natural Waters with Conventional and Nanoporous Sorbents. *Environmental Science & Technology* 46:11251–11258. <https://doi.org/10.1021/es204192r>
212. Florek J, Chalifour F, Bilodeau F, Larivière D, Kleitz F (2014) Nanostructured Hybrid Materials for the Selective Recovery and Enrichment of Rare Earth Elements. *Advanced Functional Materials* 24:2668–2676. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303602>
213. Fryxell GE, Wu H, Lin Y, Shaw WJ, Birnbaum JC, Linehan JC, Nie Z, Kemner K, Kelly S (2004) Lanthanide selective sorbents: self-assembled monolayers on mesoporous supports (SAMMS). *Journal of Materials Chemistry* 14:3356–3364. <https://doi.org/10.1039/b408181a>
214. Juère E, Florek J, Larivière D, Kim K, Kleitz F (2013) Support effects in rare earth element separation using diglycolamide-functionalized mesoporous silica. *New Journal of Chemistry* 40:4325–4334. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03147H>
215. Florek J, Mushtaq A, Larivière D, Cantin G, Fontaine F-G, Kleitz F (2015) Selective recovery of rare earth elements using chelating ligands grafted on mesoporous surfaces. *RSC Advances* 5:103782–103789. <https://doi.org/10.1039/C5RA21027E>
216. Fryxell GE, Chouyyok W, Rutledge RD (2011) Design and synthesis of chelating diamide sorbents for the separation of lanthanides. *Inorganic Chemistry Communications* 14:971–974. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.03.045>
217. Yantasee W, Fryxell GE, Addleman RS, Wiacek RJ, Koonsiripaiboon V, Pattamakomsan K, Sukwarotwat V, Xu J, Raymond KN (2009) Selective removal of lanthanides from natural waters, acidic streams and dialysate. *Journal of Hazardous Materials* 168:1233–1238. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.004>
218. Awual MdR, Hasan MdM, Shahat A, Naushad Mu, Shiwaku H, Yaita T (2015) Investigation of ligand immobilized nano-composite adsorbent for efficient cerium(III) detection and recovery. *Chemical Engineering Journal* 265:210–218. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.052>
219. Mohammedi H, Miloudi H, Tayeb A, Bertagnolli C, Boos A (2019) Study on the extraction of lanthanides by a mesoporous MCM-41 silica impregnated with Cyanex 272.

- Separation and Purification Technology 209:359–367.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.035>
220. Zhang W, Avdibegović D, Koivula R, Hatanpää T, Hietala S, Regadío M, Binnemans K, Harjula R (2017) Titanium alkylphosphate functionalised mesoporous silica for enhanced uptake of rare-earth ions. *Journal of Materials Chemistry A* 5:23805–23814. <https://doi.org/10.1039/C7TA08127H>
221. Ma J, Wang Z, Shi Y, Li Q (2014) Synthesis and characterization of lysine-modified SBA-15 and its selective adsorption of scandium from a solution of rare earth elements. *RSC Advances* 4:41597–41604. <https://doi.org/10.1039/C4RA07571D>
222. Cui J, Wang Q, Gao J, Guo Y, Cheng F (2022) The selective adsorption of rare earth elements by modified coal fly ash based SBA-15. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 47:155–164. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.07.033>
223. Wu C-M, Lin S-Y (2015) Close Packing Existence of Short-Chain Ionic Liquid Confined in the Nanopore of Silica Ionogel. *J Phys Chem C* 119:12335–12344. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01461>
224. Valkenberg MH, deCastro C, Hölderich WF (2002) Immobilisation of ionic liquids on solid supports. *Green Chemistry* 4:88–93. <https://doi.org/10.1039/b107946h>
225. Mehnert CP, Cook RA, Dispenziere NC, Afeworki M (2002) Supported Ionic Liquid Catalysis – A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* 124:12932–12933. <https://doi.org/10.1021/ja0279242>
226. Im J, Cho SD, Kim MH, Jung YM, Kim HS, Park HS (2012) Anomalous thermal transition and crystallization of ionic liquids confined in graphene multilayers. *Chemical Communications* 48:2015–2017. <https://doi.org/10.1039/c2cc16367e>
227. Bellayer S, Viau L, Tebby Z, Toupance T, Bideau JL, Vioux A (2009) Immobilization of ionic liquids in translucent tin dioxide monoliths by sol–gel processing. *Dalton Transactions* 8:1307–1313. <https://doi.org/10.1039/b814978j>
228. Li S, Han KS, Feng G, Haganan EW, Vlcek L, Cummings PT (2013) Dynamic and Structural Properties of Room-Temperature Ionic Liquids near Silica and Carbon Surfaces. *Langmuir* 29:9744–9749. <https://doi.org/10.1021/la401172z>
229. Coasne B, Viau L, Vioux A (2011) Loading-Controlled Stiffening in Nanoconfined Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2:1150–1154. <https://doi.org/10.1021/jz200411a>
230. Ueno K, Kasuya M, Watanabe M, Mizukami M, Kurihara K (2010) Resonance shear measurement of nanoconfined ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12:4066–4072. <https://doi.org/10.1039/b923571j>

231. Sakuma H, Otsuki K, Kurihara K (2006) Viscosity and Lubricity of Aqueous NaCl Solution Confined between Mica Surfaces Studied by Shear Resonance Measurement. *Physical Review Letters* 96:046104–046108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.046104>
232. Iacob C, Sangoro JR, Kipnusu WK, Valiullin R, Kärger J, Kremer F (2012) Enhanced charge transport in nano-confined ionic liquids. *Soft Matter* 8:289–293. <https://doi.org/10.1039/C1SM06581E>
233. Néouze M-A, Bideau JL, Leroux F, Vioux A (2005) A route to heat resistant solid membranes with performances of liquid electrolytes. *Chemical Communications* 8:1082–1084. <https://doi.org/10.1039/B416267F>
234. Singh MP, Singh RK, Chandra S (2011) Studies on Imidazolium-Based Ionic Liquids Having a Large Anion Confined in a Nanoporous Silica Gel Matrix. *The Journal of Physical Chemistry B* 115:7505–7514. <https://doi.org/10.1021/jp2003358>
235. Kanakubo M, Hiejima Y, Minami K, Aizawa T, Nanjo H (2006) Melting point depression of ionic liquids confined in nanospaces. *Chemical Communications* 17:1828–1831. <https://doi.org/10.1039/b600074f>
236. Mohamedali M, Ibrahim H, Henni A (2020) Imidazolium based ionic liquids confined into mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 for carbon dioxide capture. *Microporous and Mesoporous Materials* 294:109916–109933. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109916>
237. Santos LFS, de Jesus RA, Costa JAS, Gouveia LGT, de Mesquita ME, Navickiene S (2019) Evaluation of MCM-41 and MCM-48 mesoporous materials as sorbents in matrix solid phase dispersion method for the determination of pesticides in soursop fruit (*Annona muricata*). *Inorganic Chemistry Communications* 101:45–51. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.013>
238. Santos DO, de Lourdes Nascimento Santos M, Costa JAS, de Jesus RA, Navickiene S, Sussuchi EM, de Mesquita ME (2013) Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye. *Environmental Science and Pollution Research* 20:5028–5035. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1346-6>
239. Costa JAS, de Jesus RA, da Silva CMP, Romão LPC (2017) Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Powder Technology* 308:434–441. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.035>
240. Brezoiu A-M, Deaconu M, Nicu I, Vasile E, Mitran R-A, Matei C, Berger D (2019) Heteroatom modified MCM-41-silica carriers for Lomefloxacin delivery systems. *Microporous and Mesoporous Materials* 275:214–222. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.031>
241. Odedairo T, Chen J, Zhu Z (2013) Metal-support interface of a novel Ni-CeO₂ catalyst for dry reforming of methane. *Catalysis Communications* 31:25–31. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.008>

242. Kim H-J, Jang K-S, Galebach P, Gilbert C, Tompsett G, Conner WC, Jones CW, Nair S (2013) Seeded growth, silylation, and organic/water separation properties of MCM-48 membranes. *Journal of Membrane Science* 427:293–302. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.012>
243. Kumar Basumatary A, Kumar Ghoshal A, Pugazhenti G (2016) Performance assessment of MCM-48 ceramic composite membrane by separation of AlCl₃ from aqueous solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 134:398–402. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.10.010>
244. Sepehrian H, Waqif-Husain S, Ghannadi-Maragheh M (2009) Development of Thiol-Functionalized Mesoporous Silicate MCM-41 as a Modified Sorbent and Its Use in Chromatographic Separation of Metal Ions from Aqueous Nuclear Waste. *Chromatographia* 70:277–280. <https://doi.org/10.1365/s10337-009-1133-9>
245. Guan B, Ciampi S, Le Saux G, Gaus K, Reece PJ, Gooding JJ (2011) Different Functionalization of the Internal and External Surfaces in Mesoporous Materials for Biosensing Applications Using “Click” Chemistry. *Langmuir* 27:328–334. <https://doi.org/10.1021/la102599m>
246. Binnemans K (2009) Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chemical Reviews* 109:4283–4374. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
247. Jesus RA, Rabelo AS, Figueiredo RT, Cides da Silva LC, Codentino IC, Fantini MCA, Araújo GLB, Araújo AAS, Mesquita ME (2016) Synthesis and application of the MCM-41 and SBA-15 as matrices for in vitro efavirenz release study. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 31:153–159. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2015.11.008>
248. Fakoya MF, Shah SN (2017) Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles. *Petroleum* 3:391–405. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2017.03.001>
249. Védrine J (2017) Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. 7:341–366. <https://doi.org/10.3390/catal7110341>
250. Wacławek S, Padil VVT, Černík M (2018) Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications: A Review. *Ecological Chemistry and Engineering S* 25:9–34. <https://doi.org/10.1515/eces-2018-0001>
251. Heveling J (2012) Heterogeneous Catalytic Chemistry by Example of Industrial Applications. *Journal of Chemical Education* 89:1530–1536. <https://doi.org/10.1021/ed200816g>
252. Pal N, Bhaumik A (2015) Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. *RSC Advances* 5:24363–24391. <https://doi.org/10.1039/C4RA13077D>
253. Taguchi A, Schüth F (2005) Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 77:1–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>

254. Li W, Liu J, Zhao D (2016) Mesoporous materials for energy conversion and storage devices. *Nature Reviews Materials* 1:16023–16040. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.23>
255. Walcarius A (2013) Mesoporous materials and electrochemistry. *Chemical Society Reviews* 42:4098–4141. <https://doi.org/10.1039/c2cs35322a>
256. Zhang W, Tian Y, He H, Xu L, Li W, Zhao D (2020) Recent advances in synthesis of hierarchically TiO₂ materials for energy and environmental applications. *Materials Science* 7:1702–1725. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa021>
257. Wan Y, Zhao (2007) On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews* 107:2821–2860. <https://doi.org/10.1021/cr068020s>
258. Liu J, Ma X, Zhang S, Wu T, Liu H, Xia M, You J (2019) Cationic gemini surfactant templated magnetic cubic mesoporous silica and its application in the magnetic dispersive solid phase extraction of endocrine-disrupting compounds from the migrants of food contact materials. *Microchemical Journal* 145:606–613. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.013>
259. Zhang S, Lu F, Ma X, Yue M, Li Y, Liu J, You J (2018) Quaternary ammonium-functionalized MCM-48 mesoporous silica as a sorbent for the dispersive solid-phase extraction of endocrine disrupting compounds in water. *Journal of Chromatography A* 1557:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.011>
260. Sadeghi M, Shiri F, Kordestani D, Mohammadi P, Alizadeh A (2018) SBA-15/Metformin as a novel sorbent combined with surfactant-assisted dispersive liquid–liquid microextraction (SA-DLLME) for highly sensitive determination of Pb, Cd and Ni in food and environmental samples. *Journal of the Iranian Chemical Society* 15:753–768. <https://doi.org/10.1007/s13738-017-1272-0>
261. de Sá IP, Higuera JM, Costa VC, Costa JAS, da Silva CMP, Nogueira ARA (2020) Determination of Trace Elements in Meat and Fish Samples by MIP OES Using Solid-Phase Extraction. *Food Analytical Methods* 13:238–248. <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01615-3>
262. Wu H, Xiao Y, Guo Y, Miao S, Chen Q, Chen Z (2020) Functionalization of SBA-15 mesoporous materials with 2-acetylthiophene for adsorption of Cr(III) ions. *Microporous and Mesoporous Materials* 292:109754–109765. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109754>
263. Mirzaie M, Rashidi A, Tayebi H-A, Yazdanshenas ME (2017) Removal of Anionic Dye from Aqueous Media by Adsorption onto SBA-15/Polyamidoamine Dendrimer Hybrid: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Journal of Chemical & Engineering Data* 62:1365–1376. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00917>
264. Costa JAS, Garcia ACFS, Santos DO, Sarmiento VHV, Porto ALM, Mesquita ME de, Romão LPC (2013) A New Functionalized MCM-41 Mesoporous Material for Use in

- Environmental Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 25:197–207. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130284>
265. Costa JAS, Garcia ACF, Santos DO, Sarmiento VHV, de Mesquita ME, Romão LPC (2015) Applications of inorganic–organic mesoporous materials constructed by self-assembly processes for removal of benzo[k]fluoranthene and benzo[b]fluoranthene. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 75:495–507. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3720-6>
266. Boojari H, Pourafshari Chenar M, Pakizeh M (2016) Experimental Investigation of Arsenic (III, V) Removal from Aqueous Solution Using Synthesized α -Fe₂O₃/MCM-41 Nanocomposite Adsorbent. *Water, Air, & Soil Pollution* 227:290–306. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2989-6>
267. Benhamou A, Basly JP, Baudu M, Derriche Z, Hamacha R (2013) Amino-functionalized MCM-41 and MCM-48 for the removal of chromate and arsenate. *Journal of Colloid and Interface Science* 404:135–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.026>
268. Zhou J, Zhao H, Li J, Zhu Y, Hu J, Liu H, Hu Y (2013) CO₂ capture on micro/mesoporous composites of (zeolite A)/(MCM-41) with Ca²⁺ located: Computer simulation and experimental studies. *Solid State Sciences* 24:107–114. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.07.008>
269. Wang X, Chen L, Guo Q (2015) Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal* 260:573–581. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.107>
270. Hu Y, Florek J, Larivière D, Fontaine F-G, Kleitz F (2018) Recent Advances in the Separation of Rare Earth Elements Using Mesoporous Hybrid Materials. *The Chemical Record* 18:1261–1276. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800012>
271. Zheng X, Wang C, Dai J, Shi W, Yan Y (2015) Design of mesoporous silica hybrid materials as sorbents for the selective recovery of rare earth metals. *Journal of Materials Chemistry A* 3:10327–10335. <https://doi.org/10.1039/C4TA06860B>
272. El Hankari S, Bousmina M, El Kadib A (2019) Biopolymer@Metal-Organic Framework Hybrid Materials: A Critical Survey. *Progress in Materials Science* 106:100579–100616. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100579>
273. Backov R (2013) Chimie intégrative. L'actualité chimique
274. Ciesla U (1999) Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 27:131–149. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00249-2)
275. Ahmed EM (2015) Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research* 6:105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
276. Hoffman AS (2012) Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* 64:18–23. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>

277. Cao L, Lu W, Mata A, Nishinari K, Fang Y (2020) Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydrate Polymers* 242:116389–116404. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116389>
278. Donati I, Holtan S, Mørch YA, Borgogna M, Dentini M, Gudmund Skjåk-Bræk (2005) New Hypothesis on the Role of Alternating Sequences in Calcium–Alginate Gels. *Biomacromolecules* 6:1031–1040. <https://doi.org/10.1021/bm049306e>
279. Puguan JMC, Yu X, Kim H (2014) Characterization of structure, physico-chemical properties and diffusion behavior of Ca–Alginate gel beads prepared by different gelation methods. *Journal of Colloid and Interface Science* 432:109–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.048>
280. Wang M, Doi T, Hu X, McClements DJ (2019) Influence of ionic strength on the thermostability and flavor (allyl methyl disulfide) release profiles of calcium alginate microgels. *Food Hydrocolloids* 93:24–33. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.02.013>
281. Hartmann M, Dentini M, Ingar Draget K, Skjåk-Bræk G (2006) Enzymatic modification of alginates with the mannuronan C-5epimerase AlgE4 enhances their solubility at low pH. *Carbohydrate Polymers* 63:257–262. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.052>
282. Liu X, Qian L, Shu T, Tong Z (2003) Rheology characterization of sol–gel transition in aqueous alginate solutions induced by calcium cations through in situ release. *Polymer* 44:407–412. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00771-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00771-1)
283. Zhang R, Guo J, Liu Y, Chen S, Zhang S, Yu Y (2018) Effects of sodium salt types on the intermolecular interaction of sodium alginate/antarctic krill protein composite fibers. *Carbohydrate Polymers* 189:72–78. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.013>
284. Nahar K, Hossain K, Khan TA (2017) Alginate and Its Versatile Application in Drug Delivery. *Journal of pharmaceutical sciences and research* 9:606–617. <https://doi.org/45e1619d1a8a03bfc1eee7cc3b030418>
285. Nitta Y, Yoshimura Y, Ganeko N, Ito H, Okushima N, Kitagawa M, Nishinari K (2018) Utilization of Ca²⁺-induced setting of alginate or low methoxyl pectin for noodle production from Japonica rice. *LWT* 97:362–369. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.07.027>
286. Sæther HV, Holme HK, Maurstad G, Smidsrød O, Stokke BT (2008) Polyelectrolyte complex formation using alginate and chitosan. *Carbohydrate Polymers* 74:813–821. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.048>
287. Tam SK, Bilodeau S, Dusseault J, Langlois G, Hallé J-P, Yahia LH (2011) Biocompatibility and physicochemical characteristics of alginate–polycation microcapsules. *Acta Biomaterialia* 7:1683–1693. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.12.006>

288. Sikorski P, Mo F, Skjåk-Bræk G, Stokke BT (2007) Evidence for Egg-Box-Compatible Interactions in Calcium–Alginate Gels from Fiber X-ray Diffraction. *Biomacromolecules* 8:2098–2103. <https://doi.org/10.1021/bm0701503>
289. Draget KI, GaËserud O, Aune I, Andersen PO, Storbakken B, Stokke BT, Smidsrud O (2001) Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Calcium alginate gels. *Food Hydrocolloids* 15:485–490. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00046-7)
290. Zhao Y, Shen W, Chen Z, Wu T (2016) Freeze-thaw induced gelation of alginates. *Carbohydrate Polymers* 148:45–51. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.047>
291. Petrova VA, Elokhoyskiy VY, Raik SV, Poshina DN, Romanov DP, Skorik YA (2019) Alginate Gel Reinforcement with Chitin Nanowhiskers Modulates Rheological Properties and Drug Release Profile. *Biomolecules* 9:291–304. <https://doi.org/10.3390/biom9070291>
292. Guo X, Wang Y, Qin Y, Shen P, Peng Q (2020) Structures, properties and application of alginic acid: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* 162:618–628. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.180>
293. Wang B, Wan Y, Zheng Y, Lee X, Liu T, Yu Z, Huang J, Ok YS, Chen J, Gao B (2019) Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 49:318–356. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1547621>
294. Grant GT, Mon ER, Rees SDA (1973) Biological Interactions Between Polysaccharides And Divalent Cations: The Egg-Box Model. *Febs Letters* 32:1–4
295. Hu C, Lu W, Mata A, Nishinari K, Fang Y (2021) Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. *International Journal of Biological Macromolecules* 177:578–588. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086>
296. Mørch YA, Donati I, Strand BL, Skjåk-Bræk G (2006) Effect of Ca²⁺, Ba²⁺, and Sr²⁺ on Alginate Microbeads. *Biomacromolecules* 7:1471–1480. <https://doi.org/10.1021/bm060010d>
297. Lin L, Zheng M, Ma C, Fu Q, Zhang Y (2022) Transparent exopolymer particles-associated membrane fouling analyses of systems containing sodium alginate, calcium, iron, alum and their combination during dead-end ultrafiltration. *Journal of Cleaner Production* 366:132983–132995. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132983>
298. Teng J, Chen Y, Ma G, Hong H, Sun T, Liao B-Q, Lin H (2020) Membrane fouling by alginate in polyaluminum chloride (PACl) coagulation/microfiltration process: Molecular insights. *Separation and Purification Technology* 236:116294–116304. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116294>

299. Chen Y, Teng J, Liao B-Q, Li R, Lin H (2020) Molecular insights into the impacts of iron(III) ions on membrane fouling by alginate. *Chemosphere* 242:125232–125242. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125232>
300. Deshwal GK, Panjagari NR (2020) Review on metal packaging: materials, forms, food applications, safety and recyclability. *Journal of Food Science and Technology* 57:2377–2392. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04172-z>
301. Thakur S, Pandey S, Arotiba OA (2016) Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue. *Carbohydrate Polymers* 153:34–46. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.104>
302. Ali I, Al-Othman ZA, Alwarthan A (2016) Molecular uptake of congo red dye from water on iron composite nano particles. *Journal of Molecular Liquids* 224:171–176. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.108>
303. Ali I, Al-Othman ZA, Al-Warthan A (2016) Removal of secbumeton herbicide from water on composite nanoadsorbent. *Desalination and Water Treatment* 57:10409–10421. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1041164>
304. Ali I (2012) New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chemical Reviews* 112:5073–5091. <https://doi.org/10.1021/cr300133d>
305. Hassan AF, Abdel-Mohsen AM, Fouda MMG (2014) Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers* 102:192–198. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.104>
306. Lv X, Zhang Y, Fu W, Cao J, Zhang J, Ma H, Jiang G (2017) Zero-valent iron nanoparticles embedded into reduced graphene oxide-alginate beads for efficient chromium (VI) removal. *Journal of Colloid and Interface Science* 506:633–643. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.024>
307. Li Y, Liu F, Xia B, Du Q, Zhang P, Wang D, Wang Z, Xia Y (2010) Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials* 177:876–880. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.114>
308. Soltani RDC, Khorramabadi GS, Khataee AR, Jorfi S (2014) Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45:973–980. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.014>

Chapitre II : Matériels et méthodes

2.1. Réactifs

Les principaux réactifs utilisés ainsi que leurs caractéristiques sont résumés dans le **Tableau 2.1**.

Tableau 2.1. Principaux réactifs utilisés et leurs caractéristiques.

Étape	Abréviation	Nom	Formule	% Pureté, Fournisseur
Synthèse des silices mésoporeuses	CTABr	Bromure de cétyltriméthylammonium	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	98%, Sigma Aldrich
	NaOH	Hydroxyde de sodium	NaOH	97%, Carlo Erba
	CH_3OH	Méthanol	CH_3OH	99,6%, Sigma Aldrich
	TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	98%, Sigma Aldrich
Fonctionnalisation	Cyanex272 ou C272	Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$	85%, Cytec Industries Ltd.
	$[\text{C}_8\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^- (\text{Li})$	1-Méthyl-3-n-octylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$	99,5%, Solvionic
	CHCl_3	Trichlorométhane (chloroforme)	CHCl_3	99%, VWR Chemicals
	HNO_3	Acide nitrique	HNO_3	68%, Fisher
Synthèse des billes	ALG	Alginate de sodium	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6)_n$	Sigma Aldrich
	CaCl_2	Chlorure de calcium	CaCl_2	90%, Merck
	BaCl_2	Chlorure de baryum	BaCl_2	≥ 99,5%, Prolabo
Extraction des lanthanides	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Nitrate d'europium pentahydraté	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,9%, Aldrich
		Nitrate de lanthane hexahydraté	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96%, Merck
		Nitrate de lutétium hydraté	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,99%, Alfa Aesar
	NaNO_3	Nitrate de sodium	NaNO_3	≥ 99, Fluka et Acros
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Nitrate de calcium hydraté	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	≥ 99, Merck
Désorption des lanthanides	HEDTA	Acide hydroxyéthyléthylènediaminotriacétique	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7$	98%, Aldrich
	H_3PO_4	Acide phosphorique	H_3PO_4	99,9%, Sigma Aldrich

2.2. Synthèse des matériaux : silices mésoporeuses et billes d'alginate

2.2.1. Synthèse de la silice mésoporeuse MCM-41

Les silices mésoporeuses MCM-41 ont été synthétisées selon les travaux de Firrouzzi *et al.* [1] adaptés par Boos *et al.* [2]. Les différentes étapes de ce protocole de synthèse sont illustrées dans la **Figure 2.1**. Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTABr) a été dissous dans une solution de 0,1 mol.L⁻¹ de soude (NaOH) pendant 2 heures sous agitation (60°C, 1000 rpm). Ensuite, le méthanol (CH₃OH) a été ajouté en gardant la solution sous agitation pendant 2 heures supplémentaires (60 °C, 1000 rpm). Après, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) a été ajouté et la solution est maintenue sous agitation pendant une heure (60 °C, 1000 rpm). La composition molaire finale de la solution est de 1 TEOS : 140 H₂O : 13 CH₃OH : 0,18 CTABr. Enfin, le mélange est laissé sans agitation à température ambiante pendant 24 h. Le solide résultant a été récupéré par filtration et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralisation du pH de la solution (pH≈7). La silice obtenue a été séchée pendant 24 h à 60 °C puis calcinée à 550 °C pendant 16 h pour éliminer le tensioactif.

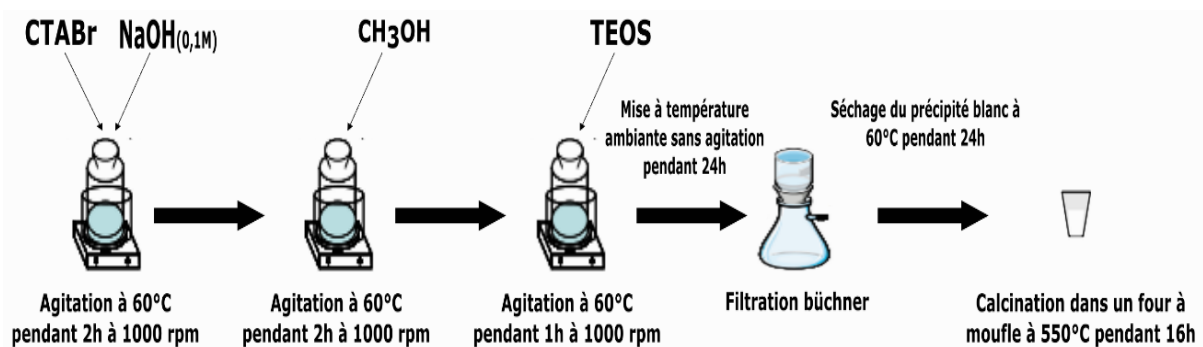


Figure 2.22. Schéma illustrant le protocole de synthèse de la MCM-41.

2.2.2. Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse par un liquide ionique et/ou un ligand

La silice MCM-41 calcinée est imprégnée par voie humide [3], ce qui permet de confiner physiquement dans les pores du matériau le ligand (C272) seul et/ou le liquide ionique (LI) [C₈mim]⁺[NTf₂]⁻. Des quantités connues (**Tableau 2.2**) de C272 ou du mélange C272/LI ont été dissoutes dans 20 mL de chloroforme (CHCl₃) pendant 2 heures à température ambiante. 1 g de silice MCM-41 calcinée a été ajouté à cette solution et maintenu sous agitation pendant 2 heures. Le solvant a ensuite été évaporé sous vide. Le solide imprégné a été lavé avec 0,1 mol.L⁻¹ d'acide nitrique (HNO₃) afin de garder le ligand sous sa forme protonée, puis avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Après séchage à 60°C pendant 24h, le solide obtenu est stocké dans un dessiccateur à température ambiante pour empêcher l'adsorption de l'humidité atmosphérique. Le protocole d'imprégnation est illustré dans la **Figure 2.2**.

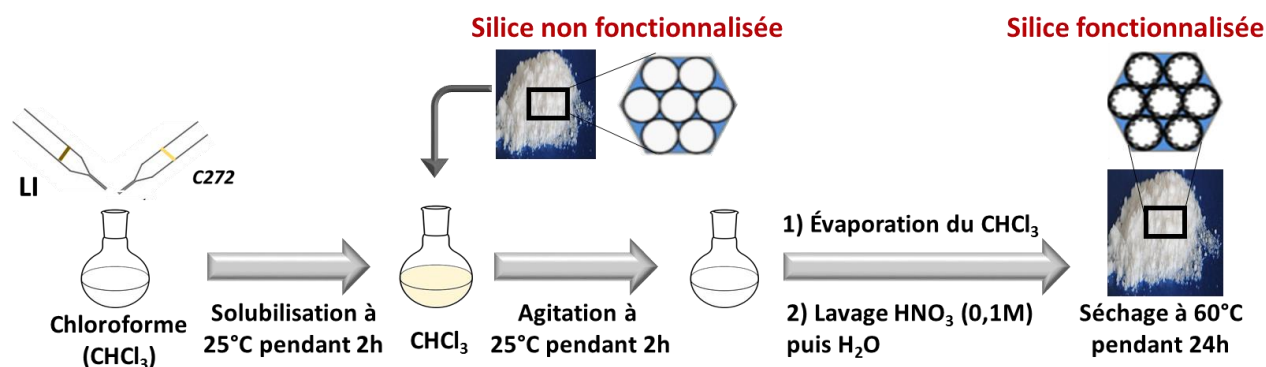


Figure 23.2. Schéma illustrant le protocole de fonctionnalisation de la silice MCM-41 par imprégnation.

Les différentes quantités de C272 ou de C272/LI pour chaque type de matériau sont indiquées dans le **Tableau 2.2**.

Tableau 11.2. Matériaux synthétisés avec les quantités théoriques correspondantes de C272 et LI imprégnés

Matériau	Nom	Quantité de C272 imprégné* (mmol.g ⁻¹)	Quantité de LI imprégné* (mmol.g ⁻¹)
Silice MCM-41 calcinée	MCM-41-C	-	-
Après imprégnation par C272	MCM-C272(0,4)	0,4	-
	MCM-C272(0,6)	0,6	-
Après imprégnation par C272 et LI [C ₈ mim] ⁺ [NTf ₂] ⁻	MCM-C272(0,4)-LI(0,4)	0,4	0,4
	MCM-C272(0,4)-LI(0,6)	0,4	0,6
	MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	0,6	0,6

*Quantités théoriques calculées par masse de solide imprégné (silice + C272/LI) en considérant que l'imprégnation de C272/LI dans le solide est totale.

2.2.3. Synthèse des billes de silice imprégnées - biopolymère alginate

La poudre de silice **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** obtenue a été immobilisée dans une matrice de biopolymère pour faciliter la séparation en extraction solide-liquide (mode « batch ») et pour éviter la perte de charge et le colmatage (mode dynamique). La formation de billes d'alginate se fait par gélification ionotropique avec le montage expérimental illustré dans la **Figure 2.3**. La silice imprégnée est mélangée avec une solution d'alginate, 2% m/m dans l'eau, dans des proportions alginate-silice de 1:3. Le mélange a été ajouté à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 2 mL.min⁻¹ dans une solution de gélification de CaCl₂ (4% m/v) ou de BaCl₂ (9% m/v) sous agitation. Pour obtenir des billes de 2,5 ± 0,5 mm de diamètre, le réducteur de pression est réglé sur 0,8 bar et le rotamètre sur 17 mL.min⁻¹. Les billes ont été

maintenues en contact avec la solution pendant 24 h pour assurer une réticulation complète. Enfin, les billes ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau ultra-pure afin d'éliminer le calcium ou le baryum en excès et finalement stockées à 4 °C dans l'eau. Des billes d'alginate de calcium et de baryum sans silice ont été également préparées à des fins de comparaison avec les autres types des billes synthétisées.

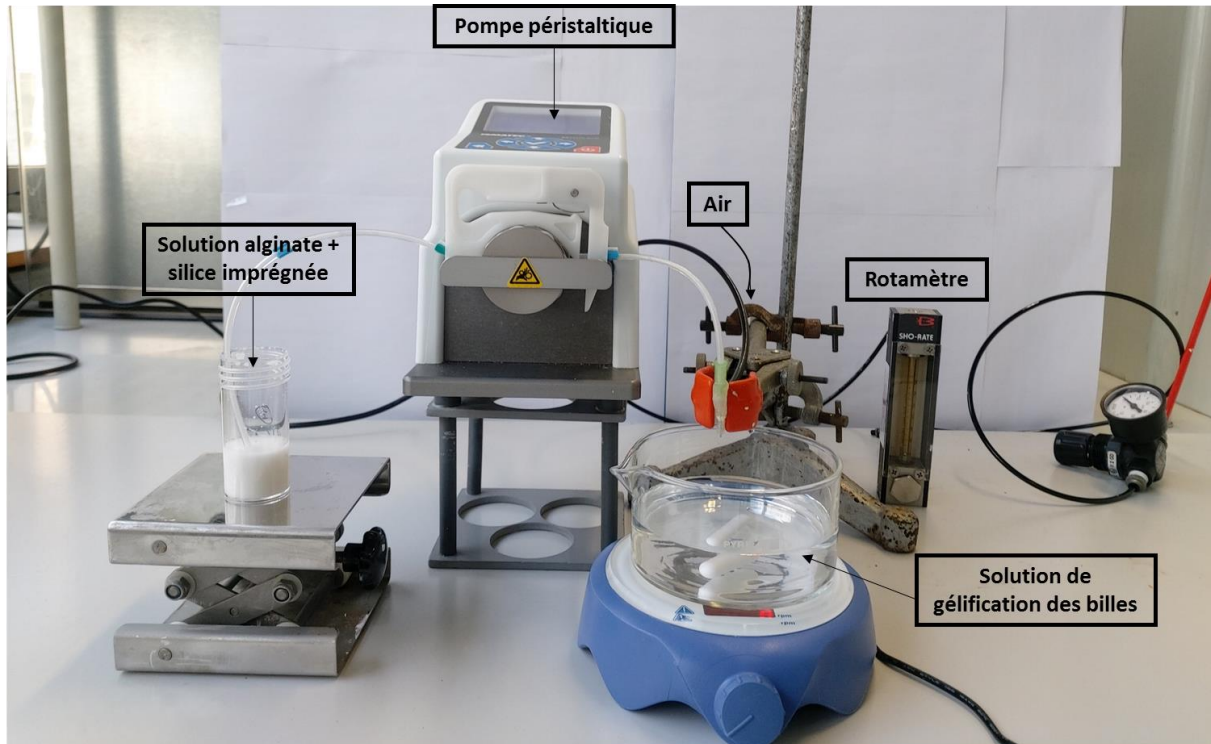


Figure 2.24. Montage pour la préparation des billes hybrides de silice imprégnée-alginate.

2.3. Caractérisation des matériaux synthétisés

2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique des rayons X par les plans réticulaires d'un solide. Lorsque ce faisceau d'une longueur d'onde donnée frappe un solide cristallin ou un matériau possédant un ordre périodique à longue portée, une interférence constructive se produit lorsque les conditions de Bragg sont remplies. Par conséquent, des ensembles de réflexions caractéristiques, d'intensité I , des plans de diffraction d'indices de Miller hkl , sont observés lorsque l'angle rasant satisfait la loi de Bragg [4] (**Équation 2.1, Figure 2.4**). Étant donné que la position des réflexions est définie par la symétrie et le paramètre de maille unitaire du solide

étudié, des informations sur la taille et la symétrie du réseau peuvent être obtenues à partir du diffractogramme.

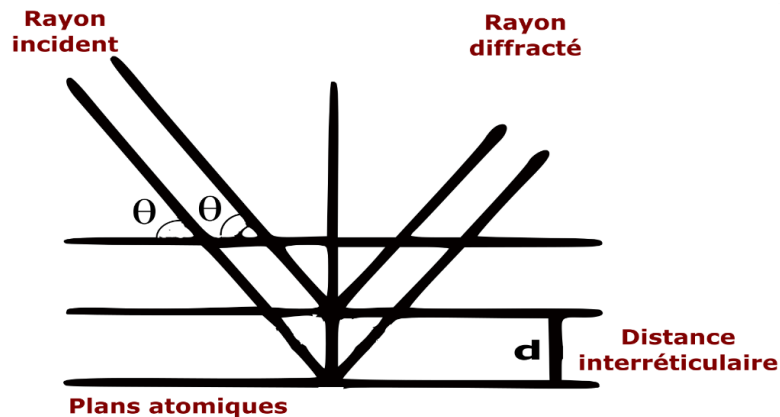


Figure 2.25. Schéma illustrant la diffraction des rayons sur deux plans réticulaires.

Normalement, la DRX est utilisée pour évaluer la cristallinité, la symétrie et l'espacement périodique du réseau d'un matériau cristallisé. Les structures cristallines sont caractérisées par un arrangement périodique et systématique des atomes régulièrement espacés d'une distance constante dans un réseau tridimensionnel. Bien que l'enchaînement des atomes dans les silices mésoporeuses soit amorphe, le réseau poreux, ou inversement le squelette silicique en constituant les parois, possède une structure globale régulière [5] ce qui permet la diffraction des rayons X relatives aux différents plans du réseau poreux et donc la détermination des distances interplanaires (d_{hkl}) et du paramètre de maille a_0 . La valeur de d_{hkl} est calculée à l'aide de l'équation de Bragg selon l'Équation 2.1 :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad \text{Équation 2.7}$$

où d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires indexés par hkl , θ est l'angle de Bragg qui correspond à la moitié de l'angle d'incidence (rad), n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde (Å) du rayonnement X incident. d_{100} correspond au pic de réflexion pour hkl : 100 qui représente le premier pic de DRX.

La structure de la silice MCM-41 est hexagonale et la valeur de a_0 pour cette structure peut être calculée [6] à partir de l'Équation 2.2 :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Équation 8.2}$$

Les analyses des différentes silices mésoporeuses obtenues ont été réalisées en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un monochromateur et d'un détecteur (avec un filtre en énergie éliminant la fluorescence). L'émission des rayons X résulte de l'impact d'électrons sur une anticathode au cuivre, en utilisant l'émission $K\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda=1,5406$ Å à température ambiante. Les échantillons ont été préparés sur une plaque de verre, recouverte d'une fine couche du matériau dispersé dans l'éthanol. Le diagramme de diffraction est enregistré de 0° à 10° (2θ) avec un pas de $0,02^\circ$.

2.3.2. Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K

Les caractéristiques texturales comme la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores des silices calcinées et imprégnées sont déterminées par adsorption et désorption d'azote gazeux à sa température de liquéfaction. Les échantillons sont préalablement dégazés à 120°C pendant 6 heures. Ces conditions de dégazage douces permettent d'éviter la déshydroxylation des groupements silanols présents à la surface du matériau. À une température de 77K, l'azote gazeux (N₂) est introduit dans la cellule de mesure à une pression initiale connue. À basse pression, l'adsorption de certaines molécules de N₂ se fait sur quelques sites isolés à la surface du solide poreux. À mesure que la pression du N₂ augmente, la quantité des molécules adsorbées augmente pour former une monocouche. Une augmentation supplémentaire de la pression du gaz entraîne le début de la formation d'une multicouche pour atteindre la saturation à la fin à une pression d'équilibre. La mesure de la différence entre la pression initiale et la pression d'équilibre permet de déterminer la quantité de N₂ adsorbée par l'échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression (STP), à savoir respectivement 0°C et 760 mmHg) à la pression d'équilibre.

L'allure de l'isotherme et plus précisément le type d'isotherme correspondant, ainsi que la présence et la forme d'une hystérèse, permettent de déterminer le type de porosité du matériau, ainsi que la forme et la disposition des mésopores.

Les propriétés texturales ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption et désorption d'azote obtenues à 77 K sur un appareil Micromeritics® Tristar 3000. La surface spécifique (S_{BET}) a été calculée par la méthode de Brunaur-Emmett-Teller (BET) [7]. Cette méthode de référence est applicable à des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35 (bornes à vérifier avec l'ajustement de la droite BET et des points expérimentaux) selon l'Équation 2.3 :

$$S_{BET} = \frac{V_M}{m_s \times V_m} \times S_{adsorbate} N_A \quad \text{Équation 2.9}$$

où S_{BET} est la surface spécifique du solide ($m^2 \cdot g^{-1}$), V_M est le volume de la monocouche de gaz adsorbé (cm^3), m_s est la masse de l'échantillon après dégazage (g), V_m est le volume molaire ($cm^3 \cdot mol^{-1}$, égal à $22414 \text{ cm}^3 \cdot mol^{-1}$ à STP), $S_{adsorbate}$ est l'aire de la section efficace par molécule d'adsorbat (m^2) et $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le nombre d'Avogadro.

Le volume poreux total (V_p) est considéré comme égal au volume adsorbé dans les pores à l'état liquide et a été déterminé à une pression relative proche de 1 ($P/P_0 > 0,95$) selon l'Équation 2.4 :

$$V_p = \frac{\rho_{gaz} \times V}{\rho_{liquide}} \quad \text{Équation 2.10}$$

où V_p est le volume total poreux ($cm^3 \cdot g^{-1}$), ρ_{gaz} est la masse volumique de l'azote à l'état gazeux ($g \cdot cm^{-3}$), V est le volume d'azote gazeux total adsorbé dans les conditions STP (cm^3) et $\rho_{liquide}$ est la masse volumique de l'azote à l'état liquide ($g \cdot cm^{-3}$).

La distribution de la taille des pores (D_{BJH}) a été déterminé d'après le modèle de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) sur la branche d'adsorption.

2.3.3. Microscopies

Les techniques de microscopies telles que la microscopie électronique en transmission (MET) ou à balayage (MEB) ont été utilisées pour étudier la morphologie des matériaux mésoporeux. Une caractérisation globale de la forme des particules et l'état de surface du matériau sera obtenue par MEB alors qu'une observation en volume du matériau est obtenue par MET.

2.3.3.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des échantillons et d'observer l'arrangement local des pores du matériau. La MET utilise les électrons transmis (les électrons traversent l'échantillon) pour créer une image.

Le microscope utilisé est un appareil JEOL 2100F équipé d'une source à effet de champ de type Schottky ZrO/W(100), accélérant les électrons sous une tension de 200 kV, leur permettant alors de traverser l'échantillon. L'échantillon à analyser a été mis en suspension dans l'éthanol et soumis aux ultrasons pendant 10 minutes pour bien disperser les particules de l'échantillon. Quelques gouttes de la suspension ont été ensuite déposées sur une grille et après évaporation de l'éthanol, le dépôt est contrôlé par microscopie optique avant analyse.

2.3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour visualiser la surface des échantillons et pour avoir un aperçu de la taille et de la forme des particules.

Les observations sont réalisées avec un appareil Zeiss Gemini SEM 500 comportant un filament émetteur de champ thermique Schottky, source d'électrons très intense et cohérente, pour l'imagerie entre 0,1 et 30 kV. Il est également composé de cinq détecteurs pour l'imagerie et d'un détecteur de rayons X pour la micro-analyse élémentaire.

Le détecteur Everhart-Thornley collecte les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés pour l'imagerie générale. La lentille comporte deux détecteurs (*SE-in lense* d'électrons secondaires et *BSE-in lense* d'électrons rétrodiffusés) pour permettre à la fois une très haute résolution et un contraste de composition chimique à faible distance. Les électrons rétrodiffusés sont également collectés par un détecteur rétractable à diode à cinq segments pour obtenir une image en contraste chimique. Enfin, l'appareil possède également un détecteur d'électrons transmis. L'analyse chimique qualitative ou quantitative de la composition de la surface est réalisée grâce à un détecteur EDAX SDD de 30 mm², collectant les rayons X caractéristiques émis par la surface de l'échantillon.

Afin de rendre les échantillons à observer conducteurs et permettre la génération d'électrons secondaires, les échantillons à analyser sont soumis à une métallisation avec l'or.

Pour les analyses des billes hybrides des silices imprégnées-biopolymère d'alginate, les billes ont été lyophilisées à 10^{-3} mbar et -80 °C et coupées avant d'être observées au microscope.

2.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la mesure de la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps dans un environnement contrôlé [8]. Elle permet de fournir des informations sur la teneur en eau physisorbée, en matière organique pour un échantillon brut ou en silanols pour un échantillon calciné, par exemple.

L'ATG a été utilisée pour déterminer si l'imprégnation des groupes organiques est réalisée avec succès. Le profil ATG d'une silice modifiée permet de quantifier la teneur organique présente dans la silice (souvent exprimée en pourcentage). Les ATG ont été réalisées à l'aide d'un appareil Discovery SDT650. Environ 10 mg d'échantillon ont été déposés dans un creuset en alumine puis la montée en température de 25 à 700 °C est effectuée sous flux d'air, avec une rampe de 5 °C/min.

2.3.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) permet d'identifier les groupements présents dans un échantillon grâce à l'absorption d'un rayonnement infrarouge par cet échantillon. Les bandes d'absorption IR peuvent être associées aux vibrations fondamentales des groupes fonctionnels présents.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Vertex 70 entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une moyenne de 48 balayages et une résolution spectrale de 2 cm^{-1} . Les spectres IR des échantillons ont été obtenus en mélangeant 1 % massique de l'échantillon avec du bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite broyé et pressé pendant 1 minute à 48 tonnes pour former une pastille.

2.4. Étude de l'adsorption des ions des lanthanides

Les propriétés d'adsorption des matériaux synthétisés pour les trois ions lanthanides La(III), Eu(III) et Lu(III), représentant respectivement les lanthanides légers, moyens et lourds, ont été étudiées premièrement en mode « batch » et deuxièmement en mode dynamique. L'influence de différents paramètres sur l'adsorption de ces trois ions a été évaluée : pH, temps de contact, concentration des ions avant et après extraction ainsi que la présence de cations métalliques interférents. Les conditions expérimentales de chaque étude sont détaillées dans les paragraphes suivants.

2.4.1. Analyse des teneurs en ions métalliques par spectroscopie d'émission à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectroscopie d'émission à plasma à couplage inductif (ICP-AES) exploite le fait que des atomes et ions, excités par un plasma d'argon à haute température, émettent un rayonnement à la longueur d'onde caractéristique de l'élément lorsqu'ils reviennent à l'état

fondamental. L'intensité de cette lumière émise est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution.

Les concentrations en ions métalliques dans les solutions initiales et les surnageants récupérés après chaque test d'adsorption ou de désorption sont déterminées par ICP-AES. Les analyses ont été effectuées avec un instrument Varian 720 ES. Les solutions étalons, nécessaires à la calibration avant chaque analyse, sont préparées par dilutions de standards certifiés. Les échantillons dilués ainsi que les solutions étalons sont préparés dans 1% d'acide nitrique de qualité analytique. Le milieu des échantillons (NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ou acide) est reconstitué dans les solutions étalons pour obtenir un effet de matrice similaire.

2.4.2. Étude de l'adsorption des ions lanthanides en mode « batch »

Les tests d'adsorption en mode « batch » ont été réalisés avec un rapport liquide/solide de 50 mL de solution contenant les ions lanthanides par g d'adsorbant sec, sous agitation magnétique à 1000 rpm pour la silice sous forme de poudre ou sous agitation orbitale à 800 rpm pour les billes. La température de l'ensemble des tests est fixée à 25 ± 1 °C. Les solutions mères des ions lanthanides ont été préparées par dissolution de leurs sels de nitrate dans 0,1 mol.L⁻¹ de NaNO_3 pour travailler à une force ionique (μ) fixe. Le pH initial (pH_{ini}) des solutions a été ajusté au début de l'expérience en utilisant soit 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH ou HNO_3 . Lorsque l'équilibre est atteint, le pH d'équilibre (pH_{eq}) est mesuré et les solides sont séparés par centrifugation à 13500 rpm pendant 15 minutes. La concentration en Ln(III) dans la phase aqueuse avant et après contact a été déterminée par ICP-AES.

2.4.2.1. Étude de l'adsorption sur les silices mésoporeuses

Les propriétés d'adsorption des ions lanthanides par les différents matériaux ont été étudiées premièrement en faisant varier pH_{ini} de 1,0 à 5,0 d'une solution aqueuse mono-élémentaire avec une concentration initiale de Ln(III) de 50 mg.L⁻¹ (environ 0,33 mmol.L⁻¹). Les études d'extraction n'ont pas été réalisées à un pH_{ini} supérieur à 6 en raison de la possibilité de précipitation de l'hydroxyde de Ln(III) [9],[10].

Le pourcentage d'extraction de l'ion de lanthanide (%Ext) a été calculé selon l'**Équation 2.5** :

$$\%Ext = \frac{[\text{Ln(III)}]_{\text{ini}} - [\text{Ln(III)}]_{\text{eq}}}{[\text{Ln(III)}]_{\text{ini}}} \times 100 \quad \text{Équation 2.11}$$

où $[\text{Ln(III)}]_{\text{ini}}$, $[\text{Ln(III)}]_{\text{eq}}$ sont respectivement la concentration initiale et la concentration d'équilibre (mg.L⁻¹) de l'ion lanthanide Ln(III).

La capacité d'adsorption q (mg.g⁻¹), représentant la quantité de Ln(III) adsorbée par unité de masse de solide, a été calculée selon l'**Équation 2.6** :

$$q = \frac{([\text{Ln(III)}]_{\text{ini}} - [\text{Ln(III)}]_{\text{eq}}) \times V_{\text{aq}}}{m} \quad \text{Équation 2.12}$$

où V_{aq} est le volume de la phase aqueuse (L) et m est la masse de l'adsorbant (g).

Le coefficient de distribution (D) correspondant au partage de l'ion entre la phase solide et la phase liquide à l'équilibre, est calculé avec l'**Équation 2.7** :

$$D = \frac{[Ln(III)]_{solide}}{[Ln(III)]_{liquide}} = \frac{[Ln(III)]_{ini} - [Ln(III)]_{eq}}{[Ln(III)]_{eq}} \quad \text{Équation 2.13}$$

Dans le cas des expériences effectuées en présence de plusieurs ions, le facteur de séparation β (ou FS) a été déterminé par l'**Équation 2.8** :

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad \text{Équation 2.14}$$

où D_1 et D_2 sont respectivement les coefficients de distribution des ions métalliques 1 et 2 dans des conditions spécifiées.

Pour étudier l'effet du temps de contact sur l'adsorption, les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale en Ln(III) comprise entre 480 et 520 mg.L⁻¹. Plusieurs prélèvements ont été réalisés entre 3 à 300 minutes.

Pour déterminer la capacité d'adsorption maximale des matériaux étudiés, des concentrations initiales mono-élémentaires de Ln(III) comprises entre 100 et 2000 mg.L⁻¹ ont été mises en contact pendant 300 minutes avec 50 mL de solution par g d'adsorbant sec contenant les ions lanthanides, sous agitation magnétique (1000 rpm à 25 ± 1 °C). Directement après la mise en contact, le pH de la solution a été ajusté à la valeur optimale déterminée précédemment dans l'étude de l'influence du pH.

L'évaluation de la sélectivité du matériau vis-à-vis des ions Eu(III) en présence d'ions métalliques interférents tels que Zn(II), Ni(II), Co(II) et Fe(III) a été étudiée. Ces ions, susceptibles d'être présents dans des ressources primaires ou secondaires, peuvent entrer en compétition avec les ions lanthanides sur les sites d'adsorption du matériau. Des mélanges équimolaires avec une concentration initiale de 0,33 mmol.L⁻¹ de chaque ion ont été réalisés dans les conditions expérimentales citées précédemment mais à différentes valeurs de pH, pour étudier la variation de l'affinité du matériau pour ces ions en fonction du pH.

2.4.2.2. Étude de l'adsorption sur les billes composées de silice imprégnée et du biopolymère d'alginate

L'extraction des ions lanthanides par l'alginate (ALG) et par la MCM-C272(0,6)-LI(0,6) immobilisée dans la matrice d'alginate (appelée ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6)) a été réalisée avec les billes humides dans une solution tri-élémentaire de La(III), Eu(III) et Lu(III). Les quantités des ions lanthanides extraits par l'alginate ou le composite ont été rapportées au poids sec du solide.

Dans un but de régénération et de réutilisation du matériau, ainsi que pour la récupération des ions adsorbés, il est nécessaire de trouver un éluant capable de désorber les ions adsorbés en utilisant le minimum d'éluant possible. Ainsi, les tests de désorption ont été

réalisés uniquement avec les billes hybrides d'alginate-silice imprégnée afin d'éviter les pertes de masse se produisant avec la poudre de la silice imprégnée. Différents éluants ont été testés en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,1 ou 1 M : l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide nitrique (HNO_3), et l'acide éthyléthylènediaminetriacétique (HEDTA) à différentes concentrations et mis en contact directement avec les billes hybrides.

Le taux de désorption (% Des) a été calculé en prenant en compte la concentration en Ln(III) adsorbé pendant l'étape préliminaire d'adsorption selon l'**Équation 2.9** :

$$\%Des = \frac{[\text{Ln(III)}]_{ads}}{[\text{Ln(III)}]_{eq}} \times 100 \quad \text{Équation 2.9}$$

où $[\text{Ln(III)}]_{ads}$ est la concentration en ion lanthanide adsorbé pendant l'étape d'adsorption (mg.L^{-1}) et $[\text{Ln(III)}]_{eq}$ est la concentration d'équilibre après l'étape de désorption (mg.L^{-1}) étant donné que les volumes des solutions d'adsorption et de désorption sont identiques.

2.4.3. Étude de l'adsorption des ions lanthanides en mode dynamique

Après l'étude et l'obtention des propriétés de l'adsorbant en mode « batch », un test en mode dynamique a été réalisé pour évaluer la faisabilité et la performance des billes d'alginate-silice imprégnée. Pour les tests en mode dynamique, les billes d'adsorbant sont introduites dans une colonne de diamètre interne 2,6 cm et de hauteur de lit de 8,3 cm (correspondant à 2,6 g du matériau sec). La colonne est placée dans une enceinte thermostatée régulant la température à $25 \pm 1^\circ\text{C}$ et est alimentée avec la solution contenant les ions des lanthanides à l'aide d'une pompe péristaltique (Ismatec) en flux ascendant avec un débit d'alimentation (Q) de $0,47 \text{ mL.min}^{-1}$. Les expériences ont été réalisées sur une solution multiélémentaire ayant une concentration initiale de $0,33 \text{ mmol.L}^{-1}$ en chaque ion (La(III), Eu(III) et Lu(III)) à $\text{pH}_{ini}=3,0$. En sortie de la colonne, des échantillons ont été recueillis par un collecteur de fractions (Foxy R1, Teledyne ISCO) pour la mesure de la concentration en éléments et du pH. La **Figure 2.5** montre le montage expérimental utilisé.

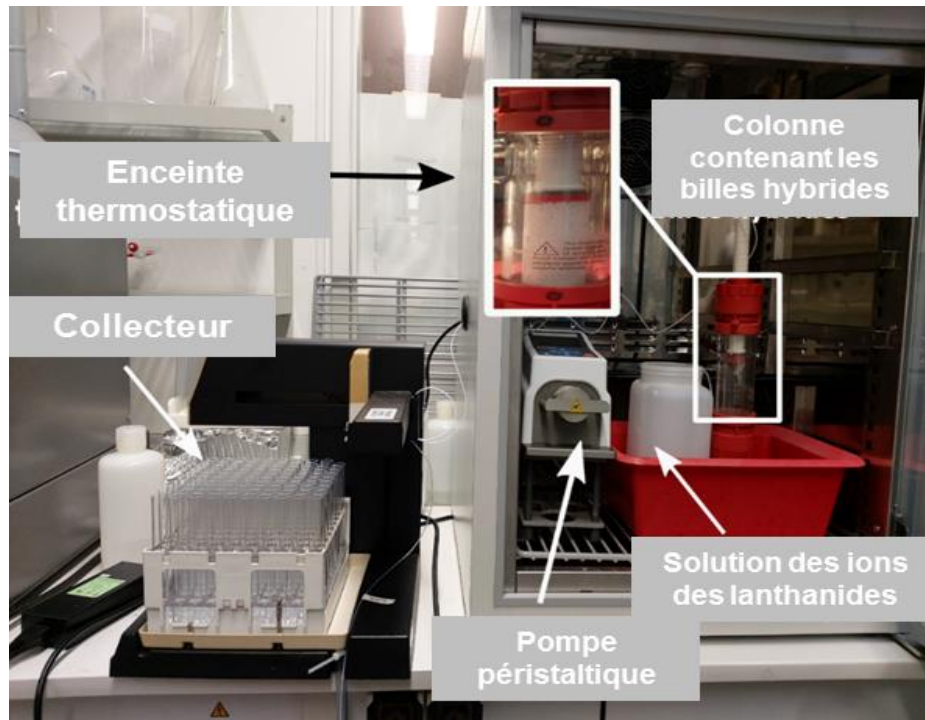


Figure 2.5. Photo du dispositif utilisé en mode dynamique.

Les tests en colonne ont conduit à l'obtention de courbes de percée qui représentent l'évolution au cours du temps de la concentration (C) en sortie d'un lit fixe, alimenté en continu par une solution de concentration initiale (C_0) (**Figure 2.6**). Initialement, le transfert de masse se fait au début de la colonne où il y a le premier contact avec l'adsorbant. Mais, avec le temps, la tête de la colonne est saturée et l'adsorption a lieu de manière ascendante (ou descendante) en fonction de la dynamique des fluides dans la colonne. La zone de transfert de masse (ZTM) est caractérisée par le changement de la concentration. Sur les courbes de percée apparaissent le point de percée (à $C/C_0=0,05$, valeur adaptée en fonction du procédé), caractérisé par le temps de percée ou de rupture (t_r), et le point de saturation du matériau caractérisé par le temps de saturation (t_t) où $C/C_0 \geq 0,95$.

À partir du bilan de matière, il est possible de définir la capacité d'adsorption au point de percée, appelée capacité utile (q_u , en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), par intégration de l'aire correspondante sous la courbe, selon l'**Équation 2.10** :

$$q = \frac{c_0 Q}{1000 m} \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C}{c_0}\right) dt \quad \text{Équation 2.15}$$

où C_0 est la concentration initiale de l'ion lanthanide ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Q est le débit d'alimentation ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), m est la masse du solide sec (g), C est la concentration en sortie de la colonne au temps t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). La capacité utile (q_u) est obtenue par l'intégration de la courbe jusqu'à temps de percée ou rupture (t_t).

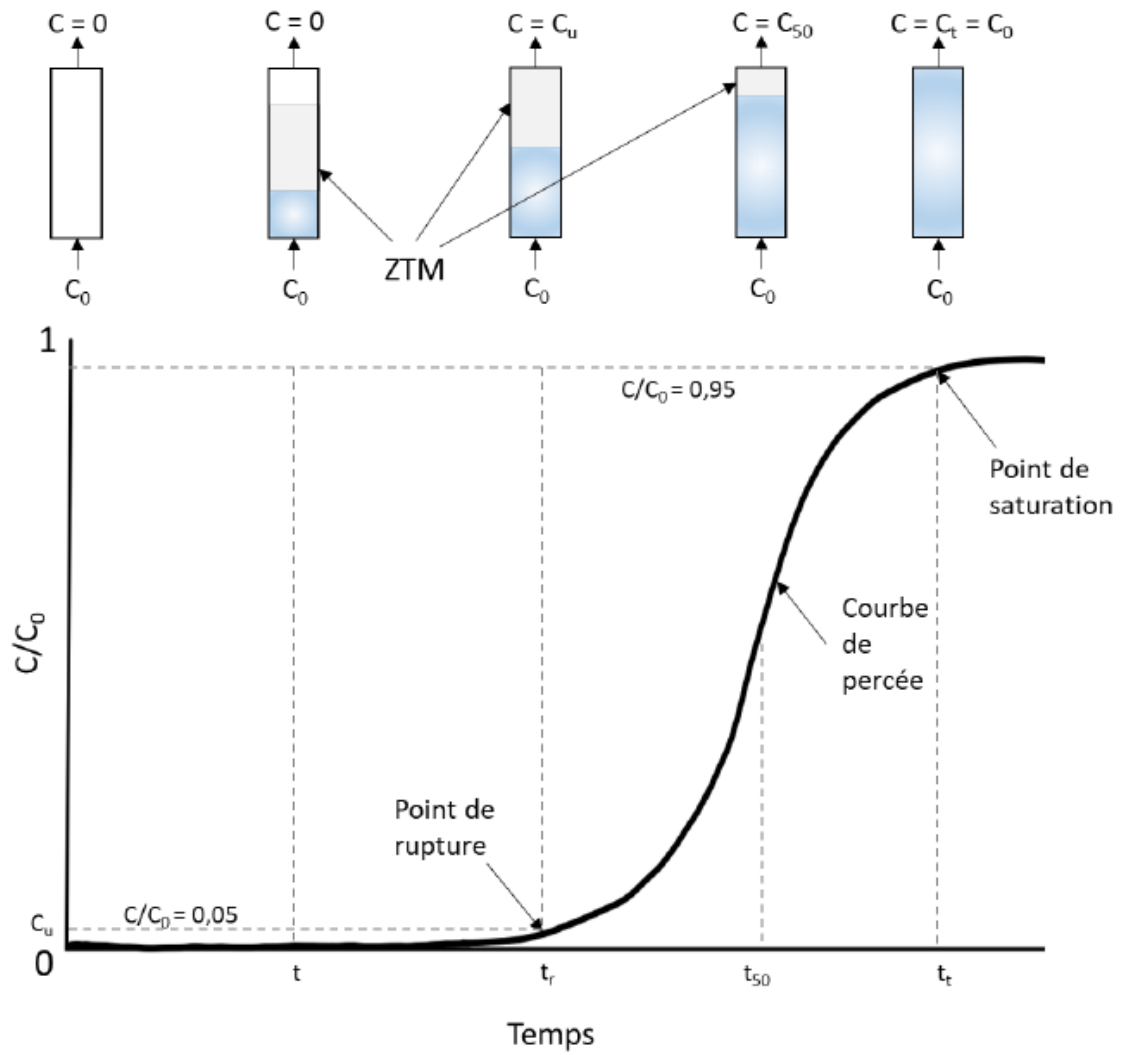


Figure 2.6. Courbe de percée et principe de saturation d'une colonne à lit fixe d'adsorbant. (C_0 est la concentration initiale en ion métallique, C_u la concentration utile, C_{50} la concentration pour laquelle $C/C_0=0,5$ et C_t la concentration en sortie au point de saturation), adaptée de Treybal (1981) [11].

2.5. Références du chapitre II

1. Firouzi A, Kumar D, Bull L, Besier T, Sieger P, Huo Q, Walker S, Zasadzinski J, Glinka C, Nicol J (1995) Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science* 267:1138–1143. <https://doi.org/10.1126/science.7855591>
2. Boos A, Intasiri A, Brunette J-P, Leroy MJF (2002) Surfactant-templated silica doped with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one (HPMSP) as a new sorbent. *Journal of Materials Chemistry* 12:886–889. <https://doi.org/10.1039/b110659g>
3. Lira MA, Navarro R, Saucedo I, Martinez M, Guibal E (2016) Influence of the textural characteristics of the support on Au(III) sorption from HCl solutions using Cyphos IL101-impregnated Amberlite resins. *Chemical Engineering Journal* 302:426–436. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.059>
4. Bragg WH, Bragg WL (1913) The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88:428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
5. Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS (1992) Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359:710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
6. Suryanarayana C, Norton MG (1998) Crystal Structure Determination. II: Hexagonal Structures. *X-Ray Diffraction* 125–152. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4_5
7. Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
8. Loganathan S, Valapa RB, Mishra RK, Pugazhenth G, Thomas S (2017) Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* 67–108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9>
9. Hu Y, Drouin E, Larivière D, Kleitz F, Fontaine F-G (2017) Highly Efficient and Selective Recovery of Rare Earth Elements Using Mesoporous Silica Functionalized by Preorganized Chelating Ligands. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9:38584–38593. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12589>
10. Palmieri MC, Volesky B, Garcia O (2002) Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system. *Hydrometallurgy* 67:31–36. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00133-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00133-0)
11. Treybal RE (1980) Mass-transfer operations, 3rd ed, McGraw-Hill chemical engineering series, McGraw-Hill: Auckland.

Chapitre III : Caractérisations et étude de l'adsorption des ions lanthanides par les matériaux

3.1. Caractérisation des silices mésoporeuses nues et imprégnées

3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure 3.1** présente les diffractogrammes de la silice mésoporeuse calcinée non fonctionnalisée (MCM-41C) et des différentes silices imprégnées.

La MCM-41C présente une réflexion forte et bien résolue (100) localisée à $2\theta = 2,5^\circ$ et deux pics plus faibles à $2\theta = 4,5^\circ$ et 5° attribuables aux réflexions (110) et (200) respectivement. Ces trois réflexions sont caractéristiques de ce type de silice mésoporeuse avec un arrangement des pores hexagonal correspondant au groupe d'espace P6mm [1],[2]. En comparant les différents diffractogrammes, les principaux pics de la MCM-41 sont également observés pour les MCM-41 imprégnés par C272 et LI, ce qui indique que la structure de la MCM-41 est préservée après l'imprégnation. Cependant, les intensités des pics ont diminué, de façon similaire aux résultats obtenus par d'autres auteurs [3],[4]. Cette diminution de l'intensité des pics est liée au remplissage des pores de la MCM-41 par les composés organiques imprégnés qui diluent la part minérale de la MCM-41 qui diffracte. La variation d'intensité de la diffraction aurait pu être exploitée pour quantifier les composés organiques imprégnés mais la difficile maîtrise des conditions expérimentales ne permet pas de contrôler la quantité de solide vue par le faisceau de rayons X.

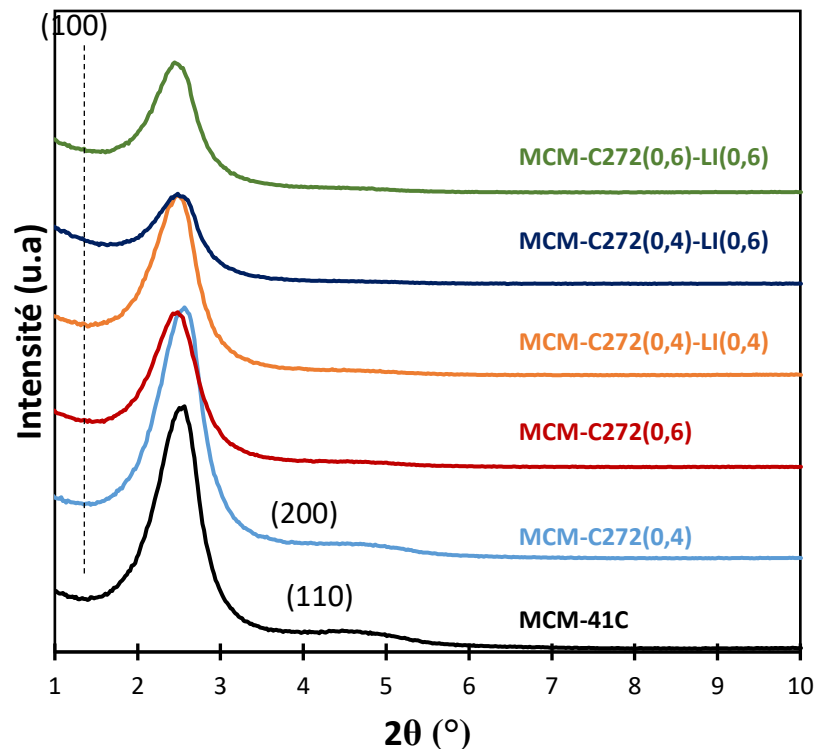


Figure 3.26. Diffractogrammes DRX de la silice mésoporeuse calcinée non fonctionnalisée MCM-41C (noir) et des silices imprégnées : MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6).

Les caractéristiques structurales d_{100} et a_0 de chaque matériau sont rassemblées dans le **Tableau 3.1**. Ces valeurs augmentent légèrement avec la quantité de C272 et de LI imprégnées. Malgré ces faibles variations, on peut dire que l'imprégnation ne modifie pas la structure globale du MCM-41. La structure hexagonale du matériau est conservée après imprégnation.

Tableau 3.12. Propriétés structurales et texturales des MCM-41C et des silices imprégnées.

Type du matériau	Nom	d_{100}^* (Å)	a_0^* (Å)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$)	D_{BJH} (Å)
MCM-41 calcinée	MCM-41C	34,4	39,7	1125±51	0,6	25
Imprégnation par C272	MCM-C272(0,4)	34,4	39,7	834±32	0,4	20
	MCM-C272(0,6)	35,5	41,0	801±11	0,4	20
Imprégnation par C272 et LI [C ₈ mim] ⁺ [NTf ₂] ⁻	MCM-C272(0,4)-LI(0,4)	35,5	41,0	478±14	0,2	20
	MCM-C272(0,4)-LI(0,6)	35,5	41,0	221±5	0,1	-**
	MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	36,1	41,7	14,2±0,3	0,01	-**

* d_{100} et a_0 sont respectivement la distance interplanaire au pic de réflexion 100 et le paramètre de maille en considérant une structure hexagonale

**Modèle BJH n'est pas valable pour des tailles des pores inférieures à 2 nm (20 Å)

3.1.2. Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (N₂) à 77K ont été mesurées sur MCM-41C et les différentes silices imprégnées. Ces isothermes sont présentées dans la **Figure 3.2**.

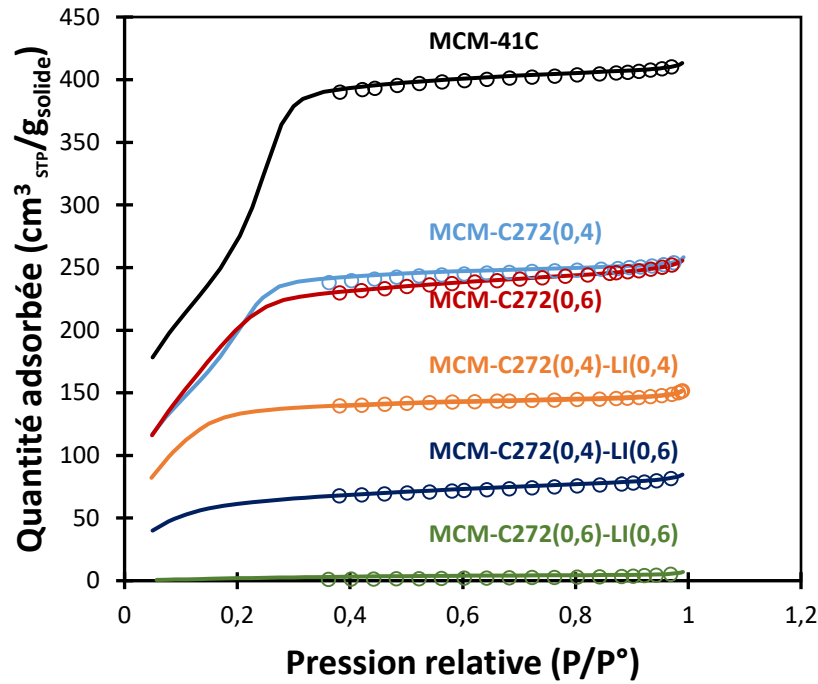


Figure 3.27. Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K de la silice mésoporeuse calcinée non fonctionnalisée MCM-41-C (noir) et des silices imprégnées : MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Les traits pleins et les cercles vides correspondent respectivement à la partie adsorption et désorption.

Le profil de l'isotherme d'adsorption de N_2 pour MCM-41C correspond à une isotherme de type IV selon la classification IUPAC [5–7], qui est l'isotherme typique des matériaux mésoporeux et par conséquent des MCM-41 [8]. Trois stades peuvent être identifiés dans l'isotherme d'adsorption : (i) à de faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0,20$), l'adsorption de N_2 augmente légèrement pendant la formation d'une monocouche sur les parois de la microporosité et de la mésoporosité des matériaux; (ii) à des pressions relatives intermédiaires ($0,20 < P/P_0 < 0,40$) une inflexion avec une augmentation plus forte de l'adsorption apparaît en raison de la condensation capillaire à l'intérieur des mésopores de taille comprise entre 2 nm et 50 nm; et (iii) à des pressions relatives plus élevées ($P/P_0 > 0,4$) un plateau est observé et peut être attribué à l'adsorption multicouche de N_2 molécules à la surface externe des matériaux.

Au fur et à mesure que la quantité de composés organiques introduite dans le solide augmente, on observe que la quantité d'azote adsorbée dans la mésoporosité diminue avec des formes d'isothermes qui se rapprochent progressivement de la forme observée pour des solides non poreux. Le solide imprégné par les plus grandes quantités de composés organiques, MCM-C272(0,6)-LI(0,6), présente l'isotherme d'un solide non poreux. La fonctionnalisation de la MCM-41 a un effet considérable sur la surface du solide initial. Cette diminution progressive de la mésoporosité peut être attribuée au remplissage progressif des pores par C272 et LI.

Aucune boucle d'hystérèse n'est observée à des pressions relatives comprises entre 0,4 et 0,9 ce qui est le cas des matériaux mésoporeux avec des pores de diamètre inférieur à 4 nm [9]. Ceci est en accord avec les diamètres calculés par le modèle BJH (voir **Tableau 3.1**, D_{BJH}).

Les déterminations de la surface spécifique et de la porosité ont été également effectuées pour tous les matériaux. La surface spécifique (S_{BET}), le volume poreux (V_{P}) ainsi que le diamètre moyen des pores calculé avec l'isotherme d'adsorption selon le modèle BJH (D_{BJH}) sont regroupés dans le **Tableau 3.1**.

Pour **MCM-41C**, S_{BET} , V_{P} et D_{BJH} sont respectivement égaux à $1125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et 25 \AA . Ces valeurs sont proches des valeurs typiques trouvées pour une MCM-41 synthétisée avec une méthode similaire [10] ($S_{\text{BET}}=1230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{P}}=0,8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $D_{\text{BJH}}=33,8 \text{ \AA}$). Le diamètre D_{BJH} ($2,5 \text{ nm}$) de la **MCM-41C** confirme la nature mésoporeuse du solide avec une taille de pores comprise entre 2 et 50 nm [11].

La surface spécifique S_{BET} diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur des constituants imprégnés pour une valeur minimale de $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec le matériau le plus chargé.

Le volume poreux V_{P} présente la même tendance que la surface S_{BET} avec le remplissage des canaux par C272 et LI avec une diminution jusqu'à une valeur minimale et négligeable de $0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. Cette diminution est cohérente avec l'introduction du ligand C272 et du LI dans les canaux de la porosité de la **MCM-41**. Cette diminution peut être interprétée soit par une obstruction de l'entrée des pores par les composés organiques soit par la diminution de la porosité par dépôt des composés organiques à la surface interne des pores. La progressivité des diminutions de surfaces et de volumes avec les quantités de composés organiques introduites argumente en faveur d'un remplissage progressif des canaux poreux par adsorption sur la surface interne des pores.

Le diamètre des pores D_{BJH} diminue de 25 \AA avec MCM-41C à 20 \AA avec **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,6)** et **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**. Lorsque la teneur en C272 et LI est encore augmentée, les canaux des pores mésoporeux sont de plus en plus remplis, et les D_{BJH} devraient diminuer. Cependant, les valeurs des D_{BJH} pour **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** proposées par le modèle sont plus élevées mais ces valeurs calculées sont erronées pour **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** du fait que le modèle BJH n'est pas valable pour des tailles des pores inférieures à 2 nm (20 \AA) [12],[13]. Ces résultats sont illustrés avec les tracés de la distribution des diamètres des pores des différents matériaux représentés dans la **Figure 3.3**.

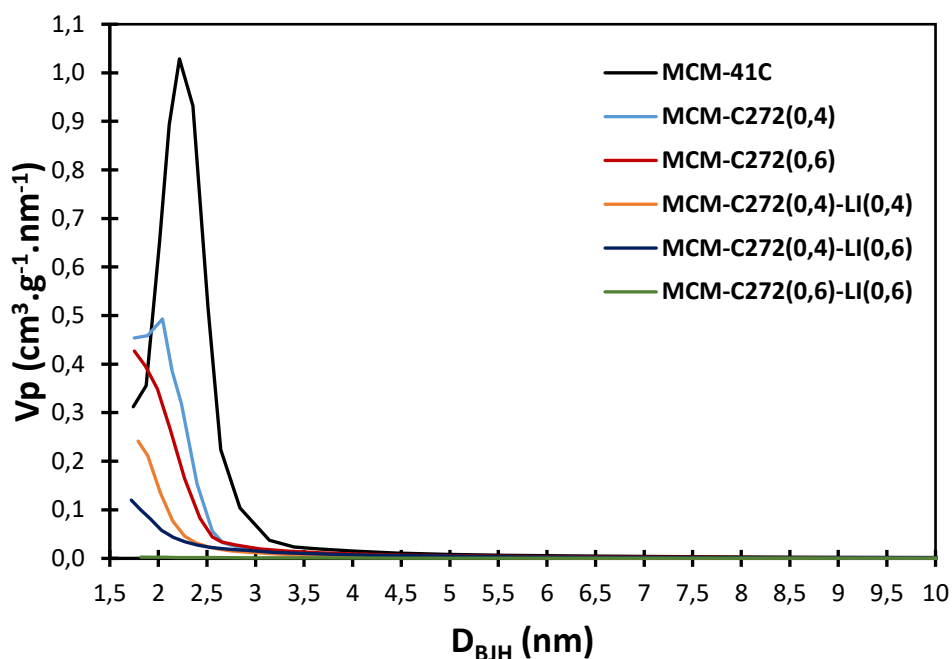


Figure 3.28. Distribution des diamètres des pores de la silice mésoporeuse calcinée non fonctionnalisée MCM-41C (noir) et des silices imprégnées : MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6).

3.1.3. Microscopie électronique

3.1.3.1. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les analyses MET ont été réalisées sur **MCM-41C** et sur les matériaux fonctionnalisés pour observer l'influence de la fonctionnalisation sur la structure des MCM-41. Les clichés de la **MCM-41C** et **MCM-C272(0,6)** sont représentés à la **Figure 3.4**.

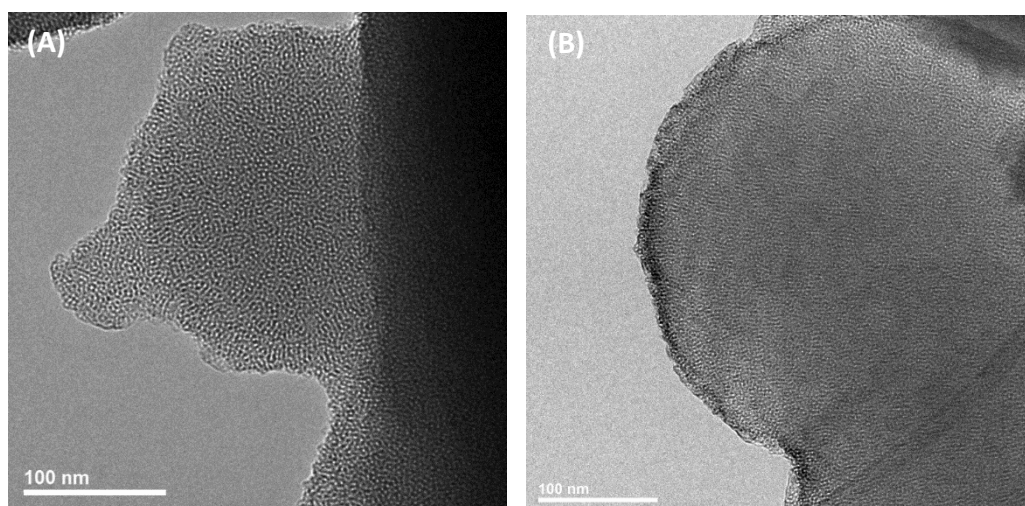


Figure 3.29. Clichés de MET de (A) MCM-41C et (B) MCM-C272(0,6).

Selon les images MET, l'organisation des pores de la **MCM-41C** se présente avec une uniformité de la taille et de la forme des pores. On n'observe pas de changements sur la

morphologie suite à l'imprégnation. Ceci confirme la conservation de cette uniformité après l'imprégnation. Ces résultats sont cohérents avec les hypothèses et les résultats déjà montrés avec la DRX et les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote.

3.1.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des analyses MEB ont été effectuées sur **MCM-41C** et sur **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. La microstructure et la morphologie des MCM-41 ne changent pas d'une manière significative après imprégnation par C272 et LI. Par conséquent, seuls les clichés de MEB de **MCM-41C** sont présentés à la **Figure 3.5** à titre d'exemple.

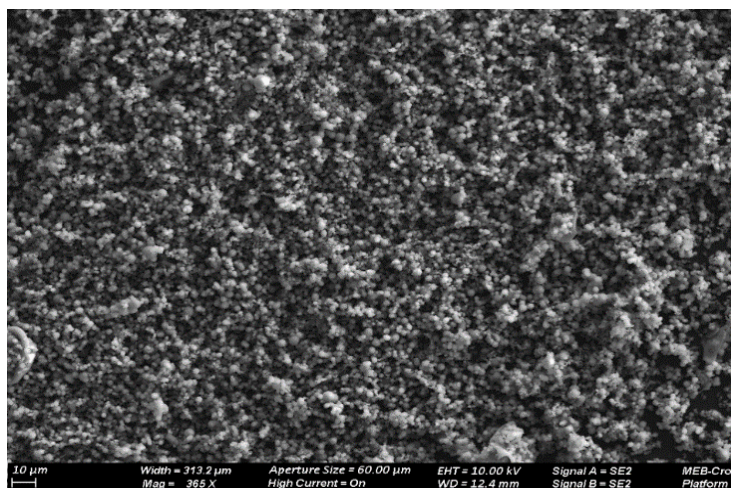


Figure 3.30. Cliché MEB de la MCM-41C.

La **Figure 3.5** de la **MCM-41C** montre des agrégats de particules sphériques de taille polydisperses avec des diamètres de l'ordre du micron. Cette morphologie est généralement mentionnée dans la littérature pour les silices mésoporeuses MCM-41 synthétisées dans les mêmes conditions de synthèse que celles de ces travaux [14],[15].

3.1.3.3. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Des mesures EDX ont été réalisées pour **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** (**Figure 3.6**), et les pourcentages massiques moyens en éléments (% massique) mesurés sur trois régions différentes du matériau par EDX sont donnés dans le **Tableau 3.2**.

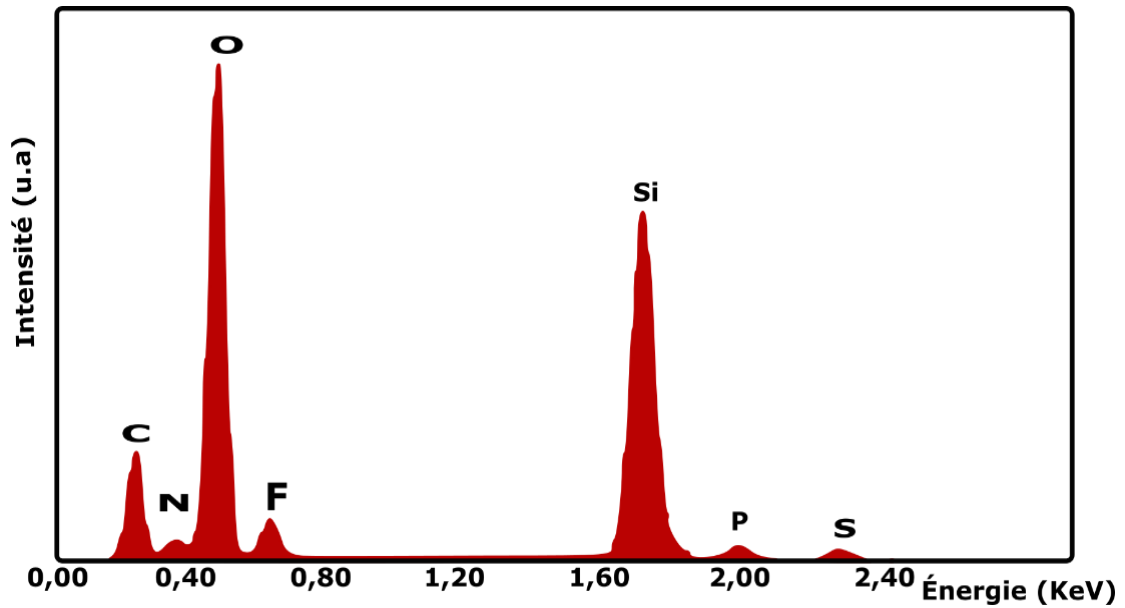


Figure 3.31. Spectre EDX pour MCM-C272(0,6)-LI(0,6).

La présence de certains éléments caractérisant la structure de la silice ou confirmant la bonne imprégnation de C272 et LI est démontrée par la microanalyse élémentaire. On retrouve les éléments constitutifs de la silice : le silicium (Si : 27%) et l'oxygène (O : 47,2%). Le phosphore (P : 1,5%) provient du ligand organophosphoré utilisé (C272). Le soufre (S : 1,4%) et le fluor (F : 1,2%) sont des éléments caractéristiques de l'anion et du cation de LI. L'azote (N : 2,2%), le carbone (C : 18,8%) sont présents dans le ligand et dans le LI.

Tableau 3.13. Pourcentages de la composition massique en éléments (% massique) de MCM-C272(0,6)-LI(0,6) obtenus par des mesures EDX (1 mesure pour chacune des 3 régions).

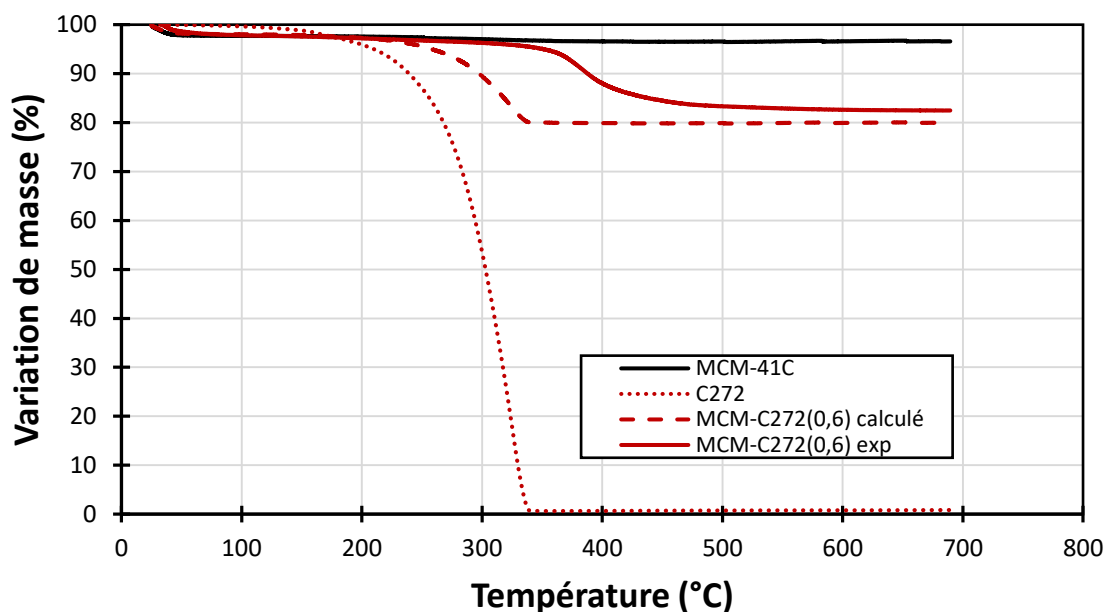
Élément	Pourcentage massique moyen (%)	Écart-type σ (%)	Coefficient de variation CV (%)
O	47,2	0,6	1,4
Si	27,8	2,4	8,6
C	18,8	3,1	16,3
N	2,2	0,2	7,9
P	1,5	0,2	10,4
S	1,4	0,1	4,2
F	1,2	0,0	0,0

Pour **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**, les moyennes des pourcentages massiques suit un ordre décroissant de : O > Si > C > N > F \approx P \approx S. Ces données reflètent que la majorité de la matrice est constituée de silice avec la présence des autres éléments mineurs provenant de l'imprégnation. On peut noter que la teneur en C mesurée par cette technique varie de 16% entre les différentes zones analysées ce qui pourrait être lié à une hétérogénéité de la répartition des composés organiques dans le solide. Cependant, les mesures réalisées en EDX ne sont pas fiables quantitativement, il est donc difficile d'utiliser ces mesures pour évaluer l'homogénéité de la distribution des éléments.

Les ratios des % massiques de P/Si et S/Si pour les trois régions étudiées ont également été calculés et leur valeur est égale à 0,05. Ces valeurs sont largement inférieures aux ratios des % massiques théoriques (1,11 pour P/Si et 2,29 pour S/Si). Cet écart pourrait être attribué au fait que les rayons X incidents ne pénètrent pas suffisamment en profondeur pour détecter ces éléments ou que les rayons X de fluorescence qu'ils émettent sont absorbés avant de ressortir du matériau. Cette observation conforte l'hypothèse qu'une grande partie de C272 et LI est bien imprégnée à l'intérieur des pores des matériaux.

3.1.4. Analyse thermogravimétrie (ATG)

Les thermogrammes de **MCM-41C** et des 4 silices imprégnées **MCM-C272(0,6)**, **MCM-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** sont présentés respectivement dans les **Figures 3.7** à **3.10**. Pour chaque matériau étudié, les tracés ATG sont accompagnés par ceux obtenus sur C272 seul et LI seul ainsi que par un tracé ATG théorique basé sur le calcul des variations de masse prenant en compte le pourcentage massique théorique de chaque constituant dans chaque matériau pour comparaison avec l'expérience.



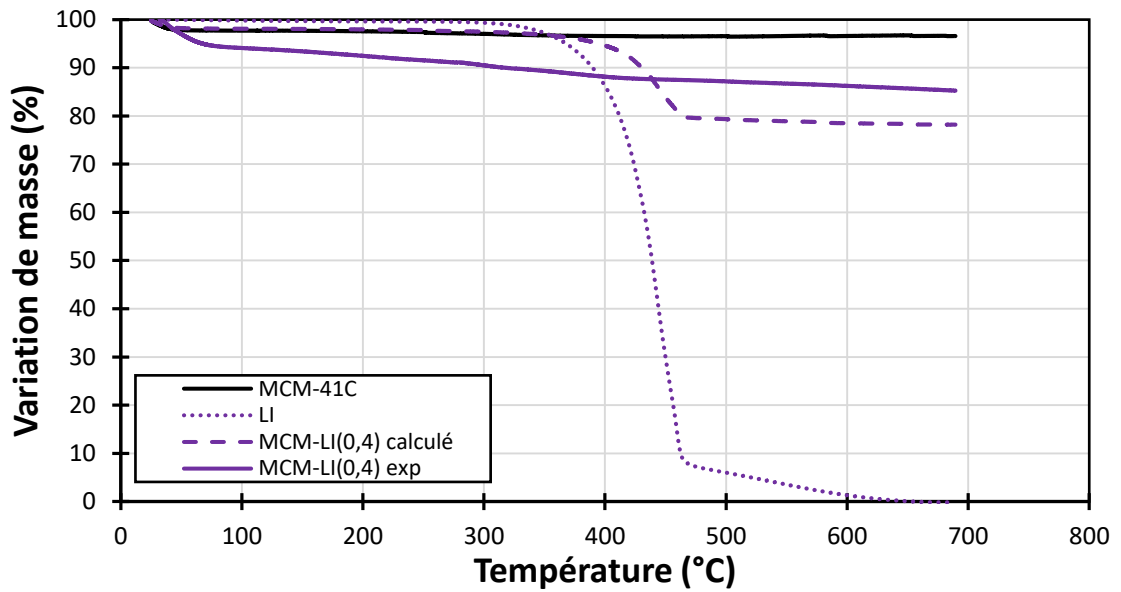
	Perte de masse attendue (%)	Perte de masse observée (%)
253-341°C	17,4	-
255-500°C	-	14

Figure 3.32. Thermogrammes de MCM-41C, C272 seul et la silice imprégnée : MCM-C272(0,6) théorique et expérimentale.

L'allure générale de la courbe **MCM-41C** (Figure 3.7) montre une perte de masse initiale de 2 à 4% à une température d'environ 40 °C. Cette perte à une température inférieure à 100 °C est généralement attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée sur la surface externe et piégée dans les mésopores [16].

Le tracé ATG de C272 seul, à la Figure 3.7, montre une perte de masse entre 166 et 340°C de 100%, C272 est éliminé dans sa totalité.

Avec **MCM-C272(0,6)**, en comparant le tracé expérimental au tracé théorique (Figure 3.7), on observe que ces deux tracés sont superposables à celui de **MCM-41C** jusqu'à 100 °C environ montrant l'élimination des molécules d'eau. Ensuite, la décomposition de C272 est retardée par rapport à celle de C272 libre : la décomposition de C272 dans **MCM-C272(0,6)** est observée à plus haute température, entre 255 et 500 °C. Cette observation pourrait indiquer que des interactions sont présentes entre la structure silicique et C272 et contribuent à la stabilité thermique de C272 imprégné, elle peut s'expliquer par le confinement des composés organiques à l'intérieur de la porosité. La perte de masse associée à cet événement n'est que de 14% et correspond à $0,35 \text{ mmol.g}^{-1}$ si on considère que C272 est totalement éliminé dans la matrice silice comme quand il est libre. L'augmentation de la température de décomposition de C272 est également observée par d'autres auteurs soit avec C272 immobilisé soit dans des capsules de polysulfone [17], soit dans des silices sol-gel [18].



	Perte de masse attendue (%)	Perte de masse mesurée (%)
340-455°C	23	-
70-688°C	-	10

Figure 3.33. Thermogrammes de MCM-41C, LI seul et la silice imprégnée : MCM-LI(0,4) théorique et expérimentale.

Le tracé ATG de LI seul (**Figure 3.8**) montre une perte de masse entre 340 et 455 °C de 90%, la décomposition totale se terminant à une température de 650 °C. En général, la plupart des LIs ont une stabilité thermique élevée, leur décomposition débutant autour de 400 °C [19],[20].

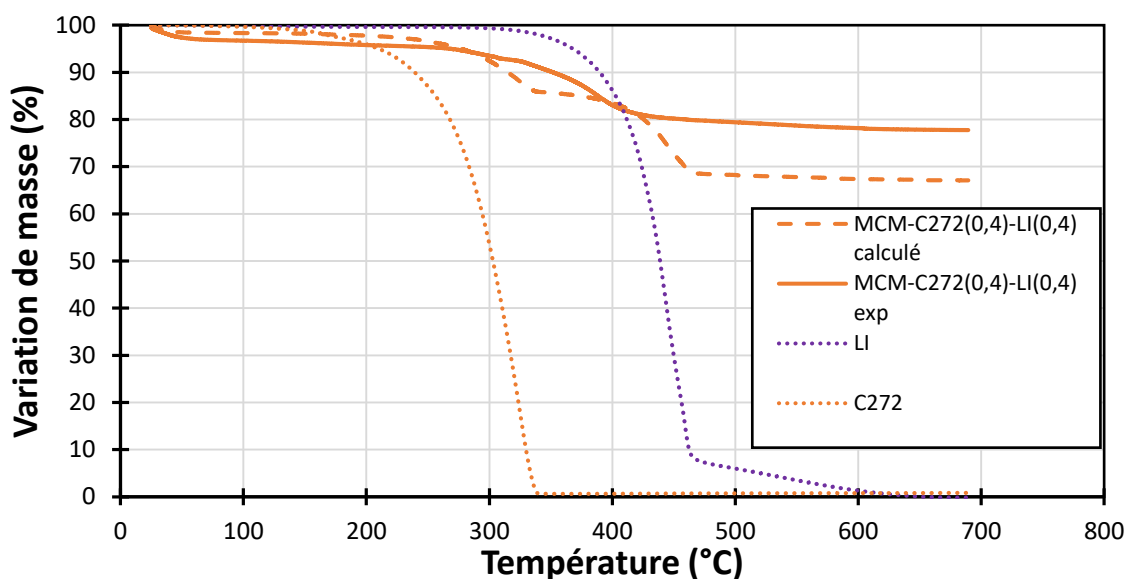
Les ATG présentées dans la littérature pour les LIs définissent généralement trois paramètres essentiels qui sont caractéristiques de chaque type de LI : T_{onset} , T_{start} et T_{peak} . T_{onset} est défini comme l'intersection de la ligne de base de perte de poids nulle et de la tangente de la courbe de poids en fonction de la température lorsque la décomposition se produit. T_{start} est la température à laquelle la décomposition de l'échantillon commence. T_{peak} est la température à laquelle l'échantillon a une dégradation maximale, qui pourrait être obtenue à partir du pic dans les dérivées des courbes de perte de masse (DTG). Dans notre étude, le tracé de LI seul montre une température T_{onset} d'environ 340 °C (**Annexe B, Figure 2**) et une température T_{start} de 340 °C. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [21].

Le thermogramme obtenu expérimentalement pour **MCM-LI(0,4)** (**Figure 3.8**) montre une première perte de masse à 47 °C identique à celle observée avec MCM-41C mais plus importante, ce qui pourrait être liée à des quantités plus importantes d'eau piégée dans le matériau du fait de la nature hygroscopique de LI [22]. Après cette perte d'eau, une région de

perte de masse de 10% s'étend de 70 à 688 °C. Les températures de décomposition sont très différentes de celles observées sur le profil de LI seul ce qui indique que le confinement des LIs a une forte influence sur sa stabilité thermique. Il est possible que les interactions avec la surface de la silice induisent une dissociation du LI ce qui rendrait la décomposition thermique plus précoce. Cependant, la perte de masse observée s'étendant jusqu'à des températures assez élevée, seule une partie du LI immobilisé serait concernée par cette éventuelle dissociation.

Une comparaison entre nos résultats et ceux rapportés par Gupta *et al.* [23] est intéressante, étant donné qu'ils ont étudié l'influence du confinement de l'« éthylsulfate 1-éthyl-3-méthylimidazolium » [Emim]⁺[EtSO₄]⁻ dans une matrice de silice. Ils ont montré que la stabilité thermique de LI augmente lors de son confinement vu que T_{onset} augmente de 275 °C (LI seul) à 320 °C (LI confiné). Les auteurs expliquent ces modifications par la présence d'interactions entre la surface de la paroi des pores inorganiques SiO₂ et le cation organique [Emim]⁺ et l'anion [EtSO₄]⁻ du LI. Les interactions entre la paroi des pores et les cations se font via les groupements C-H du noyau imidazolium. Ces interactions sont aussi susceptibles d'être présentes dans notre cas car on a le même noyau cationique imidazolium mais l'anion utilisé par Gupta *et al.* (c'est-à-dire le sulfate d'éthylsulfate) est plus petit que celui utilisé dans notre matériau [24]. Cependant, dans notre cas, la température de décomposition est fortement diminuée contrairement aux observations de Gupta *et al.*. Par conséquent, la différence entre les deux études est peut-être due à la manière dont les anions imide et éthylsulfate interagissent avec la paroi des pores.

Étant donné que les noyaux imidazolium sont parmi les cations les plus stables, et la possibilité d'interactions entre le cation et la paroi de MCM-41, le profil de dégradation de **MCM-LI(0,4)** pourrait être attribué à la décomposition de l'anion de [NTf₂]⁻, le cation étant stabilisé dans la structure. Les LIs contenant [NTf₂]⁻ ont généralement montré des températures de décomposition plus élevées, jusqu'à 455 °C pour [Emim]⁺ [NTf₂]⁻ [25],[26].



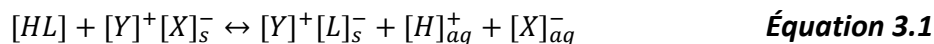
	Perte de masse attendue (%)	Perte de masse observée (%)
C272	11,6	
LI	23	-
Total C272 + LI	34,6	22

Figure 3.34. Thermogrammes de MCM-41C, C272 seul, LI seul et la silice imprégnée : MCM-C272(0,4)-LI(0,4) théorique et expérimentale.

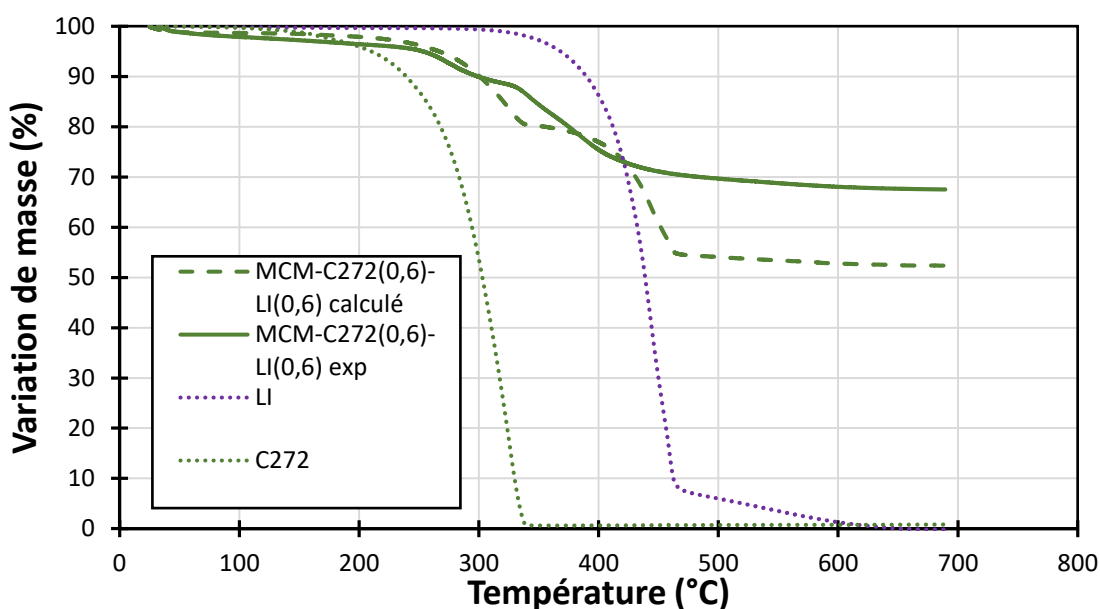
Le tracé ATG de **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** (Figure 3.9) devrait présenter deux régions de perte de masse bien identifiables dont la première région s'étend normalement de 210 à 330 °C pour la décomposition de C272 et la deuxième de 330 à 460 °C pour la décomposition de LI.

Le profil ATG expérimental de **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** (Figure 3.9) montre une première perte de masse avant 100 °C de 2,5 % correspondant à la perte d'eau. Puis on note deux régions de perte de masse de 3% et 12% respectivement entre 275 et 326 °C et entre 326 et 421 °C. La perte de masse mesurée pour **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** est plus faible que celle calculée en prenant en compte les quantités théoriques des deux composés et le début de la perte de masse est décalée vers de plus haute température. Cela pourrait s'expliquer principalement par la présence d'interactions spécifiques entre C272, LI et MCM-41 qui diminuent et retardent le taux d'élimination des composés organiques. Ces observations ont été décrites par Ferreira *et al.* [27] qui ont testé plusieurs composites à base de MOF imprégnés par différents types de LIs. Les résultats de la caractérisation de ces matériaux par ATG indiquent que, pour certains matériaux comme [B₂mim][NTf₂]*@*ZIF-8, [C₆mim][Cl]*@*ZIF-8

et [C₂mim][Ac]@ZIF-8, la plage de température de décomposition du composite a été décalée vers des températures plus élevées que LI seul signalant la présence d'interactions spécifiques entre LI et ZIF-8. Il est possible qu'un échange cationique entre le proton de C272 et le cation de LI forme une paire d'ions qui stabilise C272 en température, comme le propose l'Équation 3.16.



Avec les profils ATG calculés, nous pouvons également comparer la quantité de matériau restante attendue avec la quantité expérimentale. Une quantité restante expérimentale est nettement supérieure à celle attendue lorsque les profils ATG individuels de C272, LI et MCM-41 sont pris en compte. Cet écart de quantité restante pourrait être un signe d'un composé formé en présence de C272 et LI dans **MCM-41C**, qui serait thermiquement stable et pourrait modifier d'une manière significative le mécanisme de décomposition thermique de **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**.



	Perte de masse attendue (%)	Perte de masse observée (%)
C272	16	8
LI	34	19
Total (C272 + LI)	50	27

Figure 3.35. Thermogrammes de MCM-41C (noir), C272 seul, LI seul et la silice imprégnée : **MCM-C272(0,6)-LI(0,6) théorique et expérimentale.**

Le tracé de **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** obtenu expérimentalement (Figure 3.10) montre que la décomposition se fait en deux étapes. La première perte de masse se fait à une température proche de la température de décomposition de C272 libre mais avec un taux de décomposition moins important, de l'ordre de 8% au lieu de 17% attendu. La température à

laquelle se produit la deuxième perte de masse correspond aussi davantage à la température de décomposition du LI libre contrairement à ce qui était observé pour les solides moins imprégnés et là aussi dans une proportion moins importante qu'attendue (19% environ au lieu de 34%). Il est possible que seule une partie de la quantité de C272 imprégnée interagisse avec le cation de LI comme proposé dans le cas de **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** ce qui permet d'observer les décompositions aux mêmes températures que pour les composés libres. Déterminer dans quelle proportion l'échange cationique se fait reste difficile avec les pertes de masse des différents composés qui se juxtaposent.

La teneur résiduelle en **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** après décomposition au-dessus de 688°C, déterminée à partir de son thermogramme (**Figure 3.10**), est de 33% de la masse initiale.

3.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les analyses IR-TF ont été réalisées pour tous les matériaux étudiés (**Annexe B, Figure 3**). Cependant, seuls les spectres de **MCM-41C**, **MCM-C272(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** sont représentés à la **Figure 3.11**.

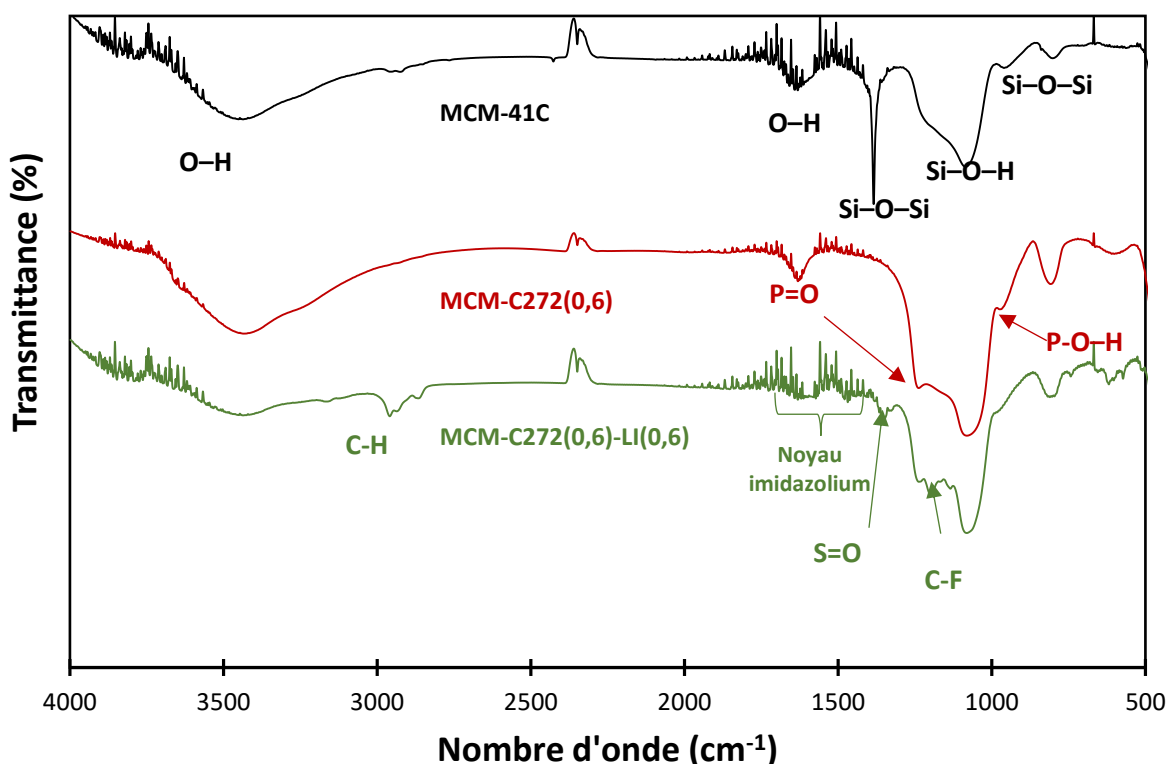


Figure 3.36. Spectres IR-TF de MCM-41C (noir) et des silices imprégnées : MCM-C272(0,6) (rouge) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (vert).

Le spectre de la **MCM-41C** est en accord avec ceux rapportés dans la littérature [28],[29]. La bande d'absorption la plus forte par rapport à la structure de la silice, apparaît à 1384 cm⁻¹. Elle est attribuée au mode de vibration d'élongation asymétrique des groupes Si-O-Si massifs, tandis que la bande à 797 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation symétriques des groupes Si-O-Si [30]. La bande à 1083 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation des groupes de surface Si-O-H [30]. Enfin, les bandes à 3427 cm⁻¹ et à 1625 cm⁻¹ correspondent

respectivement aux modes de vibration d'étirement O–H et de flexion O–H [31]. Le spectre IR-TF de **MCM-C272(0,6)** montre les mêmes bandes caractéristiques que celles de la silice mais avec quelques bandes supplémentaires caractéristiques de C272. Les bandes de vibration d'étirement P-O-H et P=O peuvent être observées respectivement à 972 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} . Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs données pour C272 dans la littérature [17],[32]. Ces bandes confirment l'imprégnation de C272 dans MCM-41. Cependant, les bandes associées aux C-H aliphatiques de la chaîne carbonée de C272 n'apparaissent pas sur ce spectre.

En présence de LI $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$, des bandes à 1200 cm^{-1} et à 1350 cm^{-1} sont observées en raison du mode d'élongation respectivement de C–F et de S=O [33]. Ces bandes sont caractéristiques de l'anion de ce LI et ne sont pas observées qu'à une quantité élevée de LI dans le solide comme dans le cas de **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** (Figure 3.11) et **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)** (Annexe B, Figure 3) et non avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** (Annexe B, Figure 3). Les bandes de nombre d'onde 2965 et 2864 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation aliphatiques asymétriques et symétriques (C–H) [34]. Les bandes entre 1500 et 1620 cm^{-1} sont caractéristiques du noyau d'imidazolium [35]. On retrouve donc à la fois les bandes du cation et celles de l'anion de LI dans le solide.

3.2. Étude des propriétés d'extraction de l'euporium Eu(III) par les silices imprégnées

Les études présentées dans cette section vont être subdivisées en 2 parties : la première partie concerne toutes les études faites avec l'ion europium Eu(III) pour les comparer dans la deuxième partie avec celles obtenues pour les deux autres ions des lanthanides (La(III) et Lu(III)).

3.2.1. Influence du pH d'équilibre (pH_{eq}) sur l'extraction de Eu(III)

Pour bien étudier l'influence de la présence de chaque composé imprégné dans les silices, les résultats des études réalisées avec les différents matériaux sont séparés en 2 groupes :

- Le premier rassemble les différentes silices imprégnées par $0,4\text{ mmol. g}^{-1}$ en C272 mais avec différentes quantités imprégnées de LI : **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)**.
- Le deuxième groupe comporte les différentes silices imprégnées par $0,6\text{ mmol. g}^{-1}$ en C272 (donc une quantité de C272 supérieure à celle imprégnée dans le premier groupe) avec différentes quantités de LI imprégnées: **MCM-C272(0,6)**, **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**.

3.2.1.1. Extraction par la MCM sans ligand C272

L'étude de l'extraction des ions Eu(III) a été menée sur deux silices ne contenant pas C272 : **MCM-41C** et MCM-41 imprégnée par le LI seul (**MCM-LI(0,4)**). Le pourcentage

d'extraction (%Ext) des ions Eu(III) obtenu à des pH d'équilibre (pH_{eq}) compris entre 2 et 4,5, domaine de pH de nos études d'adsorption, est représenté dans la **Figure 3.12**.

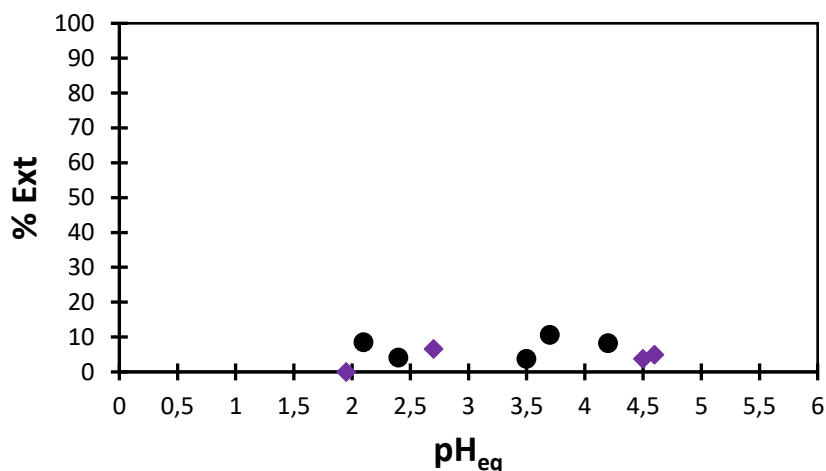


Figure 3.37. Effet du pH d'équilibre (pH_{eq}) sur le pourcentage d'extraction de Eu(III) par MCM-41C et MCM-LI(0,4). Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

En absence de C272, l'extraction de Eu(III) par MCM-41C et MCM-LI(0,4) est très faible quel que soit le pH_{eq} , de l'ordre de 11% pour MCM-41C et 7% pour MCM-LI(0,4). Ces résultats signifient que MCM-41C seul ou MCM-41 imprégnée par LI seul ne permet pas l'extraction de Eu(III) d'une manière significative quel que soit le pH_{eq} de la solution. Cette faible adsorption, s'explique peut-être par la présence de groupements silanols à la surface de MCM-41, groupements qui sont des échangeurs d'ions faibles, et qui n'offrent pas une forte interaction avec les ions Eu(III) [36],[37]. De plus, la présence du LI n'augmente pas l'extraction, $[C_8mim]^+ [NTf_2]^-$ ne possédant pas de groupes de coordination. Il n'y a donc pas d'échange d'ion avec le cation de LI. Cette faible extraction de Eu(III) par les LI non fonctionnalisés est aussi généralement observée dans l'extraction par solvant en absence d'un agent extractant [38],[39]. Ainsi, des rapports de distribution négligeables ($\approx 10^{-2}$) de Eu(III) dans $[C_8mim]^+ [NTf_2]^-$ sont mentionnés dans la littérature pour le domaine d'acidité étudié [40].

3.2.1.2. Extraction par les solides contenant 0,4 mmol.g⁻¹ en C272

L'influence du pH_{eq} sur le %Ext des ions Eu(III) par MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,6) a été étudiée dans une gamme de pH_{eq} allant de 1 à 3,5 (Figure 3.13) pour des concentrations initiales de Eu(III) égales à 50 mg.L⁻¹.

Avec MCM-C272(0,4), le pourcentage d'extraction de Eu(III) est négligeable à des pH_{eq} inférieures à 1,6. Il augmente ensuite avec l'augmentation de pH_{eq} pour atteindre 50% à un $pH_{eq(1/2)}=2$. Une extraction quasi-totale est obtenue pour des pH_{eq} supérieurs à 2,6.

Cette courbe d'extraction en fonction du pH montre une courbe typique en forme S qui est similaire à celles obtenues avec C272 solubilisé dans l'ortho-xylène lors d'expériences réalisées en extraction liquide-liquide [41]. Cette forme de la courbe peut être expliquée par

la compétition entre les ions hydrogène H^+ et les ions $Eu(III)$ pour les sites actifs du C272 imprégné dans MCM-41. Dans des solutions très acides où les H^+ se trouvent en large quantité, C272 a une forte tendance à se protoner plutôt que de complexer les ions $Eu(III)$ car H^+ est plus dur que l'ion $Eu(III)$ selon le principe HSAB [42],[43]. Par conséquent, une quantité négligeable de $Eu(III)$ est extraite. Avec l'augmentation du pH, la concentration des ions H^+ diminue et C272 complexe les ions $Eu(III)$ dans la phase solide [44].

Ce domaine d'extraction est moins étendu en comparaison de celui observé dans des conditions d'extraction liquide-liquide avec 0,5 M de C272 dans l'ortho-xylène où le pourcentage d'extraction des ions $Eu(III)$ augmente de 12,0 % à 99,4 % lorsque le pH_{eq} de la phase aqueuse augmente de 1,5 à 4,0 [41]. Par contre, ce domaine est le même qu'avec la MCM-41 imprégnée par une concentration légèrement plus grande à 0,46 mmol. g^{-1} de C272 [45].

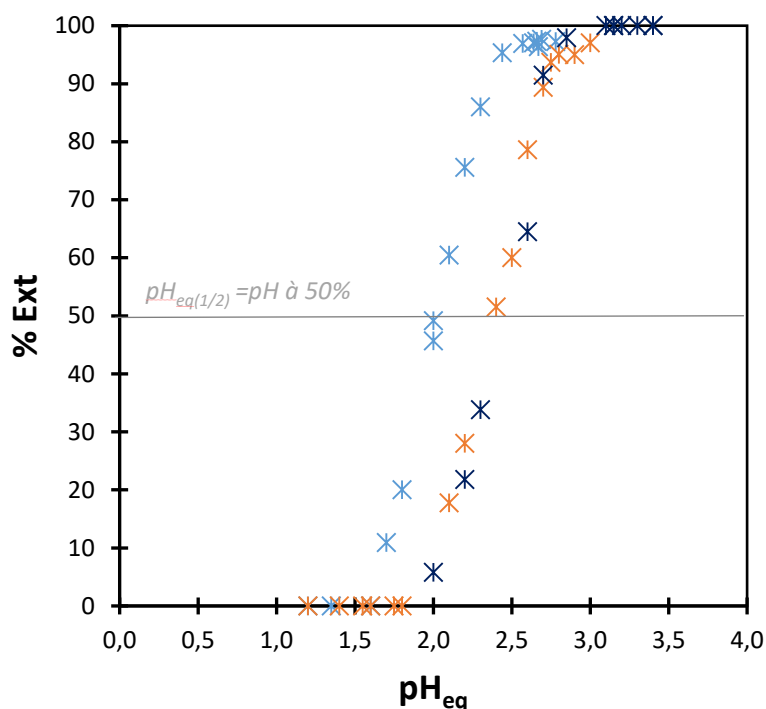


Figure 3.38. Effet du pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction de $Eu(III)$ par MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,6). Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, , $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

En présence d'une quantité égale à 0,4 mmol. g^{-1} de LI, le profil de l'extraction des ions $Eu(III)$ est maintenu mais dans une gamme de pH différente. L'extraction de $Eu(III)$ reste négligeable jusqu'à $pH_{eq}=2$. À $pH_{eq(1/2)}=2,4$, 50% de $[Eu(III)]_0$ est extrait et le plateau est atteint à partir de $pH_{eq}=3,1$.

En augmentant la quantité de LI imprégnée tout en gardant la quantité de C272 constante (MCM-C272(0,4)-LI(0,6)), on observe un profil similaire à celui obtenu avec MCM-

C272(0,4)-LI(0,4) dans la même zone de pH_{eq} où le $pH_{eq(1/2)} \approx 2,4$. L'augmentation de la quantité de LI ajoutée à une concentration supérieure à $0,4 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour une concentration de C272 n'a aucune influence sur l'extraction des ions Eu(III).

La présence de LI conduit à une extraction de Eu(III) à un pH_{eq} plus élevé. L'extraction est donc moins favorable en présence de LI qu'en son absence. La présence de LI a donc une influence sur la compétition des protons vs. Eu(III). Cette influence peut s'expliquer par une modification de l'environnement de C272 qui est peut-être moins polaire en présence de LI et réduit donc l'accès de Eu(III) au ligand C272. Il est aussi possible que le proton de C272 ait été probablement échangé en partie par le cation de LI ce qui implique alors une compétition de Eu(III) non plus avec H^+ mais avec l'ion imidazolium. Une autre explication pourrait être une interaction plus forte entre Eu(III) et le LI qu'avec l'eau, limitant l'interaction de Eu(III) avec C272.

Pour ces trois systèmes, l'extraction de Eu(III) observée est totale car le solide n'est pas saturé par Eu(III) à la concentration des expériences, 50 mg.L^{-1} , le ligand est en excès. On ne peut donc pas apporter de conclusions sur l'influence éventuelle de la présence de LI sur la capacité d'extraction de cet ion par les différents matériaux.

3.2.1.3. Extraction par les matériaux contenant $0,6 \text{ mmol g}^{-1}$ de C272

L'influence de pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction des ions Eu(III) par **MCM-C272(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** a été étudiée et représentée à la **Figure 3.14**.

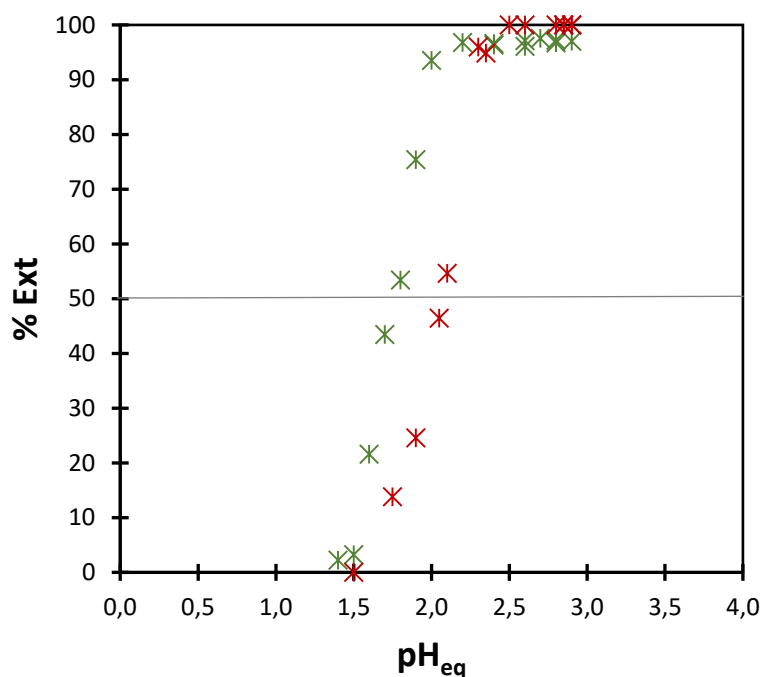


Figure 3.39. Effet du pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction de Eu(III) par **MCM-C272(0,6), **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1M$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).**

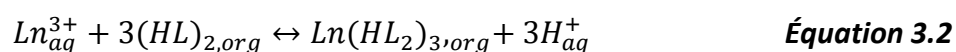
La courbe d'extraction des ions Eu(III) par **MCM-C272(0,6)** est superposable à celle obtenue avec **MCM-C272(0,4)** malgré l'augmentation de la quantité de C272 imprégnée. Ces courbes superposables sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature par Mohammedi *et al.* [45], où l'effet de l'augmentation de C272 imprégné n'est observé que pour des quantités de C272 supérieures à 0,6 mmol.g⁻¹. L'augmentation de la quantité imprégnée de C272 n'a pas d'influence ni sur le profil de la courbe d'extraction de Eu(III) ni sur la gamme de pH à laquelle l'extraction des ions Eu(III) a lieu (pH_{eq (1/2)}=2,1).

En revanche, l'introduction de 0,6 mmol.g⁻¹ de LI dans un système contenant de 0,6 mmol.g⁻¹ de C272 a un effet opposé à celui observé dans le système avec 0,4 mmol.g⁻¹ de C272. L'extraction des ions Eu(III) se fait à des valeurs de pH_{eq} plus faibles que celles obtenues avec **MCM-C272(0,6)** (pH_{eq (1/2)}=1,8).

Normalement, pour les systèmes d'extraction liquide-liquide où la phase organique est un LI, les rapports de distribution des ions lanthanides obtenus sont plus élevés que ceux observés avec une phase organique constituée d'un solvant organique classique. Ces observations confirment que l'extractant en conjonction avec le diluant LI fournit une meilleure stabilité des complexes extraits [46],[47],[44]. Dans le cas d'une concentration suffisamment élevée en C272 et en LI, on observe cette même tendance à la stabilisation du complexe formé en présence de LI contrairement à ce qui est observé avec une plus faible quantité de C272.

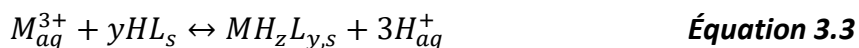
3.2.1.4. Mécanisme d'extraction

D'après la littérature [48], l'extraction liquide-liquide des lanthanides par C272 dans le chloroforme se fait par un échange cationique dont le mécanisme est représenté par l'**Équation 3.2** :



Où Ln^{3+} est l'ion métallique, HL est le ligand acide C272, $Ln(HL_2)_3$ est le complexe formé et "org" et "aq" représentent respectivement la phase organique et la phase aqueuse. C272 est initialement sous forme d'un dimère dans ce solvant.

Pour décrire l'équilibre en extraction solide-liquide, nous pouvons supposer l'équilibre généralisé suivant l'**Équation 3.3**:



Où y et z sont les coefficients de stœchiométrie du complexe avec $y = z + 3$ pour respecter la neutralité, M est l'ion métallique, HL est le ligand acide C272, MH_zL_y est le complexe formé et "s" et "aq" représentent respectivement la phase solide et la phase aqueuse.

La constante d'équilibre du mécanisme représenté dans l'**Équation 3.3** peut être définie selon l'**Équation 3.4** :

$$K_{eq} = \frac{[MH_zL_y][H^+]^3}{[M^{3+}][HL]^y} \quad \text{Équation 3.17}$$

La forme linéaire de l'**Équation 3.4** est représentée dans l'**Équation 3.5** :

$$\text{Log } D = y \text{ Log } [HL] + 3 \text{ pH} + \text{Log } K_{eq} \quad \text{Équation 3.18}$$

en considérant $D = \frac{[MH_zLy]}{[M^{3+}]}$.

Cette relation nous permet, en étudiant la variation de $\text{Log } D$ en fonction du pH_{eq} , de déterminer une pente $a=3$ qui confirme l'équilibre envisagé.

Dans notre cas, l'influence du pH_{eq} sur $\log D_{Eu}$ par **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)**, **MCM-C272(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** a été étudié et représenté dans la **Figure 3.15 a et b**.

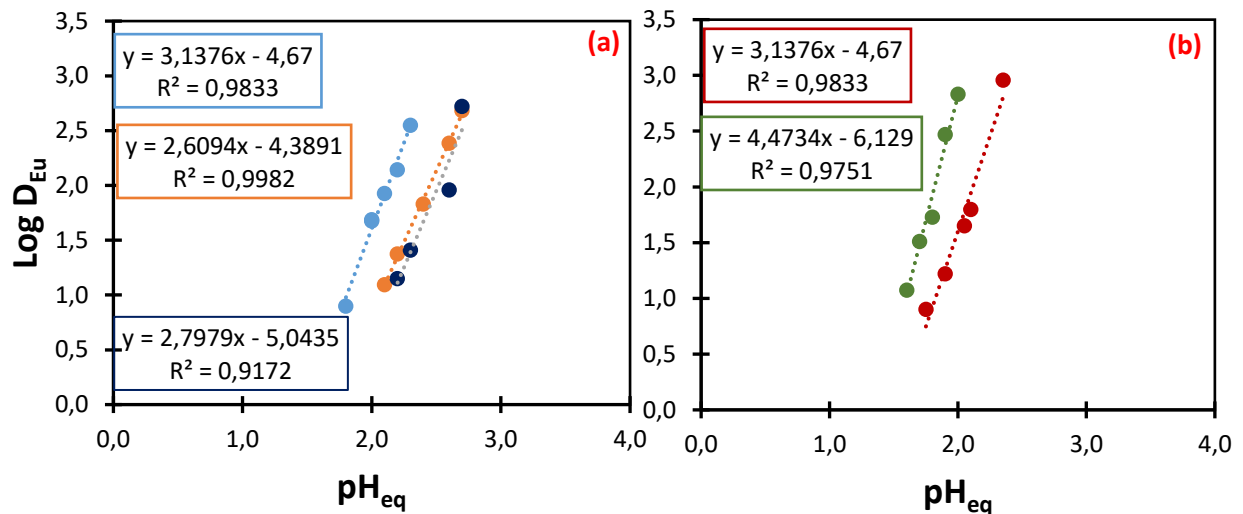


Figure 3.40. Effet du pH_{eq} sur le coefficient de distribution de Eu(III) par **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)**, **MCM-C272(0,6)**, **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1M$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

Selon la **Figure 3.15 a et b**, on trouve que $\text{Log } D_{Eu}$ varie proportionnellement avec pH_{eq} avec les cinq matériaux étudiés. Les droites de la régression linéaire dans le cas de **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)** et **MCM-C272(0,6)** montrent des pentes proches de 3. Ces valeurs des pentes obtenues confirment pour ces solides que le complexe formé est bien de stœchiométrie 1 pour Eu et que trois protons ont bien été échangés lors de l'extraction des ions Eu(III) par ces matériaux. Par contre, avec **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**, on trouve une pente qui est proche de 4,5. Cette valeur différente de 3 laisse penser que pour ce solide la stœchiométrie du complexe formé est différente de celle des autres solides.

3.2.2. Effet du temps de contact sur l'extraction de Eu(III)

L'effet du temps de contact entre la phase aqueuse et l'adsorbant sur la concentration normalisée de Eu(III) à l'équilibre et sur la capacité d'adsorption des quatre matériaux : **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** a été étudié à

$pH_{ini}=4,7\pm 0,1$ avec une concentration initiale de $500\pm 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en Eu(III) (**Figure 3.16**). Le contact entre la solution contenant l'ion Eu(III) et l'adsorbant a été mené jusqu'à 300 min. Les valeurs des pH_{eq} obtenues pour les différentes études sont environ de $2,4\pm 0,2$.

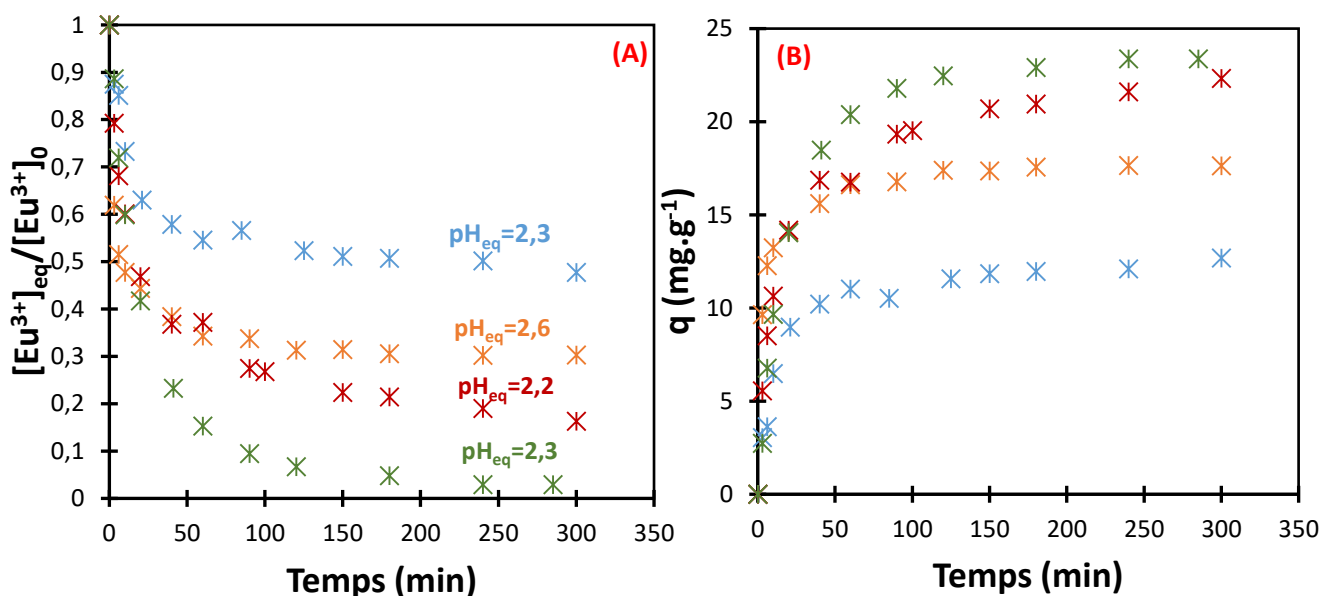


Figure 3.41. Effet du temps de contact sur : (A) : concentration à l'équilibre normalisée de Eu(III) et (B) capacité d'adsorption de **MCM-C272(0,4)** ($pH_{eq}=2,3$), **MCM-C272(0,6)** ($pH_{eq}=2,2$), **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** ($pH_{eq}=2,6$), **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** ($pH_{eq}=2,3$). Conditions expérimentales : $[Eu(III)]_0=500\pm 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1\text{M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

Avec les quatre matériaux étudiés, l'efficacité de l'adsorption est augmentée avec l'augmentation du temps de contact. De plus, les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente rapidement dès les premières minutes du contact entre les ions Eu(III) et l'adsorbant. L'adsorption des ions Eu(III) est élevée au début grâce à la forte disponibilité des sites actifs sur l'adsorbant. Ensuite l'échange se ralentit. Ce ralentissement peut s'expliquer par la nécessité d'un déplacement du métal vers le centre des particules à l'intérieur de la porosité pour trouver de nouvelles molécules de C272. Au même temps, une migration de molécules de ligand peut avoir lieu pour permettre la formation du complexe. Ce déplacement de l'ion métallique peut se faire soit par sauts d'un ligand à un autre, ou à la surface de la silice d'un silanol à l'autre, soit par déplacement du complexe dans son ensemble. Dans les premières minutes, les sauts de l'ion métallique sont favorisés car beaucoup de ligands libres sont disponibles. Ensuite, au fur et à mesure que l'on s'approche de la saturation, le nombre de ligands disponibles se réduit, la probabilité pour qu'un saut puisse se faire diminue, et il est alors nécessaire que les molécules de ligand libre se déplacent pour rencontrer l'ion métallique. La diffusion étant un phénomène plus lent que les sauts des ions métalliques d'un complexe à l'autre, la cinétique de l'adsorption est ralentie.

En comparant la cinétique d'extraction des ions Eu(III) par **MCM-C272(0,4)** et celle par **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, on trouve qu'au bout de 10 min, 6,5 mg de Eu(III) par grammes du solide est adsorbée avec **MCM-C272(0,4)** alors que 13,2 mg de Eu(III) par grammes du solide

est adsorbée par **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**. Le plateau s'établit à 300 min avec **MCM-C272(0,4)** et 120 min avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** avec une capacité d'adsorption maximale (q_{\max}), dans les conditions de cette étude, jusqu'à 13 mg.g^{-1} pour **MCM-C272(0,4)** et 17 mg.g^{-1} pour **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**. Donc, en présence de $0,4 \text{ mmol.g}^{-1}$ de LI, l'extraction des ions Eu(III) est plus rapide et plus importante.

Bien que la comparaison avec les systèmes généralement rapportés dans la littérature soit difficile, étant donné que les conditions dans lesquelles les études ont été menées sont différentes, une comparaison de la cinétique d'extraction des ions Eu(III) avec un système où la phase organique est un solvant classique ou un LI peut être utile et peut mettre l'accent sur l'influence de LI sur la cinétique d'extraction des ions.

Pour des systèmes avec des solvants organiques où l'extraction des ions Eu(III) se fait avec $[\text{TODGA}] = 50 \text{ mM}$, mesuré pour $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$ (dodécane) ou $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$ (chloroforme, toluène, 1,2-dichloroéthane), l'état d'équilibre est atteint en 10 minutes alors que l'étude menée avec l'octanol (pour $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$) montre que l'extraction du métal est plus lente avec un temps nécessaire pour atteindre le plateau plus long en 50 minutes. Cela a été attribué, en partie, à la viscosité élevée du 1-octanol ($\eta = 8,93 \text{ cP}$) par rapport à des valeurs de l'ordre de $1,4 \text{ cP}$ (dodécane) à $0,55 \text{ cP}$ (toluène) pour les autres solvants [49]. Par ailleurs, Sypula *et al.* [38] ont montré que même avec un système d'extraction des ions Eu(III) dans la phase de LI par TODGA où la viscosité de $[\text{C}_4\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ est de l'ordre de quelques dizaines de cP [50], la cinétique d'extraction des ions Eu(III) est très rapide. Ils ont énoncé que la viscosité n'est pas le seul paramètre influençant la cinétique d'extraction dans leur cas. Pour notre système, le LI ($[\text{C}_8\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$) possède aussi une viscosité élevée de 104 cP [51]. Par contre, comme il a été mentionné plus haut, l'extraction des ions Eu(III) est plus rapide avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** qu'avec **MCM-C272(0,4)**. La cinétique n'est donc pas influencée seulement par la viscosité de LI dans notre cas non plus. Et dans certains systèmes utilisant $[\text{C}_8\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$, l'équilibre a été atteint en quelques minutes [52],[53]. De plus, Yadav *et al.* [54] ont montré, qu'avec une résine imprégnée par tétra-n-octyl-diglycolamide (TODGA) avec $[\text{C}_4\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ appliquée pour l'extraction des ions Eu(III), l'équilibre est atteint au bout de 40 minutes à une concentration de 3 M en HNO_3 .

En augmentant la quantité de C272 imprégné (cas de **MCM-C272(0,6)**), l'équilibre met plus de temps à s'établir et l'extraction est plus importante. Avec **MCM-C272(0,6)**, un pourcentage de 50% de la quantité finale est atteint au bout de 10 min et le temps d'équilibre (t_{eq}) correspond à 240 min pour une q_{\max} d'environ 22 mg.g^{-1} (une capacité supérieure à celle trouvée avec **MCM-C272(0,4)**).

L'extraction des ions Eu(III) avec **MCM-C272(0,6)** est plus rapide que celle avec **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. En 10 minutes, 49% et 41% de la quantité finale sont adsorbées respectivement par **MCM-C272(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. On peut dire que LI a retardé la diffusion des ions Eu(III) vers les sites actifs de C272. Cependant, l'équilibre est atteint dans les deux cas au bout de 150 minutes avec une capacité maximale plus élevée avec **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**.

Il est important de noter que, bien que les pores soient bien encombrés dans **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** comme cela a été mis en évidence par les caractérisations, la diffusion des ions Eu(III) dans ces pores est toujours maintenue.

La différence générale du comportement d'adsorption des ions Eu(III) en présence de C272 ou en présence de C272 et LI ensemble pourraient être expliquée la viscosité de C272 (142 cP) [55] et celle du LI (104 cP) [51] à 25° C. Le **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** étant fortement chargé en C272 et LI, la viscosité élevée de LI peut ralentir la diffusion interne de ces ions Eu(III) dans les pores de l'adsorbant pour accéder aux sites actifs de C272. Cet effet est moins prononcé avec le **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, puisque ce dernier montre une vitesse d'extraction plus rapide et un pourcentage d'extraction assez élevé en 3 minutes.

Il faut noter qu'aucune lixiviation de C272 n'est observée dans la phase aqueuse lors de ces études cinétiques avec les quatre matériaux.

3.2.3. Effet de la concentration à l'équilibre (C_{eq}) sur l'extraction de Eu(III)

L'étude des isothermes d'adsorption est importante pour évaluer la capacité maximale du matériau. Ces isothermes d'adsorption à l'équilibre sont tracées en représentant la capacité d'adsorption des ions (q , mg.g^{-1}) en fonction de la concentration en ions Eu(III) à l'équilibre (C_{eq} , mg.L^{-1}). La forme des isothermes peut être utilisée pour établir la nature de l'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat.

L'effet des concentrations initiales en Eu(III) (de 100 à 2500 mg.L^{-1}) sur son adsorption par les quatre matériaux : **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** a été évalué et les résultats sont illustrés dans la **Figure 3.17**. Les valeurs de pH d'étude sont ajustées directement après le contact solution-adsorbant pour assurer un pH auquel l'extraction de Eu(III) a lieu.

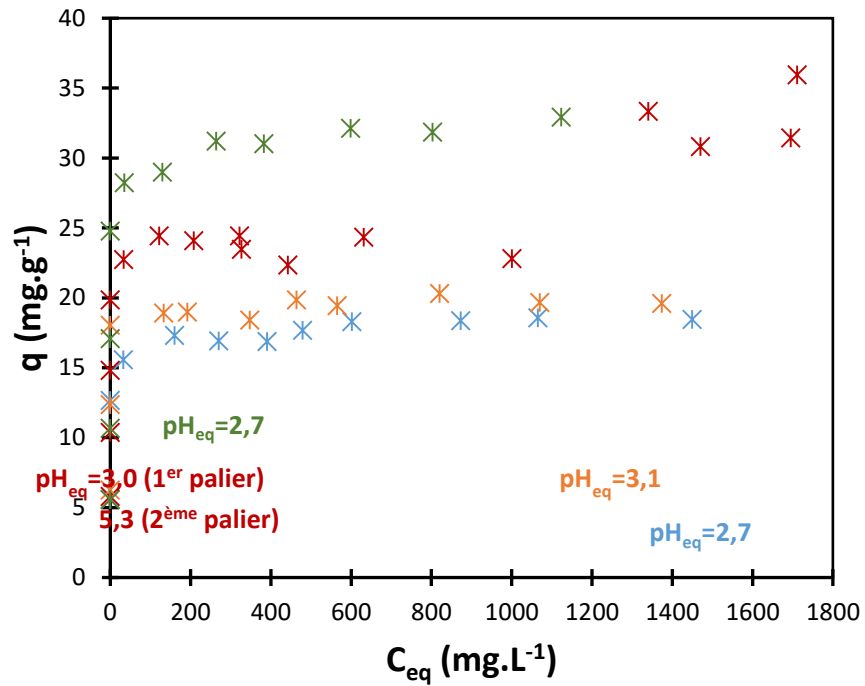


Figure 3.42. Effet de la concentration à l'équilibre (C_{eq}) sur la capacité d'adsorption des ions Eu(III) par **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,6)**, **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. Conditions expérimentales : Gamme de concentrations initiales : 100 à 2000 mg.L⁻¹, $T=298$ K, temps de contact : 2 h, milieu : NaNO₃ 0,1 M, $V_{solution}/m_{solide\ sec} = 50$ mL.g⁻¹, les valeurs de pH dans ces études sont ajustées après contact solution-adsorbant, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

De manière générale, la capacité d'adsorption des ions Eu(III) par les quatre matériaux étudiés augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Eu(III). Une fois que la capacité d'adsorption a atteint un plateau, l'augmentation supplémentaire de la concentration initiale en Eu(III) n'a aucune influence, ce qui indique la saturation des sites de liaison disponibles. Ce plateau est atteint à des concentrations initiales en Eu(III) différentes selon le matériau étudié.

Avec **MCM-C272(0,4)**, une capacité maximale d'environ 19 mg d'ions Eu(III) par g de solide sec a été obtenue. Cette capacité d'adsorption n'est pas modifiée par la présence de LI. On retrouve une capacité d'adsorption de 19,9 mg.g⁻¹ des ions Eu(III) avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**.

En augmentant la quantité de C272 imprégnée, comme dans le cas de **MCM-C272(0,6)**, une quantité plus élevée des ions Eu(III) devraient être adsorbés, étant donné que le nombre des sites actifs a augmenté. Avec **MCM-C272(0,6)**, la capacité d'adsorption des ions Eu(III) est en effet de 36 mg.g⁻¹, valeur plus élevée que celle obtenue avec **MCM-C272(0,4)**. Par ailleurs, la courbe d'adsorption des ions Eu(III) sur **MCM-C272(0,6)** montre que l'adsorption se fait en paliers. Cette observation suggère que, selon la concentration en solution, le mécanisme de l'extraction n'est pas le même.

Gujar *et al.* [56] ont utilisés comme adsorbants des résines pour l'extraction des actinides/lanthanides en utilisant le TODGA comme extractant dilué dans le LI [C₄mim]⁺ [NTf₂]⁻. Trois séries de résines ont été préparées où, dans la première série, les fractions de TODGA étaient variables entre 10 et 30 % (m/m) et la fraction de LI (10 % (m/m)) était constante. Dans la deuxième série, la fraction de LI variait entre 10 et 30 % (m/m) tandis que la fraction d'extractant était maintenue constante à 10 % (m/m). Enfin, dans la troisième série, le LI et le TODGA étaient imprégnés en fractions variables de 10 à 30 % (m/m). La capacité en Eu(III) a augmenté de 8,74 mg.g⁻¹ à 23,66 mg.g⁻¹ lorsque la concentration de TODGA a été augmentée de 10 à 30 %, mais il n'y a eu aucun changement dans la capacité en métal lorsque la concentration de LI a été augmentée.

Donc la présence de LI n'agit pas sur la capacité d'adsorption des ions Eu(III) par ces matériaux. Ceci a été validé également dans le cas de **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**, où la capacité maximale était de 33 mg.g⁻¹, proche de celle obtenue avec **MCM-C272(0,6)** (36 mg.g⁻¹).

Certaines études mentionnées dans la littérature ont montré des capacités d'adsorption des ions Eu(III) importantes.

Dousti *et al.* [57] ont montré que la capacité d'adsorption maximale d'un matériau SBA-15 modifié par une fonction acide sulfonique (SO₃H) est de 8,6 mg.g⁻¹ pour les ions Eu(III). Dolatyari *et al.* [58] ont montré qu'avec un matériau SBA-15 fonctionnalisé avec l'éthylènediaminepropylesalicylaldimine, une capacité maximale de 15,2 mg.g⁻¹ pour Eu(III) a été obtenue, alors que la capacité maximale obtenue avec SBA-15 fonctionnalisé avec N-propyl salicylaldimine était de 4,7 mg.g⁻¹.

D'autres exemples d'extraction des ions Eu(III) mentionnés dans la littérature sont présentés dans le **Tableau 3.3**.

Tableau 3.14. Comparaison de la capacité d'adsorption des ions Eu(III) entre différents systèmes d'adsorbants rapportés dans la littérature.

Adsorbant	Conditions d'étude	Ligand utilisé	Capacité maximale (mg.g ⁻¹)	Référence
Nano-fibre de polyacrylonitrile fonctionnalisé par C272	50 mL de solution de Eu(III) avec 100 mg de matériau au pH _{ini} =3	C272	400	[59]
MIL-101 (de type MOF) fonctionnalisé par CMPO	50 mL de solution de Eu(III) avec 50 mg de matériau au pH _{ini} =4	CMPO	12,46	[60]
Feuilles de bisulfure de molybdène fonctionnalisé par copolymère poly(diéthyl (4-vinylbenzyl) phosphonate-co-anhydride maléique (MoS ₂ -g-PDMA)	5 mL de solution de Eu(III) avec 1 mg de matériau au pH _{ini} =4	PDMA	171,2	[61]
Zéolite ZSM-5	rapport masse de solide/volume de solution: 0,5 g/L, pH _{ini} =3,6	-	3,3	[62]
Al-MCM-41	rapport masse de solide/volume de solution : 0,3 g/L, pH _{ini} =5	-	43,2	[63]
Carbone activé (H-APC)	10 mL de solution de Eu(III) avec 20 mg de matériau au pH _{ini} =5	-	46,5	[64]
MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	5mL de solution de Eu(III) avec 100 mg de matériau au pH _{ini} =5	C272	33	Cette étude

Généralement, les isothermes sont divisées en quatre classes principales selon leurs pentes initiales. Ainsi, des sous-groupes pourraient être associés à chaque classe, en fonction des formes des parties supérieures des courbes [65]. Dans notre cas, il est remarquable que même à des concentrations en Eu(III) très faibles, quel que soit le matériau étudié, on observe une très forte adsorption des ions Eu(III) marquée par une forte pente initiale quasi verticale. Notre système, en présence de C272 seul ou en présence de C272 et LI, peut être classé dans la catégorie des isothermes de type H, montrant que les différents matériaux ont une forte affinité vis-à-vis des ions Eu(III). Ces ions sont totalement adsorbés même à des faibles concentrations [66].

À partir du calcul des capacités d'adsorption maximales des ions Eu(III) obtenues avec les différents matériaux, il est possible d'obtenir des indications sur la stœchiométrie des complexes potentiellement formés lors de l'extraction des ions Eu(III). Cette stœchiométrie pourrait être déterminée en calculant le rapport entre le nombre des sites de complexation présents dans un matériau (déterminé par la quantité de C272 imprégnée par g de solide, que chaque molécule de C272 fournit un site de complexation) et la capacité d'adsorption maximale des ions Eu(III) du solide. Ce ratio a été noté « S/M » et a été calculé selon l'équation suivante :

$$\frac{S}{M} = \frac{\text{nombre du ligand présent dans le solide (mmol.g}^{-1}\text{)}}{\text{quantité de Eu(III) maximale adsorbée (mmol.g}^{-1}\text{)}}$$

Les calculs des ratios avec les différents matériaux sont représentés dans le **Tableau 3.4** :

Tableau 3.15. Ratios S/M calculés pour les différents matériaux

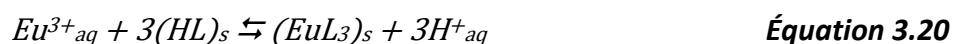
(Milieu : NaNO_3 0,1 M, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$)

Matériau	Quantité de C272 imprégné* (mmol.g ⁻¹)	Quantité de Eu(III) maximale adsorbée (mmol.g ⁻¹)	S/M
MCM-C272(0,4)	0,37	0,121±0,001	3,06
MCM-C272(0,4)-LI(0,4)	0,37	0,130±0,002	2,85
MCM-C272(0,6)	0,60	1 ^{er} palier : 0,156±0,006	3,85
		2 ^{ème} palier : 0,22±0,01	2,73
MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	0,60	0,209±0,005	2,87

* ces valeurs correspondent aux valeurs non arrondies des quantités théoriques de C272 imprégnés

Les ratios « S/M » obtenus avec **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** sont proches de 3. Cette valeur signifie que pour chaque ion Eu(III), trois molécules de C272 seront nécessaires pour le complexer. Par conséquent, on peut supposer que les complexes formés lors de l'extraction de Eu(III) par **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** sont de type EuL_3 . Ce résultat correspond bien à la neutralisation de la charge de l'ion trivalent Eu(III) et à ce qui est observé généralement en extraction liquide-liquide avec ce type de ligand [41]. Avec **MCM-C272(0,6)**, le ratio « S/M » est proche de 4 avec la quantité maximale de Eu(III) obtenue en premier palier. Cette observation peut être expliquée par les effets d'encombrement qui pourraient être établis avec l'imprégnation d'une quantité assez importante de C272 bloquant ainsi l'accès à la totalité des ligands imprégnés dans la porosité du solide. Par contre, en augmentant les concentrations en Eu(III), un deuxième palier est observé et on retrouve un ratio qui est proche de 3.

Les ratios S/M=3 obtenus à saturation associés avec l'échange de trois protons pour un Eu(III) confirmés par la pente de 3 reliant $\log D = f(\text{pH}_{\text{eq}})$ avec les solides **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,6)** nous permet de proposer un mécanisme d'adsorption selon l'équilibre présenté dans l'**Équation 3.19** :



Il est intéressant de noter que 80% à 100% du ligand piégé peut extraire les ions Eu(III), même avec une structure poreuse saturée en C272 et LI comme c'est le cas de **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. Ceci indique une grande mobilité du C272 dans la porosité des matériaux.

3.2.4. Sélectivité de l'extraction des ions Eu(III) en présence des ions métalliques divalents et trivalents

Les éléments des TRs ne se trouvent pas isolés dans les différents milieux à extraire mais avec d'autres éléments comme les ions métalliques divalents et trivalents [67]. De plus, l'utilisation d'extractants organophosphorés (comme C272) pour la séparation du nickel et du cobalt est bien connue [68],[69],[70]. La présence de ces ions peut diminuer la capacité d'adsorption des ions Eu(III) par les silices mésoporeuses fonctionnalisées.

Par conséquent, la sélectivité de l'adsorption des ions Eu(III) par les silices fonctionnalisées a été étudiée. Un ensemble d'expériences a été réalisé sur l'extraction des ions Eu(III) par **MCM-41C**, **MCM-C272(0,4)** et **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** en présence de l'ion trivalent Fe(III) en solution bi-élémentaire ou en présence des ions divalents Co(II), Ni(II) et Zn(II) en solutions multi-élémentaires. La concentration en ions Eu(III) a été maintenue à 50 ppm (0,33 mM).

Une première étude d'extraction des ions Eu(III) en solution bi-élémentaire en présence des ions Fe(III) a été menée à un $\text{pH}_{\text{ini}}=1,9\pm 0,1$ pour être sûr d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de Fe(III) (**Annexe B, Partie B.5**). Les résultats sont représentés dans la **Figure 3.18**

et sont comparés aux résultats d'extraction des ions Eu(III) obtenus en solution mono-élémentaire dans les mêmes conditions expérimentales.

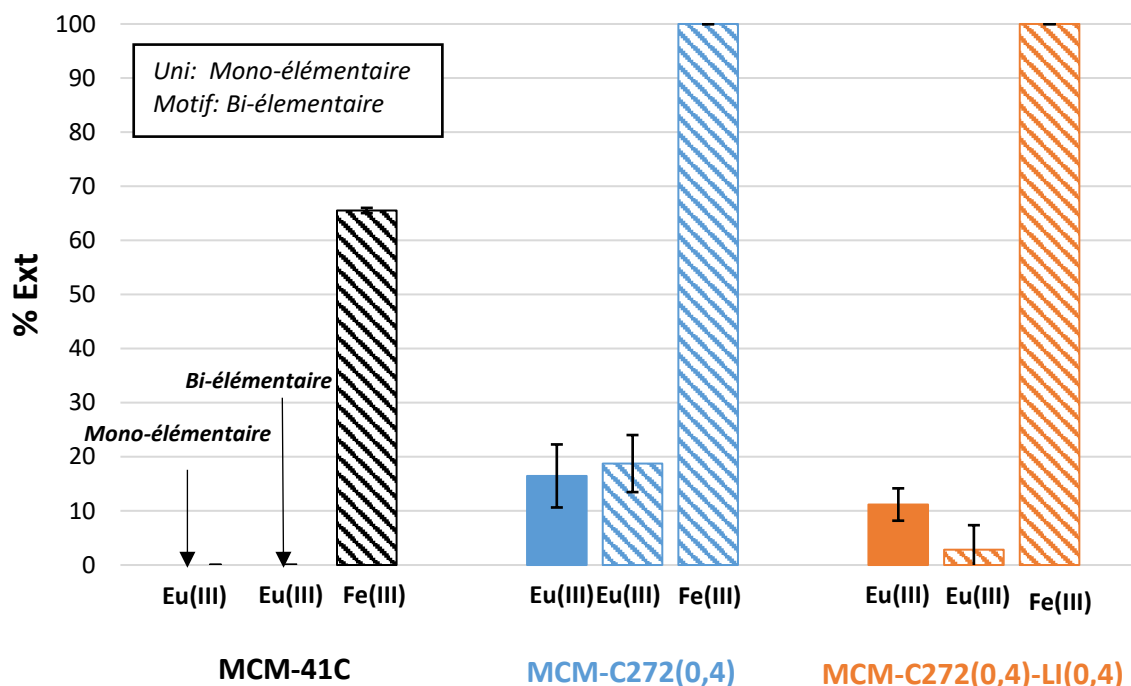


Figure 3.43. Pourcentages d'extraction de Eu(III) en solution mono-élémentaire, de Eu(III) et Fe(III) en solution bi-élémentaire par MCM-41C, MCM-C272(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,4). Conditions expérimentales : $[M(III)]_0 = 0,33 \text{ mmol.L}^{-1}$ chacun, $T = 298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, $\text{pH}_{\text{ini}} = 1,8$, $\text{pH}_{\text{eq}} = 1,9 \pm 0,1$, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$.

La silice **MCM-41C** non fonctionnalisée montre une certaine affinité envers les ions Fe(III) avec un pourcentage d'extraction de 66%. Par contre, les ions Eu(III) ne sont extraits ni en solution mono-élémentaire ni en solution bi-élémentaire par **MCM-41C** ce qui est cohérent avec nos résultats précédents. L'affinité chimique entre Fe(III) et les groupes silanols a été démontrée par la littérature [71], [72], dans des conditions de laboratoire et naturelles.

Avec **MCM-C272(0,4)**, les ions Eu(III) sont extraits à 16% en solution mono-élémentaire et à 19% en présence des ions Fe(III). Ces derniers ions sont extraits à 100%. Ces résultats montrent que l'adsorption des ions Eu(III) n'est pas modifiée par la présence des ions Fe(III). L'augmentation du pourcentage d'extraction des ions Fe(III) en présence de C272 peut être justifiée par son affinité envers ces ions mentionnée dans la littérature [73].

Avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, les ions Eu(III) sont extraits à 11% en solution mono-élémentaire. Ces résultats sont en accord avec les résultats présentés précédemment où les ions Eu(III) sont peu extraits à $\text{pH}_{\text{eq}} = 1,9$ avec ce matériau. Par contre, ce pourcentage d'extraction diminue à 3% en présence des ions Fe(III) qui sont extraits à 100%. D'où une sélectivité pour les ions Fe(III) par rapport aux ions Eu(III). Le maintien du pourcentage d'extraction des ions Fe(III) en absence et en présence de LI indique que celui-ci ne montre aucune affinité envers ces ions. Cette observation est en accord avec les travaux Cubova *et al.*

[74] qui ont confirmé que l'extraction des ions Fe(III) est négligeable dans un LI constitué d'imidazolium.

Une deuxième étude d'extraction des ions Eu(III) en présence des ions divalents Zn(II), Co(II) et Ni(II) en solution multi-élémentaire est réalisée à un $pH_{ini}=3,1$, et les tracés des pourcentages d'extraction des différents ions par les différents matériaux sont représentés dans la **Figure 3.19**.

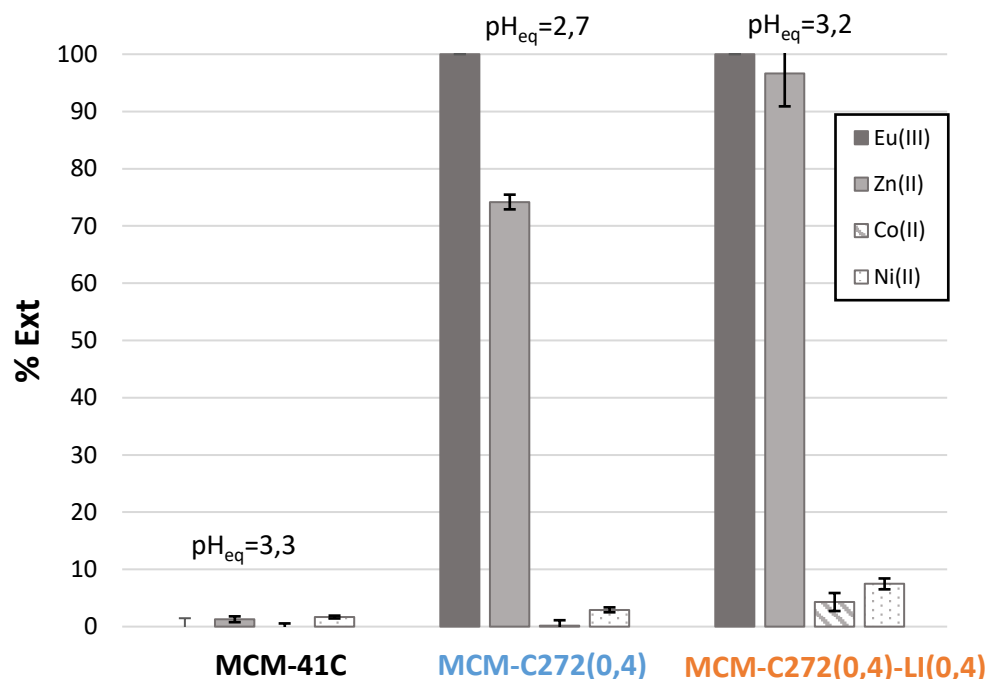


Figure 3.44. Pourcentages d'extraction de Eu(III), Zn(II), Co(II) et Ni(II) en solution multiélémentaire par MCM-41C, MCM-C272(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,4). Conditions expérimentales : $[M^{n+}]_0=0,33 \text{ mmol.L}^{-1}$ chacun, $[Co(II)]_0=0,65 \text{ mmol.L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, $pH_{ini}=3,1$, milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide \text{ sec}}=50 \text{ mL.g}^{-1}$.

D'après la **Figure 3.19**, l'extraction des différents ions par **MCM-41C** non fonctionnalisée est presque nulle à un $pH_{eq}=3,3$. Une étude a été effectuée par Sarkar *et al.* [75] pour extraire des ions Zn(II), Co(II) et Ni(II) (en plus des autres ions métalliques) avec un gel de silice lui-même sans fonctionnalisation. Une rétention importante de ces ions s'est produite à un pH supérieur à 3,3 ($pH_{(1/2)}$ (Zn et Ni)=6 et $pH_{(1/2)}$ (Co)=7,2).

Avec **MCM-C272(0,4)**, on trouve que 100% des ions Eu(III) et 74 % des ions Zn(II) sont extraits sans une extraction significative des ions Co(II) et Ni(II) (respectivement 1% et 3%) à $pH_{eq}=2,7$. Ce pourcentage d'extraction des ions Zn(II) est attendu étant donné que l'affinité de C272 pour ces ions est mentionnée dans la littérature [76]. Par contre, la faible affinité du matériau envers les ions Co(II) et Ni(II) à $pH_{eq}=2,7$ peut être expliquée par le fait que ce pH_{eq} n'est pas optimal pour favoriser l'extraction de ces ions. Des études mentionnées dans la littérature montrent que l'extraction séparative des ions Co(II) et Ni(II) par C272 se fait à des valeurs de pH supérieures à 2 (pH d'extraction de Co(II) = 4 et pH d'extraction de Ni(II) entre

4,5 et 6) [77],[78]. Donc une sélectivité pour Eu(III) et Zn(II) vis-à-vis de Co(II) et Ni(II) est mise en évidence avec **MCM-C272(0,4)** à $pH_{eq}=2,7$.

Avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, à $pH_{eq}=3,2$, on trouve que l'extraction des ions Eu(III) est totale à 100% et que 97% des ions Zn(II) sont extraits. Les ions Co(II) et Ni(II) sont extraits respectivement à 4% et 7,5%. Ces pourcentages d'extraction des ions Zn(II), Co(II) et Ni(II) observés avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** sont plus élevés que ceux obtenus avec **MCM-C272(0,4)**. Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de pH_{eq} de 2,7 avec **MCM-C272(0,4)** à 3,2 avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et ne peut pas être attribuée à la présence de LI dans le matériau étant donné que LI n'a pas montré d'affinité pour les ions divalents (Zn(II), Co(II) et Ni(II)) selon Kidani *et al.* [79]. En solution mono-élémentaire, il n'a pas été observé de variation du pourcentage d'extraction de Zn(II) en présence ou absence de LI à $pH_{eq}=1,9$. Ces résultats sont présentés dans l'**Annexe B, Figure 4**.

En conclusion de toutes ces études (**Figure 3.20**), on peut envisager la mise en place d'un procédé qui permet d'extraire sélectivement chaque ion métallique, qui peut être toujours présent à l'état de trace, sans être gêné par la présence des autres ions présents et, le plus important, sans avoir une influence négative sur l'extraction des ions Eu(III). Dans un premier temps, les traces des ions Fe(III) peuvent être éliminées à un $pH_{eq}<1,9$. Ensuite, l'extraction des ions Eu(III) sera totale par **MCM-C272(0,4)** entre $pH_{eq}=1,7$ et 2,7 et **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** entre $pH_{eq}=1,9$ et 2,7 (même si dans cette zone, l'extraction des ions Zn(II) était significative mais celle-ci n'a pas d'influence sur l'extraction des ions Eu(III)). Enfin, les traces des ions Co(II),Ni(II) peuvent être éliminés dans une zone de $pH_{eq}>3,3$.

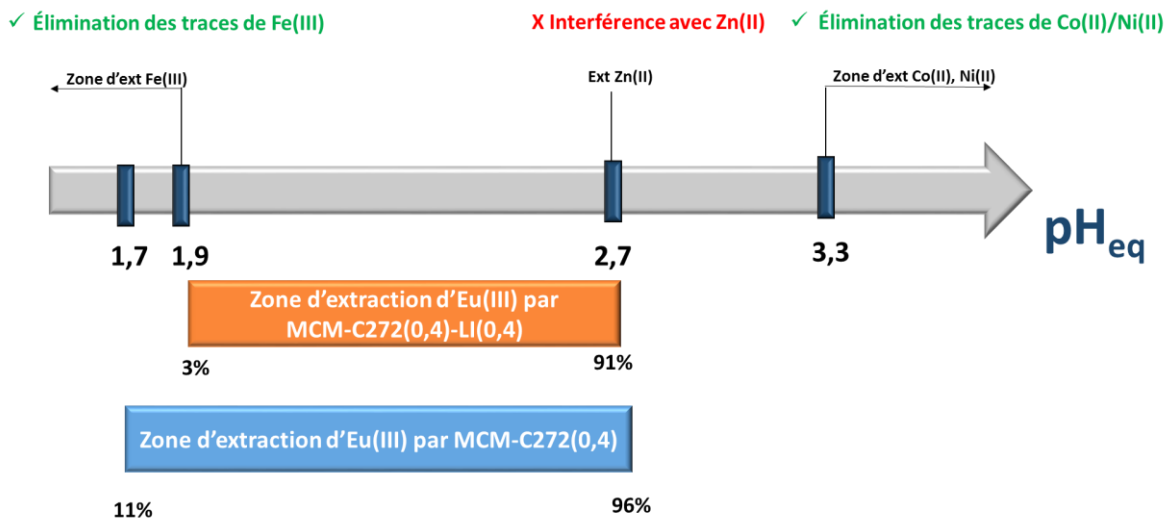


Figure 3.45. Schéma montrant les différentes zones d'extraction des ions Eu(III), Fe(III), Zn(II), Co(II) et Ni(II) par **MCM-C272(0,4) et **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**.**

3.3. Étude des propriétés d'extraction du lanthane La(III) et du lutécium Lu(III) par les silices imprégnées

Dans cette partie, on vise à étudier l'aspect sélectif des différents matériaux étudiés pour les trois ions des lanthanides La(III), Eu(III) et Lu(III). Pour cette raison, les profils d'extraction de l'ion Eu(III) déjà représentés dans la **partie 3.2** seront comparés à ceux des deux autres ions des lanthanides.

3.2.5. Effet de l'imprégnation sur le pH d'extraction des ions lanthanides

3.2.5.1. Extraction par les matériaux contenant 0,4 mmol g⁻¹ de C272

L'étude de l'influence de pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction des ions métalliques avec trois matériaux (**MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)**) a été réalisée avec deux autres ions de la série des lanthanides La(III) et Lu(III) (**Figure 3.21**). Ces études ne montrent pas une tendance similaire à celle trouvée avec Eu(III) pour ce qui concerne l'effet de l'ajout de LI.

Pour évaluer ce comportement et cette réactivité, on s'intéresse à comparer les $pH_{eq(1/2)}$ de chaque matériau avec chaque ion (**Tableau 3.5**). Les facteurs de séparation (β) obtenus entre deux ions lanthanides avec les différents matériaux à des pH_{eq} bien précis sont donnés dans le **Tableau 3.6**.

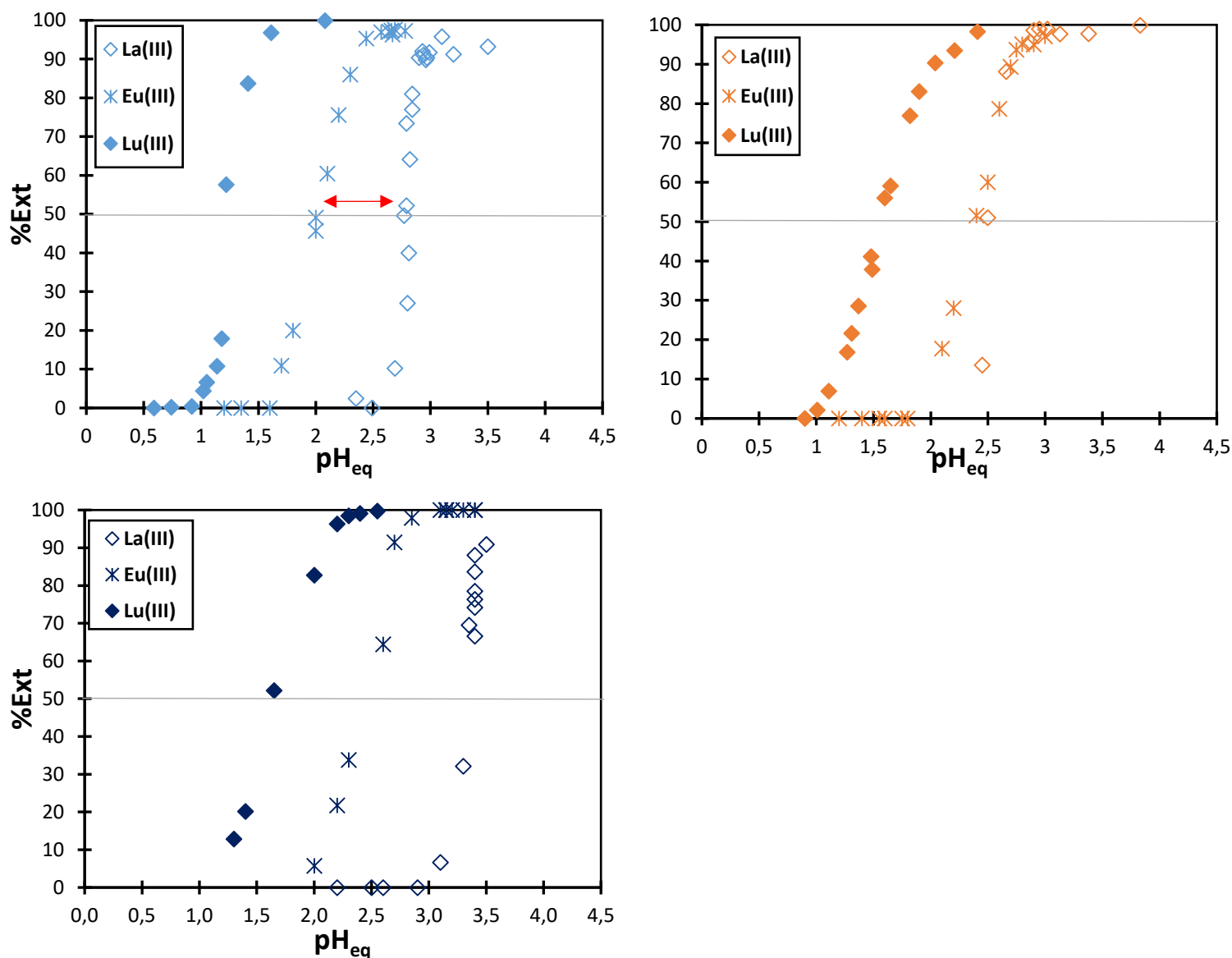


Figure 3.46. Effet du pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction de La(III), Eu(III) et Lu(III) par *MCM-C272(0,4)*, *MCM-C272(0,4)-LI(0,4)* et *MCM-C272(0,4)-LI(0,6)*. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : NaNO_3 0,1 M $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

L'ordre d'extraction des ions lanthanides quel que soit le matériau étudié était Lu(III), puis Eu(III) et enfin La(III). Cet ordre était attendu compte tenu de la densité de charge (charge de l'ion/ rayon ionique) de ces ions métalliques et était observé dans plusieurs systèmes rapportés dans la littérature [80], et plus précisément en systèmes d'extraction des Ln(III) par solvant avec des extractants acides (HL) ou des mélanges de HL et d'Aliquat 336 dans des diluants organiques [81].

Avec *MCM-C272(0,4)-LI(0,4)*, la présence de LI a un effet sur l'efficacité de l'extraction des ions La(III) dont le $pH_{eq(1/2)}$ diminue de 2,8 à 2,5 par rapport à celui avec *MCM-C272(0,4)*. Par contre, avec *MCM-C272(0,4)-LI(0,6)*, le $pH_{eq(1/2)}$ augmente jusqu'à une valeur de 3,2 (**Tableau**

3.5) . Cet effet pourrait être attribué au changement de mécanisme d'extraction des ions La(III) en présence de LI, la présence d'une grande quantité de LI diminuant l'affinité de ces matériaux envers ces ions.

Pour Lu(III), cet ion est toujours extrait à des valeurs de pH plus faibles que pour Eu(III). Le $pH_{eq(1/2)}$ obtenu avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)** est supérieur par rapport à celui mesuré avec **MCM-C272(0,4)**. Le même effet négatif qui était observé avec Eu(III) pour **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)** se reproduit avec Lu(III).

Étant donné que La(III) et Lu(III) sont les éléments représentant des TRs respectivement légères et lourdes, on peut conclure que ces systèmes ont des comportements différents pour les lanthanides légers et les lanthanides lourds. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de l'extraction pour les ions lanthanides les plus lourds est meilleure avec C272 qu'avec le mélange C272 et LI. Alors que pour les ions des lanthanides légers, l'efficacité dépend non seulement de la présence de LI mais de sa quantité. Cela peut être attribué à la différence de mécanisme d'extraction des deux systèmes.

Ces observations sont en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature pour le comportement d'extraction des ions lanthanides légers avec des extractants acides organophosphorés qui est différent du comportement d'extraction des ions lanthanides lourds. L'extraction de ces derniers était supérieure à celle des ions lanthanides légers [82].

Tableau 3.16. $pH_{eq(1/2)}$ pour les 3 ions des lanthanides La(III), Eu(III) et Lu(III) avec **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)**.

$pH_{eq(1/2)}$	Lu(III)	Eu(III)	La(III)
MCM-C272(0,4)	1,2	2,0	2,8
MCM-C272(0,4)-LI(0,4)	1,6	2,4	2,5
MCM-C272(0,4)-LI(0,6)	1,7	2,5	3,2

Pour évaluer la sélectivité de ces matériaux, les facteurs de séparation de Lu(III)/Eu(III) et Eu(III)/La(III) avec **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)** ont été calculés (**Tableau 3.6**). Le facteur de séparation de Lu(III)/La(III) ne peut être calculé dans notre système, parce que l'extraction de ces deux ions se produit sur des gammes de pH largement écartées.

Tableau 3.17. Facteurs de séparation (β) de deux ions des lanthanides pour les solides MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-LI(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,6).

	β (Lu/Eu) ($pH_{eq}=2,2$)	β (Eu/La) ($pH_{eq}=2,9$)
MCM-C272(0,4)	130,1	5,2
MCM-C272(0,4)-LI(0,4)	56,3	0,5
MCM-C272(0,4)-LI(0,6)	96,2	non déterminé*

* ce facteur ne peut pas être déterminé à $pH_{eq}=2,9$

La sélectivité pour Lu(III) est plus élevée pour le solide ne contenant que C272.

Kumari *et al.* [80] ont rapporté les mêmes observations en étudiant deux systèmes en extraction liquide-liquide dont l'un est basé sur l'extraction des ions lanthanides par C272 seul et l'autre par Cyphos IL 104 (ce dernier est un LI dont l'anion est C272 déprotoné, voir **Figure 3.22**). Leurs études ont montré que les pourcentages d'extraction ou plutôt les coefficients de distribution des lanthanides trivalents obtenus avec Cyphos IL 104 sont meilleurs que ceux obtenus avec C272. Cependant, la sélectivité pour les lanthanides plus lourds s'est avérée meilleure avec C272 qu'avec Cyphos IL 104. Cela peut être attribué à la différence du mécanisme d'extraction des deux extractants. Ils ont expliqué que dans le cas du Cyphos IL 104, l'augmentation du pH initial augmente la disponibilité du Cyphos IL 104 libre, entraînant une extraction accrue des lanthanides trivalents. En revanche, le pH d'équilibre de la phase aqueuse diminue dans le cas du Cyanex 272, ce qui limite l'extraction des lanthanides plus légers, et les lanthanides plus lourds (le lutétium (III) dans ce cas) sont sélectivement extraits.

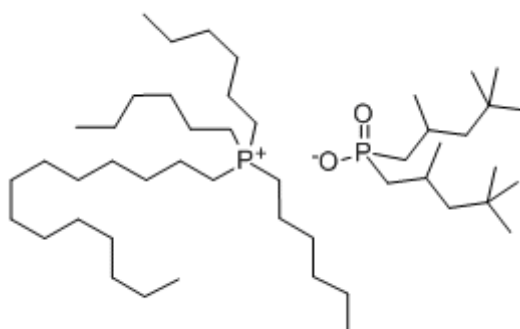


Figure 3.47. Structure chimique de Cyphos IL 104.

3.2.5.2. Extraction par les matériaux contenant 0,6 mmol g⁻¹ de C272

Les résultats des études de l'influence de pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction des trois ions lanthanides avec MCM-C272(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6) sont représentés à la **Figure 3.23**. Les $pH_{eq(1/2)}$ ainsi que les facteurs de séparation pour chaque matériau sont regroupés respectivement dans le **Tableau 3.7** et le **Tableau 3.8**.

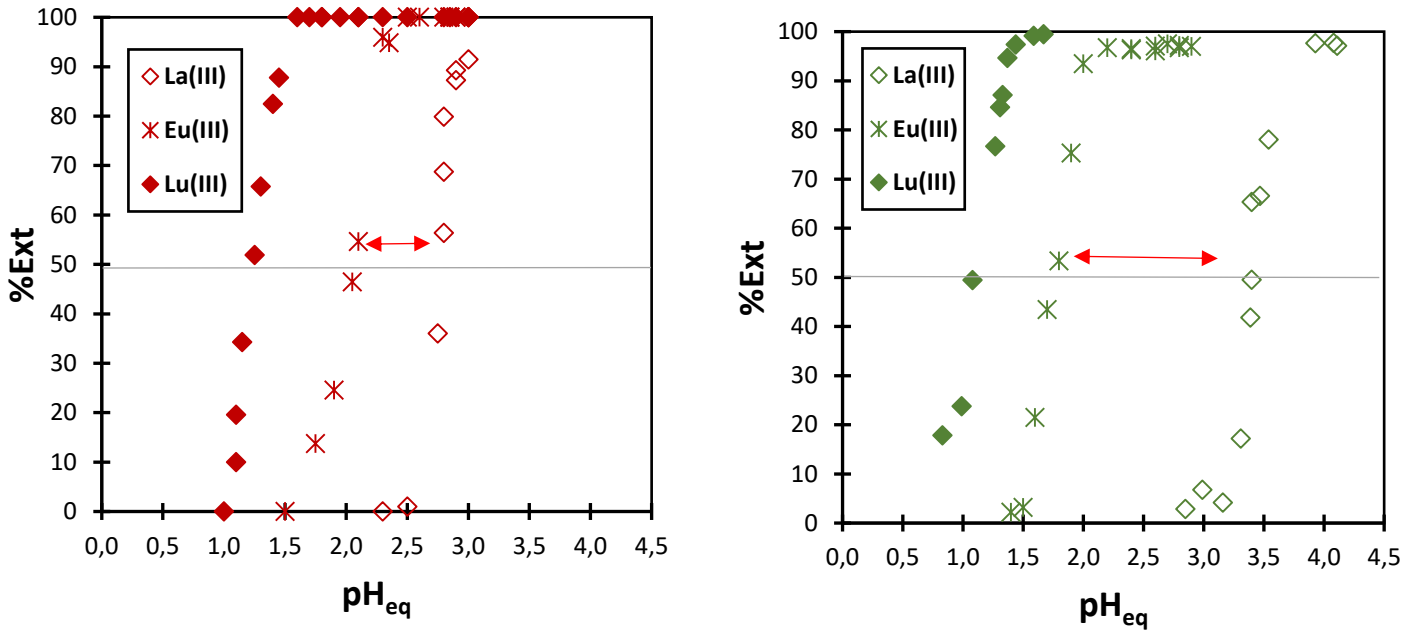


Figure 3.48. Effet du pH_{eq} sur le pourcentage d'extraction de La(III), Eu(III) et Lu(III) par **MCM-C272(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, temps de contact : 2 h, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

Avec **MCM-C272(0,6)**, l'extraction de Lu(III) a atteint 100 % environ à $pH_{eq} = 1,6$ tandis que l'extraction de Eu(III) et La(III) reste nulle. À $pH_{eq} = 2,5$, les pourcentages de l'extraction de Eu(III) et La(III) étaient respectivement 100% et 1%. Enfin, 91% de La(III) est extrait à des pH_{eq} supérieurs à 3.

Les résultats avec **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** montrent une extraction de Lu(III) à 99 % à $pH_{eq} = 1,6$ tandis que l'extraction de Eu(III) et La(III) était respectivement d'environ 21 % et 0 % à ce pH_{eq} . L'extraction de Eu(III) atteint environ 97 % à $pH_{eq} = 3$, alors que l'extraction de La(III) à ce pH n'est que de 7 %. Cependant, l'extraction de La(III) était de 98 % à $pH_{eq} = 4$.

Les valeurs de $pH_{eq(1/2)}$ avec **MCM-C272(0,6)** pour Lu(III), Eu(III) et La(III) sont respectivement de 1,3, 2,0 et 2,8 (**Tableau 3.7**). Ces valeurs ont diminué pour Lu(III) et Eu(III) respectivement à 1,1 et 1,8 en présence de LI avec **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. Par contre, le $pH_{eq(1/2)}$ pour La(III) a été augmenté.

Cet écart important entre les valeurs de $pH_{eq(1/2)}$ de Lu(III), Eu(III) et la valeur de $pH_{eq(1/2)}$ de La(III), indiqué par les flèches sur les deux graphiques, indique une meilleure séparation entre ces ions par **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**.

Tableau 3.18. $pH_{eq(1/2)}$ pour les 3 ions des lanthanides La(III), Eu(III) et Lu(III) avec MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,6)-LI(0,6).

$pH_{eq(1/2)}$	Lu(III)	Eu(III)	La(III)
MCM-C272(0,6)	1,3	2,0	2,8
MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	1,1	1,8	3,4

Turanov *et al.* [83] ont étudié la distribution des ions lanthanides entre une solution aqueuse de HCl et une solution organique de CMPO en présence du LI $[C_4mim]^+ [NTf_2]^-$. L'efficacité et la sélectivité de l'extraction des Ln(III) des solutions de 0,02 M CMPO ont été considérablement augmentées dans du dichloroéthane contenant 0,1 mol.L⁻¹ de $[C_4mim]^+ [NTf_2]^-$.

La valeur du facteur de séparation Lu(III)/Eu(III) est de 285 à $pH_{eq}=1,7$ avec **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** (Tableau 3.8). Une excellente sélectivité est observée entre l'ion le plus léger de la série des lanthanides (La(III)) et le plus lourd (Lu(III)) mais surtout entre La(III) et Eu(III) ($\beta=1382,3$). Ce facteur de séparation est considérablement augmenté lorsque les quantités de C272 et LI imprégnés sont plus importantes.

Tableau 3.19. Facteurs de séparation (β) de deux ions des lanthanides pour les solides MCM-C272(0,6) et MCM-C272(0,6)-LI(0,6).

	β (Lu/Eu) ($pH_{eq}=1,7$)	β (Eu/La) ($pH_{eq}=2,9$)
MCM-C272(0,6)	non déterminé	non déterminé
MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	285,4	1382,3

Le facteur de séparation atteint par **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** est significativement plus élevé (jusqu'à 10 fois) que celui rapporté par d'autres études. Pour une comparaison avec la littérature, on peut citer les travaux de Yoon *et al.* [44] qui ont montré que le DEHPA, un extractant acide dans $[C_4mim]^+ [PF_6]^-$ présente une plus grande sélectivité pour les lanthanides avec un numéro atomique élevé. Turanov *et al.* [84] ont montré qu'une silice dopée avec un nouveau LI bifonctionnel, le 1-phényl-3-méthyl 4-benzoylpyrazol-5-onate de trioctylméthylammonium ($[A336]^+ [L]^-$) présente des facteurs de séparation β (La/Eu) =89,1 et β (Lu/Eu) =0,91. Yang *et al.* [85] ont étudié l'extraction liquide-liquide d'une série de lanthanides dans $[C_8mim]^+ [NTf_2]^-$ en utilisant DODGAA comme extractant. Une sélectivité plus élevée a été présentée pour les éléments les plus lourds dans $[C_8mim]^+ [NTf_2]^-$. Une sélectivité similaire de DODGAA envers les ions des lanthanides les plus lourds dans un solvant organique a été observée.

D'autres systèmes sont résumés dans le **Tableau 3.9**.

Tableau 3.20. Facteurs de séparation des ions lanthanides obtenus par différents systèmes rapportés dans la littérature.

Conditions d'étude	Ligand utilisé	β	Référence
Phase LI : 0,1M Cyanex 923 dans [C ₄ mim] ⁺ [NTf ₂] ⁻ Phase aqueuse : 7*10 ⁻⁴ M de chaque ion, pH _{ini} =3, ratio (LI/aq) (1:1)		$\beta(\text{La/Eu})=1,6$	[[86)]
Phase LI : 0,1M Cyanex 923 dans [N ₁₄₄₄] ⁺ [NTf ₂] ⁻ Phase aqueuse : 7*10 ⁻⁴ M de chaque ion, pH _{ini} =3, ratio (LI/aq) (1:1)	Cyanex 923	$\beta(\text{La/Eu})=500$	[[86)]
Phase LI : 0,1M Cyanex 923 dans [P ₆₆₆₁₄] ⁺ [NTf ₂] ⁻ Phase aqueuse : 7*10 ⁻⁴ M de chaque ion, pH _{ini} =3, ratio (LI/aq) (1:1)		$\beta(\text{La/Eu})=131$	[[86)]

Cyanex 923 : mélange de 42% d'oxyde de hexyldioctylphosphine, 31% d'oxyde de dihexyloctylphosphine, 14% d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et 8% d'oxyde de trihexylphosphine

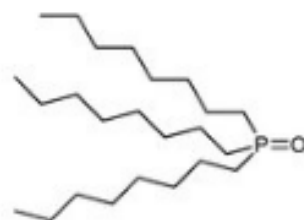


Figure 3.49. Structure du TOPO.

On peut dire que le facteur de séparation $\beta(\text{La/Eu})$ obtenu dans notre travail est nettement supérieur à celui de ces systèmes.

3.2.6. Effet de l'imprégnation sur la cinétique d'extraction des ions lanthanides

L'influence de l'imprégnation sur le temps d'extraction des ions La(III), Eu(III) et Lu(III) par **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** a été étudiée et les résultats sont respectivement illustrés dans la **Figure 3.25**.

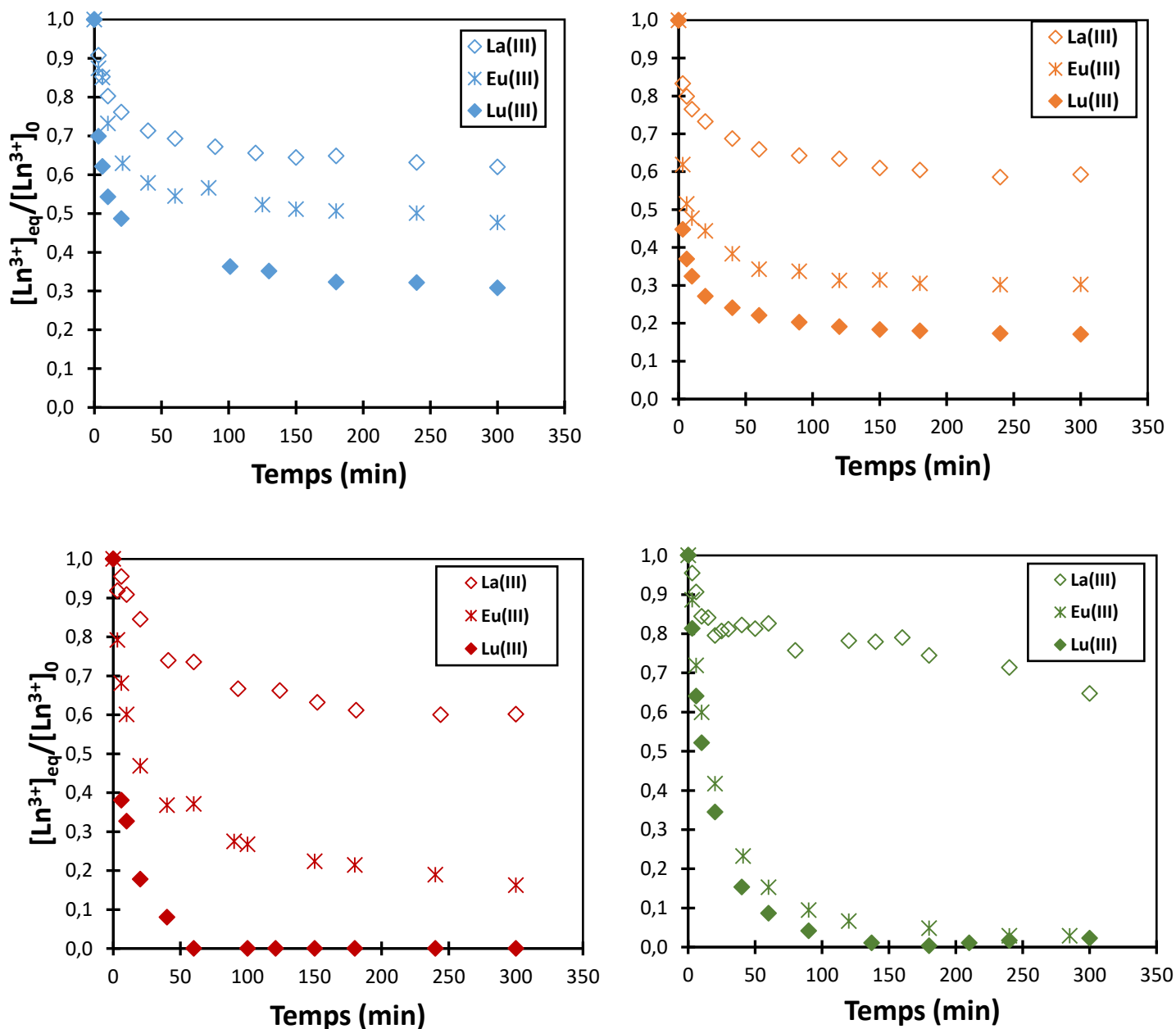


Figure 3.50. Effet du temps de contact sur la concentration normalisée de Ln(III) par **MCM-C272(0,4)** ($pH_{eq}=2,5$ pour La(III), $pH_{eq}=2,3$ pour Eu(III), $pH_{eq}=2,3$ pour Lu(III)) par **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** ($pH_{eq}=2,9$ pour La(III), $pH_{eq}=2,6$ pour Eu(III), $pH_{eq}=2,6$ pour Lu(III)) par **MCM-C272(0,6)** ($pH_{eq}=2,5$ pour La(III), $pH_{eq}=2,2$ pour Eu(III), $pH_{eq}=2,1$ pour Lu(III)) par **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** ($pH_{eq}=2,3$ pour La(III), $pH_{eq}=2,3$ pour Eu(III), $pH_{eq}=2,4$ pour Lu(III)).
Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_0=500\pm 20$ mg.L⁻¹, T=298K, milieu : NaNO₃ 0,1 M
 $V_{solution}/m_{solide\ sec}=50$ mL.g⁻¹, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

Le **Tableau 3.10** regroupe les pourcentages extraits avec les différents solides à $t=10$ min et $t=300$ min.

Tableau 3.21. Pourcentages d'extraction mesurés après 10 minutes et 300 minutes de contact. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_0 = 500 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=298\text{K}$, milieu : NaNO_3 $0,1 \text{ M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$.

	Pourcentage extrait (%)					
	à $t=10$ min			à $t=300$ min		
	La(III)	Eu(III)	Lu(III)	La(III)	Eu(III)	Lu(III)
MCM-C272(0,4)	20	27	54	38	52	69
MCM-C272(0,4)-LI(0,4)	24	51	68	41	70	83
MCM-C272(0,6)	10	40	67	40	84	100
MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	16	40	48	35	100	100

Nous ne discuterons l'influence de la composition des solides que pour les ions Eu(III) et Lu(III) pour lesquels le pH_{eq} est adapté tandis que pour La(III), le pH est trop faible.

Comme le rayon ionique de la série des lanthanides diminue à mesure que le numéro atomique augmente, on constate que l'extraction des ions lanthanides par C272 est plus importante à mesure que le rayon ionique de ces ions diminue. Ceci peut être attribué à la distance lanthanide-agent d'extraction qui diminue avec le rayon ionique indiquant que la stabilité du complexe lanthanide-agent d'extraction augmente avec le numéro atomique.

Une augmentation de la teneur en C272 de $0,4 \text{ mmol.g}^{-1}$ à $0,6 \text{ mmol.g}^{-1}$ a pour effet d'accélérer l'extraction de Eu(III) et Lu(III). Le matériau étant plus chargé en ligand, la formation du complexe impliquant trois ligands, les trajets à parcourir pour les ions et les ligands pour former le complexe est moins grande.

L'ajout de LI dans les deux solides aux deux concentrations en C272 a également pour effet d'accélérer significativement l'adsorption de Eu(III) contrairement à ce qui est observé en extraction liquide-liquide pour laquelle des cinétiques d'extraction plus lentes sont observées en milieux liquides ioniques qui s'explique par leur plus forte viscosité. Cette modification de la vitesse d'extraction peut s'expliquer soit par un changement du mécanisme de l'extraction soit par une mobilité accrue des ions ou des ligands. La présence de LI réduit peut-être les interactions entre la surface de la silice et le ligand ce qui aurait pour effet de lui apporter une plus grande liberté de mouvement dans la porosité.

Il faut noter que, pour ces études cinétiques, un suivi de la lixiviation de LI dans la phase aqueuse après 10 et 300 minutes de contact a été effectuée pour les solides contenant LI : **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. Ce suivi est réalisé par détection du soufre,

élément de l'anion de LI, dans les solutions aqueuses, et les résultats des pourcentages de lixiviation de LI par rapport à sa quantité initiale présente dans le solide sont représentés dans le **Tableau 3.11**.

Tableau 3.22. Pourcentages de lixiviation de LI dans la phase aqueuse mesurés par détection du soufre après 10 minutes et 300 minutes de contact. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_0 = 500 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 298\text{K}$, milieu : $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$

	Pourcentage de lixiviation de LI (%)			
	à t=10 min		à t=300 min	
	La(III)	Lu(III)	La(III)	Lu(III)
MCM-C272(0,4)-LI(0,4)	23,1	3,1	27,7	5,3
MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	13,4	6,4	16,1	13,2

Les résultats, dans le **Tableau 3.11**, montrent des pourcentages non négligeables de lixiviation de l'anion de LI dans la phase aqueuse. Cependant, on remarque que cette lixiviation est plus importante avec La(III) qu'avec Lu(III). De plus, les pourcentages obtenus dans le cas où les ions La(III) sont extraits par **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** sont plus élevés que ceux obtenus dans le cas avec La(III) extraits par **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**.

Cette lixiviation de l'anion de LI dans la phase aqueuse peut être attribuée à la solubilité de ce dernier dans l'eau s'il est dissocié du cation imidazolium mais peut être aussi due à l'extraction des ions lanthanides avec un mécanisme impliquant le passage de l'anion de LI dans la phase aqueuse. Des ions nitrates sont peut-être échangés dans ce cas avec l'anion de LI et sont extraits dans le solide. Dans ce cas, la lixiviation de LI est plus ou moins importante selon l'ion lanthanide étudié ce qui suggère un mécanisme d'extraction différent selon le lanthanide.

3.2.7. Effet de l'imprégnation sur la capacité d'extraction des lanthanides

La capacité maximale d'adsorption des trois ions lanthanides par les différents matériaux étudiés a été déterminée en mettant en contact l'adsorbant avec des solutions aqueuses mono-élémentaires à différentes concentrations en ion lanthanide. Les pH de ces études sont ajustés directement après le contact pour garantir un pH permettant 100% d'extraction. Les résultats sont représentés dans la **Figure 3.26**.

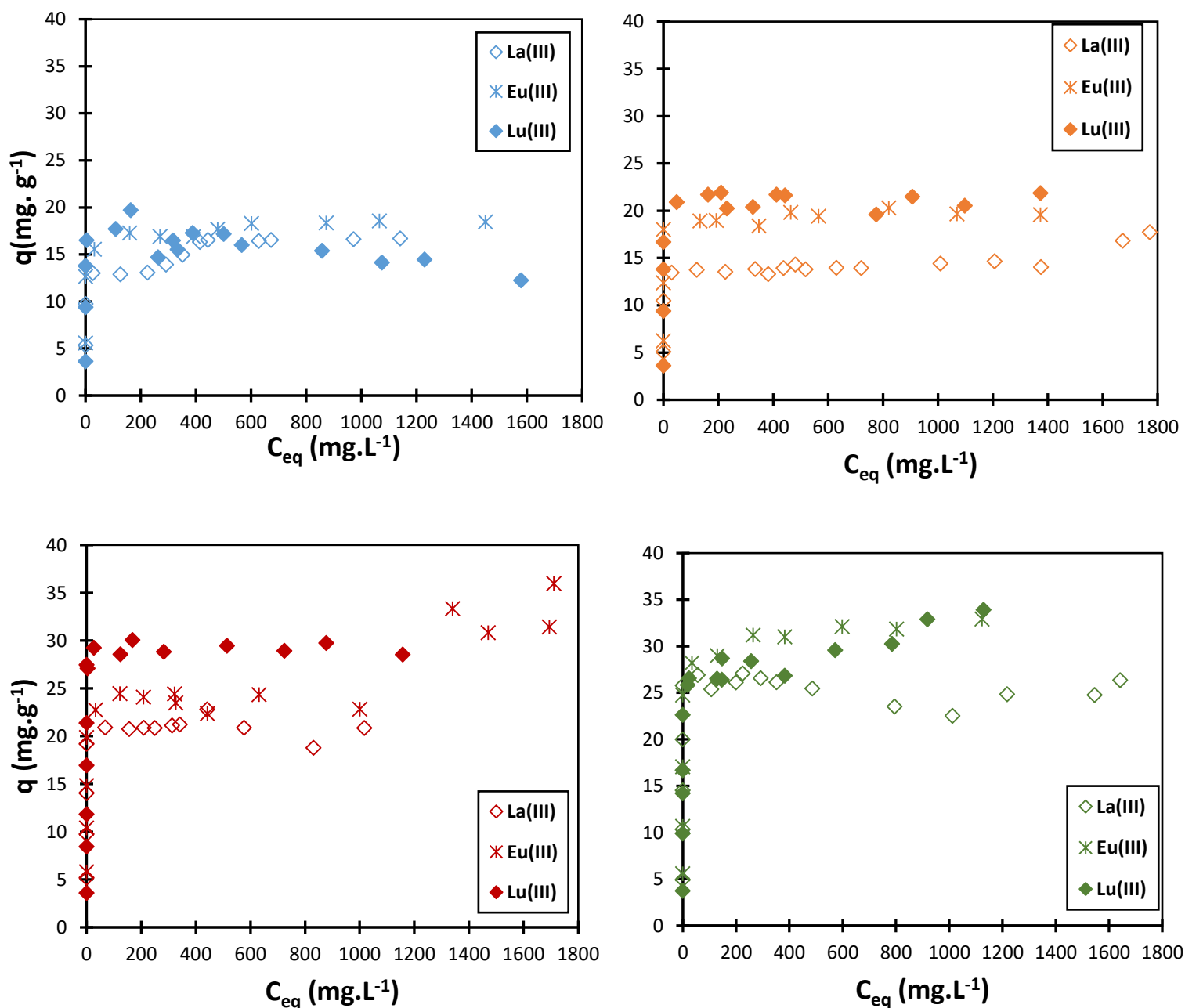


Figure 3.51. Effet de l'imprégnation sur la capacité d'adsorption des Ln(III) par MCM-C272(0,4), MCM-C272(0,4)-Li(0,4), MCM-C272(0,6), MCM-C272(0,6)-Li(0,6). Conditions expérimentales : Gamme de concentrations initiales : 100 à 2000 mg.L⁻¹, T=298K, temps de contact : 5 h, milieu : NaNO₃ 0,1 M, V_{solution}/m_{solide sec}=50 mL.g⁻¹, les valeurs de pH dans ces études sont ajustés après contact solution-adsorbant, la taille des marqueurs est représentative de l'erreur (3%).

Comme on peut le voir sur la **Figure 3.26**, en absence de LI, le solide contenant 0,4 mmol.g⁻¹ de C272 est saturé à 17,3 mg.g⁻¹ pour Lu(III), 18,6 mg.g⁻¹ pour Eu(III) ou 16,7 mg.g⁻¹ pour La(III). La capacité de charge la plus élevée de **MCM-C272(0,4)** pour Eu(III) et Lu(III) indique clairement la préférence de ce matériau pour les ions lanthanides « lourds » dans la

perspective de leur extraction sélective des autres ions lanthanides trivalents légers. Avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, les capacités d'adsorption de ces ions lanthanides varient légèrement 21,9 mg.g⁻¹ de Lu(III), 19,6 mg.g⁻¹ de Eu(III) ou 17,8 mg.g⁻¹ de La(III)

Cependant, la saturation de 0,6 mmol. g⁻¹ de C272 était observée à 22,8 mg.g⁻¹ de Lu(III), 36 mg.g⁻¹ de Eu(III) ou 30,1 mg.g⁻¹ de La(III) avec **MCM-C272(0,6)**. Ces capacités plus élevées à celles trouvées avec **MCM-C272(0,4)** sont totalement en accord avec la quantité plus élevée de C272 imprégnée.

Les capacités de ces matériaux à adsorber les ions lanthanides n'ont pas été altérées par la présence de LI. Aucune augmentation de ces capacités n'a été observée avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**. La présence du LI dans le matériau **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** n'augmente pas significativement la capacité d'adsorption, ces capacités étant respectivement de 34, 33 et 27 mg de métal par g de matériau pour Lu(III), Eu(III) et La(III). Des capacités d'adsorption supérieures ou similaires ont été obtenues pour les ions lanthanides en utilisant d'autres systèmes. Quelques exemples sont représentés dans le **Tableau 3.12**.

Tableau 3.23. Comparaison de la capacité d'adsorption des ions La(III) et Lu(III) entre différents systèmes d'adsorbants rapportés dans la littérature.

Adsorbant	Capacité maximale (mg.g ⁻¹)		Référence
	La(III)	Lu(III)	
Carbone activé modifié par KMnO ₄	0,07	0,08	[87]
Gel de silice modifié avec de l'acide diglycolamique	10,41	21,16	[88]
Gel de silice fonctionnalisé avec un LI (SG-N-PhenacylPyrNTf ₂)	167,08	-	[89]
Mousse siliceuse méso-cellulaire (MCF) fonctionnalisé par 2-méthyl-2-oxazoline (MOL) and divinylbenzène (DVB) (MOL-DVB-MCFs)	136,24	147,06	[90]
MOF de type Cr-MIL-101 modifié avec de l'acide N- (phosphonométhyl) iminodiacétique (PMIDA) (MIL-101-PMIDA)	-	63,4	[91]
Sépiolite naturelle de formule (Si ₁₂)Mg ₈ O ₃₀ (OH) ₆ (OH ₂) ₄ ·8H ₂ O	91,6	104,9	[92]

3.3. Conclusions du chapitre III

En conclusion de ce chapitre, les différentes caractérisations du matériau **MCM-41C** ainsi que les différents matériaux fonctionnalisés par le Cyanex 272 (C272) ou par C272 et le liquide ionique (LI) synthétisés montrent, premièrement, que la structure hexagonale de la MCM-41 n'est pas modifiée par l'ajout des composés organiques. En revanche, la surface spécifique et le volume poreux du matériau non imprégné ($1125 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $0,6 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) diminuent progressivement et proportionnellement à la quantité de composés organiques introduits dans la porosité. Le matériau le plus chargé en ligand et en LI, **MCM-C272(0,6-LI(0,6))**, ne présente plus de porosité, les pores sont totalement remplis. La présence de C272 et de LI dans les pores du matériau est également confirmée par la détection du phosphore (P) pour C272 et du soufre (S), azote (N), et fluor (F) pour LI par EDX des échantillons imprégnés.

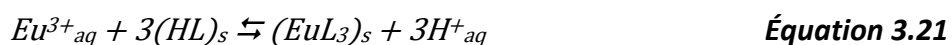
Dans une deuxième partie de ce chapitre, les propriétés d'extraction des différents matériaux synthétisés envers les ions Eu(III) ont été étudiées. L'influence du pH d'équilibre (pH_{eq}), du temps de contact, de la concentration initiale en ion Eu(III) sur l'extraction des ions Eu(III) a été étudiée. L'étude des propriétés d'adsorption de ces ions par la **MCM-41C** ainsi que par la silice imprégnée par le LI seul, en absence de C272, ont été également testées. Pour des concentrations en lanthanides de 50 mg.L^{-1} , l'extraction des ions Eu(III) par ces matériaux est très faible, de l'ordre de 8% d'adsorption pour la **MCM-41C** et 7% d'adsorption pour la MCM-LI(0,4), quel que soit le pH.

L'influence de pH_{eq} sur l'extraction des ions Eu(III) avec les différents matériaux a été testée. Les études expérimentales ont montré que, pour des concentrations en Eu(III) de 50 mg.L^{-1} , le pH d'extraction est diminué quand la concentration en C272 augmente de $0,4 \text{ mmol.g}^{-1}$ à $0,6 \text{ mmol.g}^{-1}$ mais que l'ajout de LI abaisse le pH d'extraction pour le **MCM-C272(0,4)** tandis qu'elle diminue le pH d'extraction pour **MCM-C272(0,6)**.

Les résultats expérimentaux de ce travail mettent en évidence une forte influence de la concentration en C272 et de la présence de LI sur la cinétique d'extraction de l'Eu(III), démontrant ainsi que la viscosité de LI n'est plus une propriété clé, mais qu'un autre phénomène est impliqué.

La capacité d'adsorption maximale est corrélée à la teneur en ligand tandis que la présence de LI ne la modifie pas. Pour tous les matériaux étudiés, on obtient un nombre de ligands utilisé pour l'extraction d'un ion Eu(III) de 3, ce qui correspond bien à la neutralisation de la charge de l'ion et à ce qui est observé en extraction liquide-liquide avec ce type de ligand.

L'étude de pH et l'étude des capacités sont en faveur d'un équilibre classique avec un échange d'ion entre le proton et le cation pour tous les solides, que ce soit en présence de LI ou non.



Néanmoins, ce mécanisme est peut-être modifié pour certains lanthanides en présence de LI.

Les propriétés d'extraction de ces matériaux pour certains ions métalliques, susceptibles d'être présents dans les mêmes effluents que les ions des lanthanides, ont été étudiées pour évaluer la compétitivité entre les ions et la sélectivité des adsorbants. Cette étude réalisée avec **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)** a permis de montrer que l'extraction totale du Fe(III) est observée à $pH_{eq}=1,8$. À ce pH, les ions Eu(III) ne sont pratiquement pas extraits (~ 3%) ce qui permettrait la séparation de ces deux éléments en ajustant le pH de la solution. Une étude avec un mélange équimolaire Eu(III), Zn(II), Ni(II) et Co(II) a également été réalisée à $pH_{eq}=3,1$. En contact avec **MCM-C272(0,4)-LI (0,4)**, les ions Eu(III) et Zn(II) sont extraits à ~ 97% tandis que Co(II) et Ni(II) sont peu extraits : 4% pour Co(II) et 7% pour Ni(II).

Dans une troisième partie, l'aspect sélectif entre trois ions de la série des lanthanides des différents matériaux synthétisés a été étudié. Les teneurs en C272 et LI modifient les sélectivités légèrement pour Eu(III) et Lu(III) mais le solide **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** améliore fortement la sélectivité Eu/La en abaissant le pH d'extraction de Eu(III) et en augmentant fortement celui de La(III). Avec ce matériau, La(III) n'est adsorbé totalement qu'à $pH_{eq} > 4$ alors que Eu(III) et Lu(III) sont adsorbés totalement à des pH_{eq} plus faibles (respectivement $pH_{eq}=2,2$ et $1,4$). En comparaison, les valeurs de pH_{eq} pour une extraction totale obtenues avec **MCM-C272(0,6)** sont $pH_{eq} > 3$ pour La(III), $pH_{eq} > 2,5$ pour Eu(III) et $pH_{eq} > 1,6$ pour Lu(III)). Ce résultat permet d'envisager une séparation du lanthanide le plus léger, La(III), des deux autres ions en particulier. Le facteur de séparation β (Eu/La) obtenu est de 1382 en présence du LI à $pH_{eq}=2,9$. Cette valeur est particulièrement élevée en comparaison de celles d'autres systèmes rapportés dans la littérature. Ces résultats prouvent que la présence du C272 est essentielle pour l'extraction des ions étudiés et la sélectivité est fortement améliorée en présence de LI au-delà d'une certaine teneur.

La cinétique de ces trois ions des lanthanides a été testée avec les différents matériaux. En présence de LI, l'extraction des ions Eu(III) et Lu(III) est plus rapide alors que les cinétiques sont habituellement ralenties dans le milieu liquide ionique. Le confinement du liquide ionique modifie donc positivement son effet sur la vitesse d'extraction.

Les capacités d'adsorption maximales **MCM-C272(0,6)** sont respectivement de 30, 36 et 23 mg de métal par g de matériau pour La(III), Eu(III) et Lu(III). La présence du LI dans le matériau **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** n'augmente pas significativement la capacité d'adsorption, ces capacités étant respectivement de 34, 33 et 27 mg de métal par g de matériau pour Lu(III), Eu(III) et La(III).

Le **Tableau 3.13** résume tous les résultats des études des propriétés d'extraction des différents matériaux envers les trois ions des lanthanides La(III), Eu(III) et Lu(III).

Tableau 3.24 Tableau récapitulatif des propriétés d'adsorption de La(III), Eu(III) et Lu(III) par les matériaux étudiés.

Matériau	Métal	pH _{eq(1/2)}	Temps d'équilibre (min)	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)
MCM-C272(0,4)	La(III)	2,8		16,7
	Eu(III)	2,0	125	18,6
	Lu(III)	1,2		17,3
MCM-C272(0,4)-LI(0,4)	La(III)	2,5		17,8
	Eu(III)	2,4	60	19,6
	Lu(III)	1,6		21,9
MCM-C272(0,4)-LI(0,6)	La(III)	3,2		
	Eu(III)	2,5		
	Lu(III)	1,7		
MCM-C272(0,6)	La(III)	2,8		30,1
	Eu(III)	2,0	150	36
	Lu(III)	1,3		22,8
MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	La(III)	3,4		27
	Eu(III)	1,8	150	33
	Lu(III)	1,1		34

3.4. Références du chapitre III

1. La-Salvia N, Lovón-Quintana JJ, Lovón ASP, Valença GP (2017) Influence of Aluminum Addition in the Framework of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve Synthesized by Non-Hydrothermal Method in an Alkali-Free System. *Materials Research* 20:1461–1469. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1064>
2. Chen C-Y, Li H-X, Davis ME (1993) Studies on mesoporous materials. *Microporous Materials* 2:17–26. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)80058-3](https://doi.org/10.1016/0927-6513(93)80058-3)
3. Wei J, Liao L, Xiao Y, Zhang P, Shi Y (2010) Capture of carbon dioxide by amine-impregnated as-synthesized MCM-41. *Journal of Environmental Sciences* 22:1558–1563. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60289-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60289-8)
4. Xu X, Song C, Andrésen JM, Miller BG, Scaroni AW (2003) Preparation and characterization of novel CO₂ “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 62:29–45. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00388-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00388-3)
5. Broekhoff JCP (1979) Mesopore Determination from Nitrogen Sorption Isotherms: Fundamentals, Scope, Limitations. *Studies in Surface Science and Catalysis* 3:663–684. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60243-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60243-3)
6. Lykiema J, Sing KSW, Haber J, Kerker M, Wolfram E, Block JH, Churaev NV, Everett DH, Hansen RS, Haul RAW, Hightower JW, Hunter RJ (1985) Reporting physisorption data for Gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry* 57:603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
7. Sing KSW (1995) Physisorption of nitrogen by porous materials. *Journal of Porous Materials* 2:5–8. <https://doi.org/10.1007/BF00486564>
8. Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS (1992) Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359:710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
9. Groen JC, Peffer LAA, Pérez-Ramírez J (2003) Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 60:1–17. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1)
10. Tayade KN, Mishra M (2014) Catalytic activity of MCM-41 and Al grafted MCM-41 for oxidative self and cross coupling of amines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 382:114–125. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.11.001>
11. Zdravkov B, Čermák J, Šefara M, Janků J (2007) Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Open Chemistry* 5:385–395. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>
12. Kullmann J, Enke D, Thraenert S, Krause-Rehberg R, Inayat A (2010) Characterization of nanoporous monoliths using nitrogen adsorption and positronium annihilation lifetime

- spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 357:17–20. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.09.030>
13. Kruk M, Jaroniec M, Sayari A (1997) Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. *Langmuir* 13:6267–6273. <https://doi.org/10.1021/la970776m>
 14. Sohrabnezhad Sh, Jafarzadeh A, Pourahmad A (2018) Synthesis and characterization of MCM-41 ropes. *Materials Letters* 212:16–19. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.059>
 15. Khalil KMS (2007) Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 315:562–568. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.030>
 16. Rimola A, Costa D, Sodupe M, Lambert J-F, Ugliengo P (2013) Silica Surface Features and Their Role in the Adsorption of Biomolecules: Computational Modeling and Experiments. *Chemical Reviews* 113:4216–4313. <https://doi.org/10.1021/cr3003054>
 17. Kazak O, Tor A, Akin I, Arslan G (2015) Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for Co(II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3:1654–1661. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.06.007>
 18. Bari F, Begum N, Jamaludin SB, Hussin K (2009) Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol–gel silica immobilized with Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 96:140–147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.09.006>
 19. Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD (2001) Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* 3:156–164. <https://doi.org/10.1039/b103275p>
 20. Ngo HL, LeCompte K, Hargens L, McEwen AB (2000) Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* 357:97–102. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00373-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00373-7)
 21. Cao Y, Mu T (2014) Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53:8651–8664. <https://doi.org/10.1021/ie5009597>
 22. Cuadrado-Prado S, Domínguez-Pérez M, Rilo E, García-Garabal S, Segade L, Franjo C, Cabeza O (2009) Experimental measurement of the hygroscopic grade on eight imidazolium based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 278:36–40. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.12.008>
 23. Gupta AK, Verma YL, Singh RK, Chandra S (2014) Studies on an Ionic Liquid Confined in Silica Nanopores: Change in T_g and Evidence of Organic–Inorganic Linkage at the Pore Wall Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* 118:1530–1539. <https://doi.org/10.1021/jp408142a>

24. Fröba AP, Kremer H, Leipertz A (2008) Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *The Journal of Physical Chemistry B* 112:12420–12430. <https://doi.org/10.1021/jp804319a>
25. Awad WH, Gilman JW, Nyden M, Harris RH, Sutto TE, Callahan J, Trulove PC, DeLong HC, Fox DM (2004) Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta* 409:3–11. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00334-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00334-4)
26. Zhang S, Zhang J, Zhang Y, Deng Y (2017) Nanoconfined Ionic Liquids. *Chemical Reviews* 117:6755–6833. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00509>
27. Ferreira TJ, Ribeiro RPPL, Mota JPB, Rebelo LPN, Esperança JMSS, Esteves IAAC (2019) Ionic Liquid-Impregnated Metal–Organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation. *ACS Applied Nano Materials* 2:7933–7950. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b01936>
28. Guo K, Han F, Arslan Z, McComb J, Mao X, Zhang R, Sudarson S, Yu H (2015) Adsorption of Cs from Water on Surface-Modified MCM-41 Mesosilicate. *Water, Air, & Soil Pollution* 226:287–296. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2565-5>
29. Ekka B, Nayak SR, Dash P, Patel RK (2016) Removal of malachite green dye from aqueous solution using mesoporous silica synthesized from 1-octyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. p 020011
30. Laughlin RB, Joannopoulos JD (1977) Phonons in amorphous silica. *Physical Review B* 16:2942–2952. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.2942>
31. Turnes Palomino G, José Cuart Pascual J, Rodríguez Delgado M, Bernardo Parra J, Otero Areán C (2004) FT-IR studies on the acidity of gallium-substituted mesoporous MCM-41 silica. *Materials Chemistry and Physics* 85:145–150. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.12.020>
32. İnan S, Tel H, Sert Ş, Çetinkaya B, Sengül S, Özkan B, Altaş Y (2018) Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin. *Hydrometallurgy* 181:156–163. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.09.005>
33. Ullah Z, Bustam MA, Man Z, Khan AS (2016) Phosphonium-based ionic liquids and their application in separation of dye from aqueous solution. 11:8
34. Dharaskar SA, Wasewar KL, Varma MN, Shende DZ, Yoo C (2016) Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry* 9:578–587. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.034>
35. Rajkumar T, Ranga Rao G (2008) Synthesis and characterization of hybrid molecular material prepared by ionic liquid and silicotungstic acid. *Materials Chemistry and Physics* 112:853–857. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.06.046>

36. Camel V (2003) Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58:1177–1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
37. Kvitek J, Evans F, Carr W (1982) Controlled pore glass The Covalent Attachment Reaction from Aqueous Solution and the Mechanism of Reaction of Bound Diamine with Copper(II). *Analytica Chimica Acta* 144:93–106. [https://doi.org/0003-26'f0/82/0000-0000/\\$02.'75 0](https://doi.org/0003-26'f0/82/0000-0000/$02.'75 0)
38. Sypula M, Ouadi A, Gaillard C, Billard I (2013) Kinetics of metal extraction in ionic liquids: Eu³⁺/HNO₃//TODGA/[C1C4im][Tf2N] as a case study. *RSC Advances* 3:10736–10744. <https://doi.org/10.1039/c3ra40651b>
39. Sengupta A, Mohapatra PK, Iqbal M, Verboom W, Huskens J, Godbole SV (2012) Extraction of Am(III) using novel solvent systems containing a tripodal diglycolamide ligand in room temperature ionic liquids: a 'green' approach for radioactive waste processing. *RSC Advances* 2:7492–7500. <https://doi.org/10.1039/c2ra20577g>
40. Rama R, Rout A, Venkatesan KA, Antony MP, Vasudeva Rao PR (2016) Loading behavior of Eu(III) at high aqueous concentrations in diglycolamide/ionic liquid systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 308:835–842. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4568-5>
41. Swain B, Otu EO (2011) Competitive extraction of lanthanides by solvent extraction using Cyanex 272: Analysis, classification and mechanism. *Separation and Purification Technology* 83:82–90. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.015>
42. Pearson RG (1995) The HSAB Principle — more quantitative aspects. *Inorganica Chimica Acta* 240:93–98. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04648-8](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04648-8)
43. Pearson RG (1963) Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* 85:3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>
44. Yoon SJ, Lee JG, Tajima H, Yamasaki A, Kiyono F, Nakazato T, Tao H (2010) Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16:350–354. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.063>
45. Mohammedi H, Miloudi H, Tayeb A, Bertagnolli C, Boos A (2019) Study on the extraction of lanthanides by a mesoporous MCM-41 silica impregnated with Cyanex 272. *Separation and Purification Technology* 209:359–367. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.035>
46. Xing W, Lee MS (2020) Separation of rare earth elements from the leaching solution of waste phosphors by solvent extraction with Cyanex 272 and its mixture with Alamine 336. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 56:184–194. <https://doi.org/10.5277/ppmp19096>
47. Rout A, Karmakar S, Venkatesan KA, Srinivasan TG, Vasudeva Rao PR (2011) Room temperature ionic liquid diluent for the mutual separation of europium(III) from americium(III). *Separation and Purification Technology* 81:109–115. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.033>

48. Komatsu Y, Freiser H (1989) Extraction separation of trivalent lanthanide metals with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. *Analytica Chimica Acta* 227:397–404. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)82683-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82683-5)
49. Sasaki Y, Rapold P, Arisaka M, Hirata M, Kimura T, Hill C, Cote G (2007) An Additional Insight into the Correlation between the Distribution Ratios and the Aqueous Acidity of the TODGA System. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 25:187–204. <https://doi.org/10.1080/07366290601169345>
50. Tokuda H, Ishii K, Susan MdABH, Tsuzuki S, Hayamizu K, Watanabe M (2006) Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures. *The Journal of Physical Chemistry B* 110:2833–2839. <https://doi.org/10.1021/jp053396f>
51. Kolarik Z (2013) Ionic Liquids: How Far Do they Extend the Potential of Solvent Extraction of f-Elements? *Solvent Extraction and Ion Exchange* 31:24–60. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>
52. Panja S, Mohapatra PK, Tripathi SC, Gandhi PM, Janardan P (2012) A highly efficient solvent system containing TODGA in room temperature ionic liquids for actinide extraction. *Separation and Purification Technology* 96:289–295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.015>
53. Sun T, Zhang Y, Wu Q, Chen J, Xia L, Xu C (2017) Comparative study on the extraction of trivalent americium and europium by CMPO in imidazolium-based ionic liquids and dodecane. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 35:408–422. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
54. Yadav AG, Gujar RB, Valsala TP, Sathe DB, Bhatt RB, Mohapatra PK (2022) Highly efficient uptake of Europium (III) and Americium (III) from acidic feeds using extraction chromatography resins containing N,N,N',N'-tetra alkyl diglycolamides with varying alkyl chain length in an ionic liquid. *Journal of Chromatography A* 1669:462928–462940. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462928>
55. Biswas RK, Habib MA, Singha HP (2005) Colorimetric estimation and some physicochemical properties of purified Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 76:97–104. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.005>
56. Gujar RB, Ansari SA, Mohapatra PK (2015) Spectacular enhancements in actinide ion uptake using novel extraction chromatography resins containing TODGA and ionic liquid. *Separation and Purification Technology* 141:229–234. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.038>
57. Dousti Z, Dolatyari L, Yaftian MR, Rostamnia S (2019) Adsorption of Eu(III), Th(IV), and U(VI) by mesoporous solid materials bearing sulfonic acid and sulfamic acid functionalities. *Separation Science and Technology* 54:2609–2624. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1548483>
58. Dolatyari L, Yaftian MR, Rostamnia S (2016) Adsorption characteristics of Eu(III) and Th(IV) ions onto modified mesoporous silica SBA-15 materials. *Journal of the Taiwan*

- Institute of Chemical Engineers 60:174–184.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.11.004>
59. Morillo Martín D, Diaz Jalaff L, García MA, Faccini M (2019) Selective Recovery of Europium and Yttrium Ions with Cyanex 272-Polyacrylonitrile Nanofibers. *Nanomaterials* 9:1648–1663. <https://doi.org/10.3390/nano9121648>
 60. de Decker J, de Clercq J, Vermeir P, van der Voort P (2016) Functionalized metal-organic-framework CMPO@MIL-101(Cr) as a stable and selective rare earth adsorbent. *Journal of Materials Science* 51:5019–5026. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9807-9>
 61. Yang S, Hua M, Shen L, Han X, Xu M, Kuang L, Hua D (2018) Phosphonate and carboxylic acid co-functionalized MoS₂ sheets for efficient sorption of uranium and europium: Multiple groups for broad-spectrum adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 354:191–197. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.005>
 62. Shao DD, Fan QH, Li JX, Niu ZW, Wu WS, Chen YX, Wang XK (2009) Removal of Eu(III) from aqueous solution using ZSM-5 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 123:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.043>
 63. Zuo L, Yu S, Zhou H, Jiang J, Tian X (2011) Adsorption of Eu(III) from aqueous solution using mesoporous molecular sieve. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 288:579–586. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0972-z>
 64. Gad HMH, Awwad NS (2007) Factors Affecting on the Sorption/Desorption of Eu (III) using Activated Carbon. *Separation Science and Technology* 42:3657–3680. <https://doi.org/10.1080/01496390701626495>
 65. Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>
 66. Giles CH, Smith D, Huitson A (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 47:755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
 67. Parhi PK, Park KH, Nam CW, Park JT, Barik SP (2013) Extraction of rare earth metals from deep sea nodule using H₂SO₄ solution. *International Journal of Mineral Processing* 119:89–92. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.01.005>
 68. Guimarães AS, da Silva PS, Mansur MB (2014) Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. *Hydrometallurgy* 150:173–177. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.005>
 69. Rodrigues IR, Deferm C, Binnemans K, Riaño S (2022) Separation of cobalt and nickel via solvent extraction with Cyanex-272: Batch experiments and comparison of mixer-settlers and an agitated column as contactors for continuous counter-current extraction. *Separation and Purification Technology* 296:121326–121336. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121326>

70. Li G, Zhou Q, Zhu Z, Luo J, Rao M, Peng Z, Jiang T (2018) Selective leaching of nickel and cobalt from limonitic laterite using phosphoric acid: An alternative for value-added processing of laterite. *Journal of Cleaner Production* 189:620–626. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.083>
71. Pokrovski GS, Schott J, Farges F, Hazemann J-L (2003) Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:3559–3573. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00160-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00160-1)
72. Decarreau A, Bonnin D, Badaut-Trauth D, Couty R, Kaiser P (1987) Synthesis and crystallogenesi s of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. *Clay Minerals* 22:207–223. <https://doi.org/10.1180/claymin.1987.022.2.09>
73. Biswas RK, Singha HP (2006) Purified Cyanex 272: Its interfacial adsorption and extraction characteristics towards iron(III). *Hydrometallurgy* 82:63–74. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.002>
74. Cubova K, Semelova M, Neme c M, Benes V (2021) Liquid-Liquid Extraction of Ferric Ions into the Ionic Liquids. *Minerals* 12:11. <https://doi.org/10.3390/min12010011>
75. Sarkar A, Datta P, Sarkar M (1996) Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicylaldoxime. *Talanta* 43:1857–1862. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01953-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01953-4)
76. Devi NB, Nathsar ma KC, Chakravorty V (1997) Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 45:169–179. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00076-X)
77. Tait BK (1993) Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 32:365–372. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(93\)90047-H](https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90047-H)
78. Parhi PK, Panigrahi S, Sarangi K, Nathsar ma KC (2008) Separation of cobalt and nickel from ammoniacal sulphate solution using Cyanex 272. *Separation and Purification Technology* 59:310–317. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.026>
79. Kidani K, Hirayama N, Imura H (2008) Extraction Behavior of Divalent Metal Cations in Ionic Liquid Chelate Extraction Systems Using 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imides and Thenoyltrifluoroacetone. *Analytical Sciences* 24:1251–1254. <https://doi.org/10.2116/analsci.24.1251>
80. Kumari A, Sinha MK, Sahu SK, Pandey BD (2016) Solvent Extraction and Separation of Trivalent Lanthanides Using Cyphos IL 104, a Novel Phosphonium Ionic Liquid as Extractant. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 34:469–484. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1207459>
81. Atanassova M, Dukov IL (2004) Synergistic solvent extraction and separation of trivalent lanthanide metals with mixtures of 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one and aliquat 336. *Separation and Purification Technology* 40:171–176. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.02.007>

82. Ni'am AC, Wang Y-F, Chen S-W, Chang G-M, You S-J (2020) Simultaneous recovery of rare earth elements from waste permanent magnets (WPMs) leach liquor by solvent extraction and hollow fiber supported liquid membrane. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 148:107831–107841. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107831>
83. Turanov AN, Karandashev VK, Yarkevich AN (2018) Extraction of Rare-Earth Elements from Hydrochloric Acid by Carbamoyl Methyl Phosphine Oxides in the Presence of Ionic Liquids. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 63:406–413. <https://doi.org/10.1134/S0036023618030221>
84. Turanov AN, Karandashev VK, Sukhinina NS, Masalov VM, Emelchenko GA (2016) Adsorption of lanthanides and scandium ions by silica sol-gel material doped with novel bifunctional ionic liquid, trioctylmethylammonium 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-onate. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4:3788–3796. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.024>
85. Yang F, Baba Y, Kubota F, Kamiya N, Goto M (2012) Extraction and Separation of Rare Earth Metal Ions with DODGAA in Ionic liquids. *Solvent Extraction Research and Development, Japan* 19:69–76. <https://doi.org/10.15261/serdj.19.69>
86. Rout A, Binnemans K (2015) Influence of the ionic liquid cation on the solvent extraction of trivalent rare-earth ions by mixtures of Cyanex 923 and ionic liquids. *Dalton Transactions* 44:1379–1387. <https://doi.org/10.1039/C4DT02766C>
87. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University, Niigata 950-2181, Japan, Kano N, Pang M, Deng Y, Imaizumi H (2017) Adsorption of Rare Earth Elements (REEs) onto Activated Carbon Modified with Potassium Permanganate (KMnO₄). *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling* 6:51–61. <https://doi.org/10.6000/1929-5030.2017.06.02.1>
88. Ogata T, Narita H, Tanaka M (2015) Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid. *Hydrometallurgy* 152:178–182. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.005>
89. Marwani HM, Alsafrani AE (2013) New solid phase extractor based on ionic liquid functionalized silica gel surface for selective separation and determination of lanthanum. *Journal of Analytical Science and Technology* 4:1–10. <https://doi.org/10.1186/2093-3371-4-13>
90. Li W-K, Lin P, Dai S, Sun X, Shen Y (2018) Preparation of mesocellular siliceous foam supported lanthanides sensitive polymer for selective adsorption of lanthanides. *Dalton Transactions* 47:4840–4846. <https://doi.org/C7DT04255H>
91. Ryu S, Fonseka C, Naidu G, Loganathan P, Moon H, Kandasamy J, Vigneswaran S (2021) Recovery of rare earth elements (Lu, Y) by adsorption using functionalized SBA-15 and MIL-101 (Cr). *Chemosphere* 281:130869–130878. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130869>
92. Gładysz-Płaska (2019) Adsorption Properties of Sepiolite in Relation to Uranium and Lanthanide Ions. *Minerals* 9:686–702. <https://doi.org/10.3390/min9110686>

**Chapitre IV : Mise en forme de
l'adsorbant et étude de
l'adsorption des ions lanthanides**

Les silices MCM-41 imprégnées obtenues selon le protocole décrit au **chapitre II** se présentent sous la forme de fines particules dont le diamètre est de l'ordre du micromètre. Afin de travailler en mode dynamique avec une colonne à lit fixe et d'envisager une application du matériau dans le traitement de volumes plus importants d'effluents réels, la mise en forme de la silice imprégnée est nécessaire. Cela permet d'éviter le colmatage de la colonne ainsi qu'une perte de charge trop élevée du système.

Dans cette étude, des billes hybrides ont été préparées en dispersant la silice mésoporeuse imprégnée dans le biopolymère alginate. La silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6) a été choisie pour cette étude du fait de ses propriétés d'adsorption et de sa sélectivité entre Eu/La décrites précédemment dans le **chapitre III**.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de l'élaboration des billes. Dans un deuxième temps, l'étude en mode « batch » de l'adsorption des ions lanthanides par ces matériaux à base de MCM-C272(0,6)-LI(0,6) et d'alginate est présentée. Différents paramètres ont été testés afin d'optimiser le processus d'adsorption (le milieu de gélification des billes, la composition du milieu d'adsorption et son pH) et de désorption (la nature et concentration des éluants). Les résultats sont systématiquement comparés à ceux obtenus avec des billes contenant uniquement l'alginate. Enfin, un premier test de faisabilité pour évaluer la performance du matériau en mode dynamique est décrit et discuté.

4.1. Élaboration des billes d'alginate et hybrides alginate/silice

L'objectif de cette étude est l'élaboration d'un matériau résistant pour des tests en colonne, facile à produire en quantité importante et présentant de bonnes capacités d'adsorption ainsi que la meilleure sélectivité possible. Les billes dont la composition est décrite ci-dessous ont été préparées et testées :

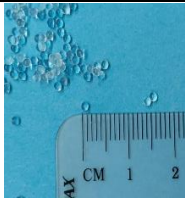
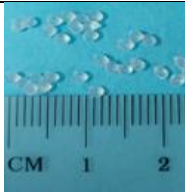



- Des billes composées uniquement d'alginate (ALG) 2% m/m gélifiées dans le chlorure de calcium (ALG_Ca) ou de baryum (ALG_Ba). En effet, dans certaines conditions expérimentales, les billes gélifiées avec le calcium peuvent présenter une diminution de taille due à l'échange d'ions entre la solution et la bille [1]. Or, l'ordre d'affinité de l'alginate pour les cations métalliques divalents est le suivant : $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} > Mn^{2+}$ [2, 3]. La gélification dans un milieu contenant du baryum constitue donc une alternative car ce cation présente une plus forte affinité pour les groupements carboxyliques de l'alginate et plus spécifiquement pour les groupements G responsables de la structure « boîte à œuf » [4]. Selon Huang *et al.* [5], les billes obtenues en présence de baryum sont plus stables et plus rondes que celles gélifiées dans le calcium.
- Des billes hybrides alginate (2% m/m)/silice non imprégnée dans un rapport alginate/silice 1:3 (m/m) gélifiées dans le chlorure de calcium. Cet échantillon, appelé ALG@MCM-B (1:3)_Ca, sera considéré comme un blanc et référencé par un « B ». Ces billes serviront de référence pour comparaison avec les billes contenant la silice imprégnée (ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca) dans les conditions optimisées au préalable.

- Des billes hybrides alginate (2% m/m)/silice imprégnées par C272 et LI dans un rapport alginate/silice 1:3 (m/m) gélifiées dans le chlorure de calcium (ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca) ou dans le chlorure de baryum (ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ba).

Dans une étude précédente menée au laboratoire, des billes d'alginate avec de la silice MCM imprégnée avec $0,46 \text{ mmol.g}^{-1}$ de Cyanex 272, appelées ALG@MCM-C272(0,46), ont été préparées avec différents rapports alginate/silice (1:1, 1:3 et 3:1) et utilisées pour l'adsorption de Eu(III). L'étude a montré des profils cinétiques d'adsorption très similaires pour les matériaux dans les rapports alginate/silice (1:1) et (3:1) mais différents pour le matériau le plus chargé en silice (1:3) avec une cinétique plus lente pour ce dernier (**Annexe C, Figure 5**). Ce comportement a été attribué à la quantité de silice et au fait que les sites d'adsorption de la silice sont moins accessibles dans la bille[6]. Pour compléter cette étude préliminaire et vérifier l'impact de l'ajout d'une quantité encore plus importante de silice, un test a été réalisé dans la présente thèse en augmentant la proportion de silice pour obtenir des billes avec un rapport alginate/silice (1:4). Les billes obtenues sont irrégulières, difformes, la buse de sortie de la solution est constamment bouchée et la perte de silice a également été observée dans le bain de gélification. Considérant ces observations et les résultats de l'étude précédente, le rapport alginate/silice (1:3) a été conservé pour les études réalisées dans ces travaux.

L'ensemble des billes de biopolymère synthétisées est listé dans le **Tableau 4.1**. Les billes obtenues ne présentent pas toutes le même aspect. Elles contiennent entre 84 et 96% d'humidité et se présentent sous la forme de sphères régulières uniformes avec un diamètre d'environ $2,0 \pm 0,5 \text{ mm}$. Les billes d'ALG_Ca ou ALG_Ba sont semi-transparentes alors que les billes dans lesquelles a été immobilisée la silice, imprégnée ou non, sont opaques et blanches. La préparation de tous ces matériaux est aisée.

Tableau 4.25. Billes élaborées dans ce travail : nom, image, caractéristiques et remarque sur la mise en forme.

Billes	Photo	Forme	% humidité
ALG_Ca		Sphérique régulière	96
ALG_Ba		Sphérique régulière	95
ALG@MCM-B (1:3)		Sphérique régulière	85
ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca		Sphérique régulière	84
ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ba		Sphérique régulière	85

4.2. Étude de l'adsorption et de la désorption des ions lanthanides par les billes à base d'alginate en mode « batch »

L'adsorption des ions lanthanides sur les billes hybrides alginate/silice imprégnée a été réalisée en faisant varier les paramètres suivants : le milieu de gélification des billes (CaCl_2 ou BaCl_2), la composition du milieu d'adsorption (NaNO_3 à 0,1 M ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 1 M) et le pH initial (1,6; 2; 3 ou 4) de la solution contenant les ions lanthanides. Cette étude a été effectuée pour évaluer la stabilité et la sélectivité des billes dans ces milieux. Des tests d'adsorption avec la silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6) sans alginate et avec les billes d'alginate sans silice (ALG) ont été effectués dans les mêmes conditions à des fins de comparaison. Toutes les études présentées dans ce chapitre ont été réalisées à partir de mélanges équimolaires des trois lanthanides : La(III), Eu(III) et Lu(III). Les quantités en ions lanthanides extraits ont été rapportées au poids sec des solides pour s'affranchir de la variabilité des teneurs en eau. Pour des raisons de

simplification, la notation « *ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6)* » sera remplacée par la notation « *ALG@MCM* » dans les figures.

4.2.1 Influence du milieu de gélification des billes et du milieu d'adsorption des ions

La gélification de l'alginate est induite par la présence d'ions divalents comme évoquée dans le **chapitre I**. Le cation divalent le plus couramment étudié pour la gélification de l'alginate est le Ca^{2+} [7]. Cependant, cette gélification peut également avoir lieu avec d'autres cations divalents ou multivalents tels que Ba^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} [8–10]. Parmi ces ions, une plus grande affinité des ions Ba^{2+} pour l'alginate a été démontrée [11]. Cette capacité des ions Ba^{2+} à se lier aux blocs M et G de l'alginate a un effet significatif sur la stabilité du gel. Les gels d'alginate formés avec le Ba^{2+} sont plus stables mécaniquement que les gels d'alginate obtenus avec le Ca^{2+} [12]. Deux milieux de gélification (CaCl_2 et BaCl_2) des billes à base d'alginate ont ainsi été testés pour évaluer l'effet du milieu de gélification sur l'adsorption des ions lanthanides par les billes.

Les capacités d'adsorption des billes d'alginate seul (ALG_Ca et ALG_Ba) et des matériaux hybrides (ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca et ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ba) ont été étudiées avec un mélange équimolaire en ions La(III), Eu(III) et Lu(III) à $\text{pH}_{\text{ini}}=4$ en milieu 0,1 M de NaNO_3 et en milieu 1 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. La présence de ces cations mime certaines conditions rencontrées dans des solutions réelles, telles que l'eau de mer ou des eaux souterraines. L'alginate a une forte affinité pour le sodium, ces ions peuvent donc concurrencer les ions calcium de la structure de l'alginate [13]. Par conséquent, la présence de ce cation monovalent en solution implique un échange d'ions avec Ca(II) et contribue à déstabiliser la structure des billes. La présence d'un milieu riche en calcium permet de limiter ces échanges et de s'assurer de la tenue mécanique et chimique du matériau. Pour évaluer l'effet de la présence d'alginate, cette étude est également effectuée sur la silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Les capacités d'adsorption obtenues sont présentées dans la **Figure 4.1**.

Les billes ALG montrent des capacités d'adsorption très proches pour les trois lanthanides La(III), Eu(III) et Lu(III), quel que soit le cation utilisé pour leur gélification et le milieu d'adsorption. Cette adsorption non sélective sur les sites carboxyliques de l'alginate est un inconvénient notable pour un procédé qui cherche à conserver la sélectivité Eu/La obtenue avec les silices imprégnées par C272 et LI.

Pour le milieu NaNO_3 0,1 M, les capacités d'adsorption de La, Eu et Lu varient entre 32,5 et 35,7 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour ALG_Ca et entre 24,7 et 27,0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour ALG_Ba. En milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M, les capacités d'adsorption de La, Eu et Lu sont beaucoup plus faibles et varient entre 4,1 et 4,9 et entre 2,5 et 3,2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement pour ALG_Ca et ALG_Ba. La gélification en présence de baryum entraîne une diminution d'environ 24% des capacités d'adsorption des trois ions en comparaison avec la gélification en présence de calcium dans le milieu NaNO_3 0,1 M et jusqu'à 38% de diminution dans le milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M. L'affinité plus importante des groupements carboxyliques de l'alginate pour le baryum est confirmée et limite les échanges ioniques entre celui-ci et les ions Ln(III). La capacité d'adsorption des lanthanides avec l'alginate gélifié avec le Ba est ainsi réduite [3].

Pour les deux matériaux hybrides (ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca et ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ba) les capacités d'adsorption des billes gélifiées avec le baryum présentent le même profil que celles gélifiées avec du calcium. La silice imprégnée qui correspond à 75% de la masse de la bille, participe majoritairement au procédé d'adsorption et compense la différence de capacité observée précédemment entre les billes sans silice ALG_Ca et ALG_Ba. La présence de silice imprégnée entraîne une diminution importante de l'adsorption des trois ions lanthanides en milieu NaNO_3 0,1 M et une augmentation de l'adsorption de Eu(III) et Lu(III) en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M. Comme discuté dans le **chapitre III**, la silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6) présente une sélectivité entre les ions des lanthanides intéressante à un $\text{pH}_{\text{eq}}=2,7$. En effet, les ions Eu(III) et Lu(III) sont extraits respectivement à 85% et 100% alors que La(III) à seulement 3,5%.

La **Figure 4.1** montre le faible impact du milieu d'adsorption (NaNO_3 0,1 M ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1M) sur l'adsorption de la silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6). 5% du La(III), 71% de Eu(III) et 100% du Lu(III) sont extraits et la sélectivité entre les ions des lanthanides est préservée dans ces milieux avec une capacité d'adsorption de $0,6 \text{ mg.g}^{-1}$ pour La(III), 9 mg.g^{-1} pour Eu(III) et 13 mg.g^{-1} pour Lu(III). Cette faible dépendance au milieu d'étude sur l'adsorption peut s'expliquer par le fait que ce phénomène d'adsorption n'est dû qu'à la présence du Cyanex 272 et du LI imprégnés dans la silice. Guimarães *et al.* [14] ont étudié l'extraction liquide-liquide du calcium avec le Cyanex 272 et n'ont observé aucune extraction de cet élément, quel que soit le pH de la solution aqueuse.

En dispersant la silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6) dans l'alginate, la capacité est réduite quel que soit le milieu (NaNO_3 0,1 M et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M). Par contre, la sélectivité entre les ions des lanthanides est perdue en milieu NaNO_3 0,1 M. Cette perte de sélectivité peut s'expliquer par la présence des groupes carboxyliques de l'alginate qui ne sont pas sélectifs et jouent un rôle dans le mécanisme d'échange d'ions lors de l'adsorption des ions lanthanides [15]. Cette sélectivité est toutefois en partie conservée en présence de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M. Comme montré précédemment par Mohammedi *et al.* [6], la présence d'une concentration élevée de Ca(II) en solution (1 mol.L^{-1}) inhibe fortement l'extraction de Ln(III) par les matériaux à base d'alginate ce qui permet de conserver une meilleure sélectivité entre les ions des lanthanides due à la silice.

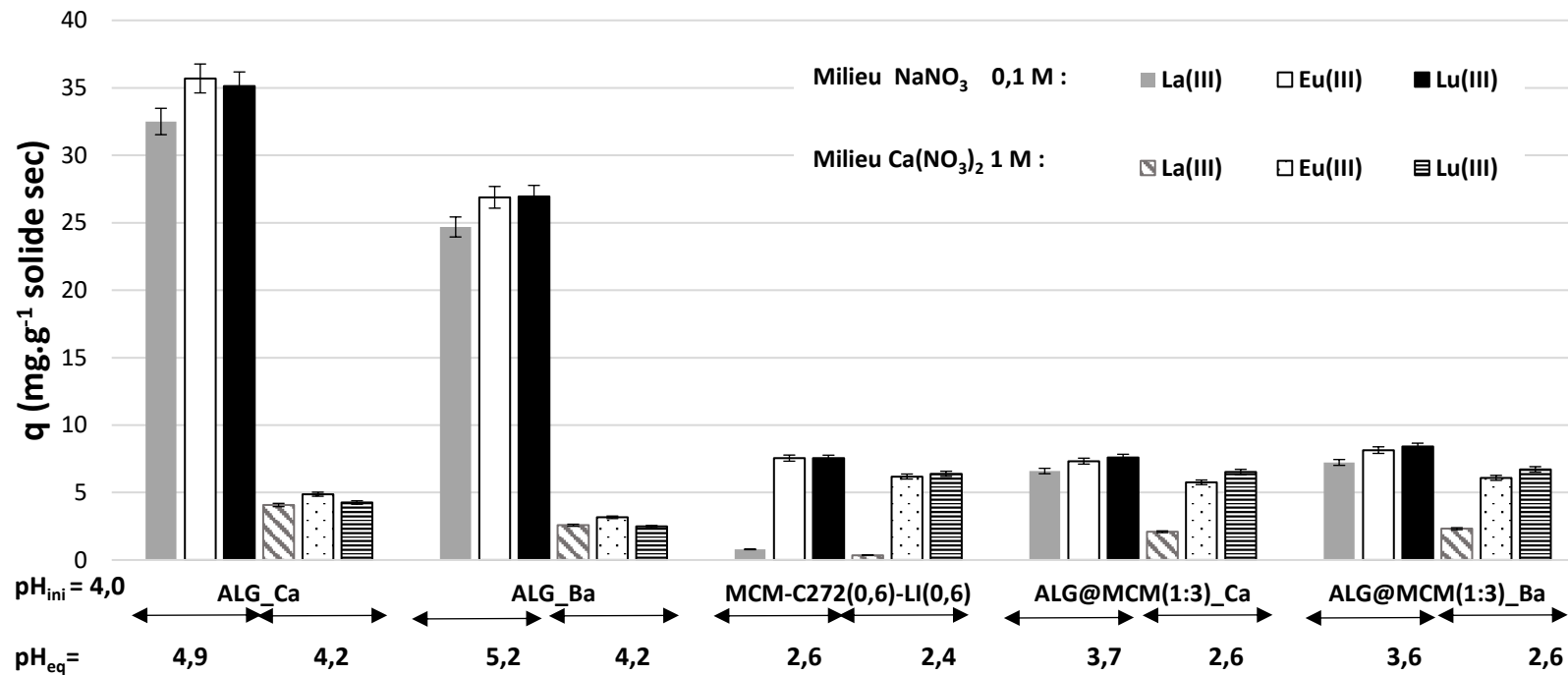
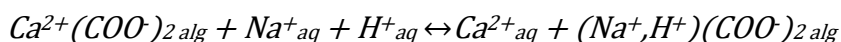
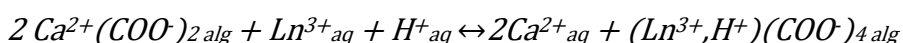


Figure 4.52. Capacités d'adsorption d'un mélange équimolaire La(III), Eu(III) et Lu(III) par les différentes billes d'alginate avec ou sans silice imprégnée et comparaison avec MCM-C272(0,6)-LI(0,6). Conditions expérimentales : $[\text{Ln(III)}]_{0\text{ total}}=3\text{ mM}$, $T=298\text{ K}$, temps de contact : 3 h, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}}=50\text{ mL.g}^{-1}$.

La valeur du pH varie au cours du processus d'adsorption. L'extraction des ions lanthanides par la silice imprégnée entraîne une diminution du pH_{ini}. Cette diminution du pH confirme l'interaction entre l'ion lanthanide et l'extractant C272 qui induit la libération d'ions H⁺ dans la solution aqueuse, phénomène déjà discuté dans le **chapitre III**. Par contre, cette diminution du pH est moins importante avec les matériaux hybrides d'alginate et silice imprégnée qu'avec la silice imprégnée seule. Par ailleurs, pour les billes sans silice le pH augmente légèrement en milieu NaNO₃ ou reste stable en milieu Ca(NO₃)₂. Les groupements carboxyliques de l'alginate gélifié sont liés au calcium ou baryum en fonction du type de bille étudié. Pour les billes sans silice (ALG_Ca et ALG_Ba), l'augmentation du pH au cours de l'adsorption peut être expliquée par des réactions d'échange entre les cations H⁺ de la solution et ces groupements carboxyliques. Dans les matériaux hybrides ce phénomène peut contrebalancer les échanges de H⁺ de l'extractant C272 présent dans la silice imprégnée qui entraînent la réduction du pH, mais de façon moins significative que pour la silice seule. Les **Équations 4.1** et **4.2** ainsi que la **Figure 4.2** schématisent la structure de la bille d'alginate contenant de la silice imprégnée et les échanges ioniques qui peuvent avoir lieu.



Équation 4.22



Équation 4.23

Contrairement à la silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6), l'adsorption des ions lanthanides par les billes contenant de l'alginate est fortement impactée par la présence du calcium en solution, indépendamment du cation de gélification. Pour les billes d'alginate seul, en milieu Ca(NO₃)₂ 1 M, les capacités d'adsorption sont réduites à plus de 86% pour les trois ions en comparaison avec le milieu NaNO₃ 0,1 M. Ces capacités pour les trois ions sont autour de 7 mg par gramme de billes sèches pour ALG_Ca et ALG_Ba alors que les valeurs obtenues en milieu NaNO₃ 0,1 M montrent des valeurs d'adsorption beaucoup plus importantes (entre 24,7 et 35,7 mg.g⁻¹). Ces observations montrent que la présence d'une quantité importante d'ions Ca²⁺ dans le milieu d'extraction diminue la quantité adsorbée d'ions lanthanides. Cette diminution est due à la compétition entre les ions Ca(II) et les Ln(III) par les groupements carboxyle de l'alginate.

L'impact du milieu sur les billes ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3) gélifiées dans Ca et Ba est moins important pour Eu(III) et Lu(III) par rapport à La(III). Une réduction de moins de 20% de la capacité d'adsorption de Eu(III) et Lu(III) dans le milieu Ca(NO₃)₂ 1 M en comparaison au milieu NaNO₃ 0,1 M est observé (par exemple pour ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6)_Ca: réduction de 7,3 à 5,7 mg.g⁻¹ pour Eu(III)). Pour La(III), la capacité d'adsorption de 6,6 mg.g⁻¹ obtenue (en milieu NaNO₃ 0,1M) est réduite à 2,1 m.g⁻¹ en milieu Ca(NO₃)₂ 1M. Eu(III) et Lu(III) sont adsorbés respectivement à 5,8 et 6,5 mg.g⁻¹ par ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca et à 6,1 et 6,7 mg.g⁻¹ par ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ba en milieu Ca(NO₃)₂ 1 M. Mohammedi *et al.* [6] dans son étude de pH a montré que pour le matériaux hybride ALG@MCM-C272(0,46) en milieu Ca(NO₃)₂ 1 M l'adsorption du lanthane est bien inférieure à celle de Eu(III) et du Lu(III) à pH_{eq} < 3 avec un comportement intermédiaire du pH entre la MCM-CI272(0,46) et l'alginate (**Annexe C, Figure 6**).

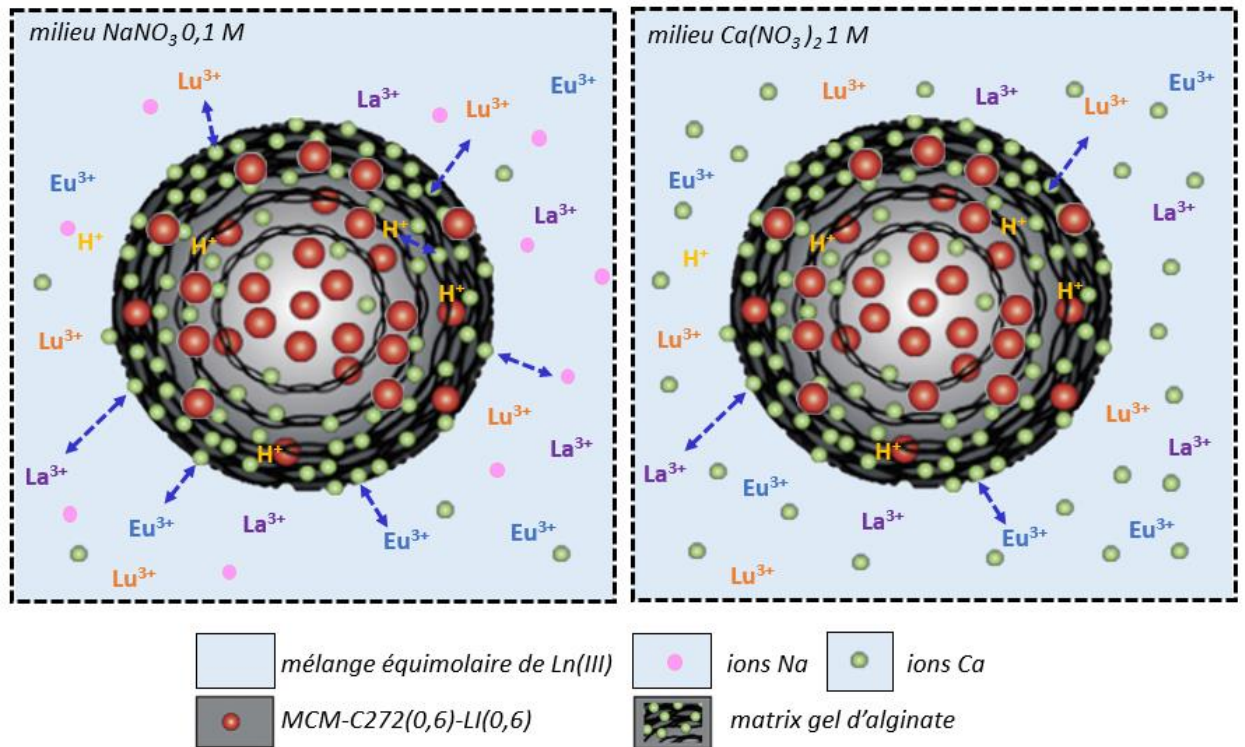


Figure 4.53. Schéma représentant les échanges ioniques possibles entre les acides carboxyliques de l'alginate et les ions présents en solution.

Dans les matériaux hybrides l'adsorption des ions lanthanides par les groupements fonctionnels de l'alginate est réduite en présence d'une concentration élevée de Ca(II) en solution (1 M), mais la sélectivité entre les ions des lanthanides de la silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6) avec une plus faible adsorption du La(III) est retrouvée dans ces matériaux. Les billes gélifiées avec Ba et Ca présentant des propriétés similaires dans ce milieu riche en calcium. De plus, aucune différence dans la tenue des billes n'a été observée tout au long des essais. L'utilisation des billes gélifiées dans BaCl_2 ne présente alors que peu d'intérêt vu son coût et sa toxicité [16–18] plus importants que ceux de CaCl_2 . Le matériau choisi pour la suite des études sont les billes ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_{Ca}. Les études suivantes seront réalisées en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M pour conserver une sélectivité entre les ions des lanthanides ainsi qu'une bonne tenue des billes.

4.2.2 Influence du pH_{ini} sur l'adsorption des ions

Le pH est considéré comme un des paramètres les plus importants du processus d'adsorption car il peut affecter non seulement la charge de la surface de l'alginate, mais également les propriétés d'adsorption des ions lanthanides par la silice imprégnée, comme déjà abordés dans le **chapitre III**. L'influence du pH_{ini} de la solution aqueuse sur les capacités d'adsorption des ions lanthanides dans un mélange équimolaire par les billes ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_{Ca} dans un milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 1 M est illustré dans la **Figure 4.3**. Cette étude a été réalisée pour vérifier si une diminution du pH initial d'adsorption pourrait favoriser la séparation de La(III) des autres ions, comme observé dans le **chapitre III** pour les études avec la silice imprégnée MCM-CI272(0,46) non dispersée dans l'alginate.

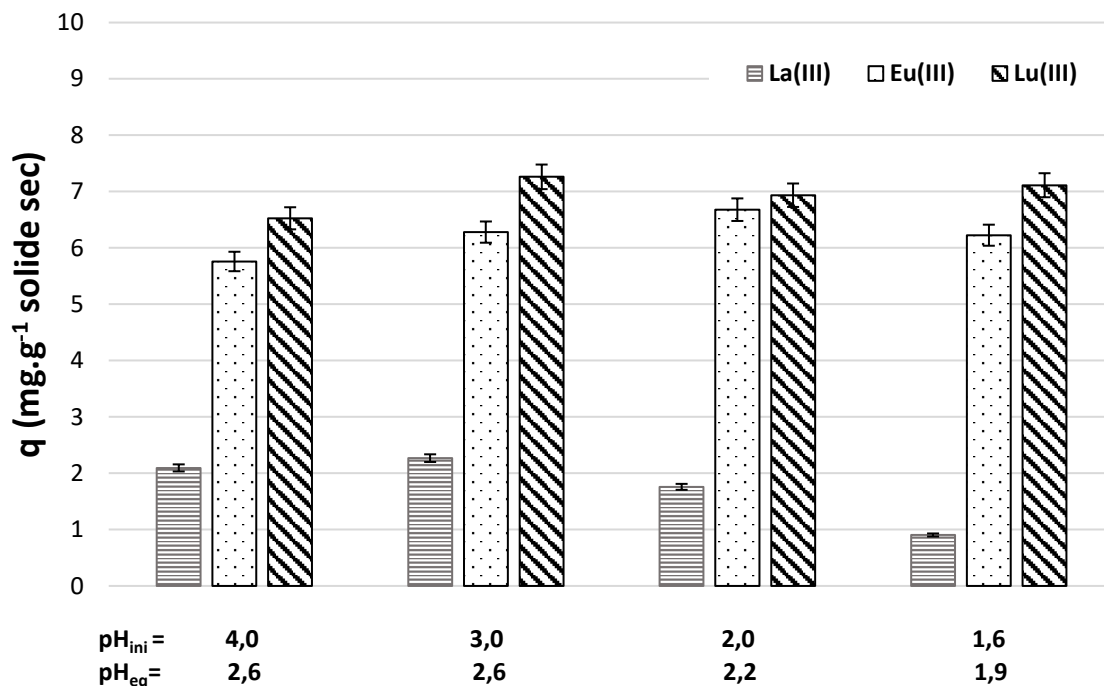


Figure 4.54. Capacités d'adsorption d'un mélange équimolaire La(III), Eu(III) et Lu(III) par ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_{Ca} en fonction du pH initial. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_0\ total=3\ mM$, $T=298\ K$, temps de contact : 24 h, milieu : $Ca(NO_3)_2\ 1\ M$, $V_{solution}/m_{solide\ sec}=50\ mL.g^{-1}$.

L'adsorption de Eu(III) et Lu(III) par ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_{Ca} est peu influencée par la variation du pH_{ini} de la solution. Cependant, l'adsorption de La(III), qui est l'ion faiblement adsorbé par ces billes, est plus impactée par la diminution du pH_{ini} où une réduction de 60% de la capacité d'adsorption a été montrée entre le $pH_{ini}=3$ et le $pH_{ini}=1,6$. À $pH_{ini}=1,6$, seulement $0,9\ mg.g^{-1}$ de La(III) sont adsorbés alors que $6,2\ mg.g^{-1}$ de Eu(III) et $7,1\ mg.g^{-1}$ de Lu(III) sont adsorbés dans le même essai, ce qui permet d'augmenter la sélectivité Eu(III) et Lu(III) vis-à-vis de La(III).

La réduction de la capacité d'adsorption de La(III) à faible pH_{ini} est en lien avec la sélectivité de la silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6) qui, comme montré dans le **chapitre III**, n'adsorbe pas cet ion à une valeur de pH inférieure à 2,9 en milieu $NaNO_3\ 0,1M$. Cela est confirmé par le résultat de l'expérience présentée dans la **Figure 4.4** réalisée avec des billes hybrides d'alginate préparées avec de la silice non imprégnée (ALG@MCM-B (1:3)) dans le même rapport alginate/silice que celui du matériau ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3) et à pH_{ini} proche de 1,6, condition où la sélectivité entre La(III) d'une part et Eu(III)/Lu(III) d'autre part est la meilleure (**Figure 4.3**).

La capacité d'adsorption des trois ions par les billes ALG@MCM-B (1:3) à $pH_{ini}=1,5$ est très faible : $0,7\ mg.g^{-1}$ pour La(III) et Eu(III) et $0,4\ mg.g^{-1}$ pour Lu(III). Ces faibles valeurs d'adsorption sont attendues vue l'absence de sites actifs pour l'adsorption des lanthanides de la silice non imprégnée, décrit dans le **chapitre III**. L'alginate a également une faible adsorption à bas pH_{ini} . Mohammedi *et al.* [6] dans son étude de pH a montré que ALG_Ca en milieu $Ca(NO_3)_2\ 1\ M$ adsorbe moins de 10% des lanthanides d'une solution de concentration $0,3\ mmol.L^{-1}$ à $pH < 2,5$.

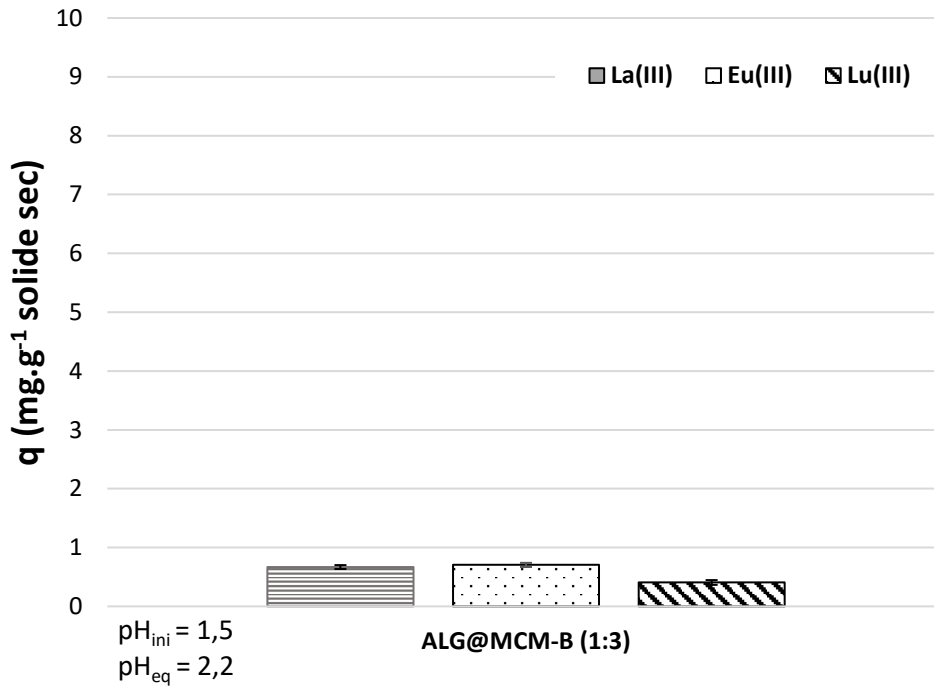


Figure 4.55. Capacités d'adsorption d'un mélange équimolaire La(III), Eu(III) et Lu(III) par ALG@MCM-B (1:3)_Ca. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_{0\ total}=3\ mM$, $T=298K$, temps de contact : 24 h, $pH_{ini}=1,5$, milieu : $Ca(NO_3)_2\ 1\ M$, $V_{solution}/m_{solide\ sec}=50\ mL.g^{-1}$.

4.2.3 Recherche d'un éluant pour la désorption des ions lanthanides

La régénération des adsorbants est importante d'un point de vue économique non seulement pour sa réutilisation, mais aussi pour la récupération des ions lanthanides adsorbés. Pour l'étude de désorption, une première étape d'adsorption d'un mélange équimolaire d'ions lanthanides avec les billes ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca a été réalisée à $pH_{ini}=2$ dans les mêmes conditions que les tests précédents. Huit conditions d'éluant ont été évaluées. Un test d'adsorption est réalisé avant contact avec chaque éluant. La moyenne des pourcentages d'adsorption de ces huit échantillons est présentée dans la **Figure 4.5**.

Les ions Lu(III) et Eu(III) sont adsorbés respectivement à 100% et 96% alors que l'ion La(III) n'est retenu qu'à 28% (**Figure 4.5**). La forte affinité des billes pour les ions Eu(III) et Lu(III) a été observée avec les capacités d'adsorption respectivement de 6,7 et 6,9 $mg.g^{-1}$.

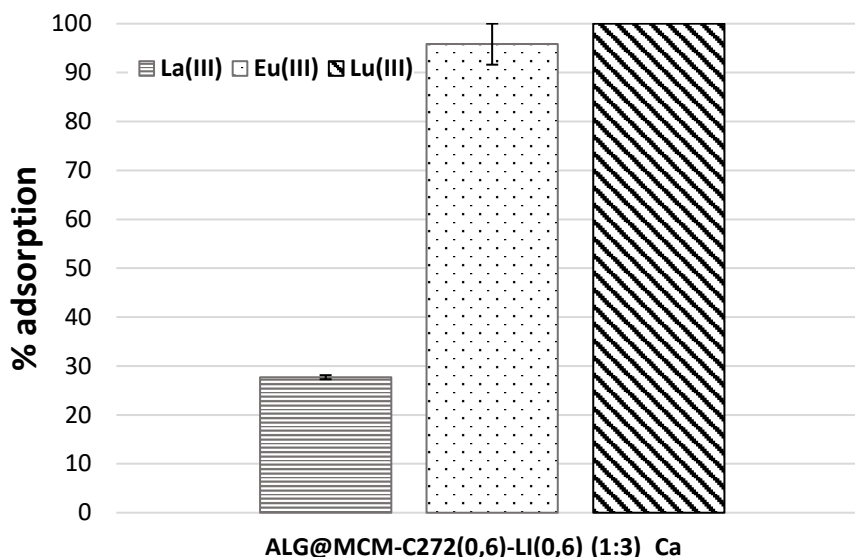


Figure 4.56. Moyenne des pourcentage d'adsorption de La(III), Eu(III) et Lu(III) dans un mélange équimolaire par des billes hybrides d'alginate-silice ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_0\text{ total}=3\text{ mM}$, $T=298\text{ K}$, temps de contact : 24 h, $pH_{ini}=2$, milieu : $Ca(NO_3)_2\ 1\text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide\ sec}=50\text{ mL.g}^{-1}$.

La désorption des ions lanthanides est fréquemment réalisée avec une solution acide [19] ou un agent complexant [20]. Dans cette étude, la désorption des ions lanthanides a été réalisée avec différents éluants : l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide hydroxyéthyléthylènediaminetriacétique (HEDTA) (agent complexant) à différentes concentrations pour déterminer l'éluant le mieux adapté non seulement en terme de pourcentage de désorption mais aussi vis-à-vis de l'état du matériau après cette étape. Le choix de l'agent HEDTA pour la désorption des ions lanthanides est basé sur la littérature qui mentionne l'affinité entre les ions lanthanides et cet agent complexant [21]. Comme démontré dans des études précédentes du laboratoire [22, 23], l'ajout de calcium dans l'éluant de désorption est nécessaire afin de maintenir leur forme aux billes d'alginate. En effet des échanges d'ions ont lieu au sein des billes, notamment avec l'ion H^+ quand les solutions acides sont utilisées comme éluant. Ainsi, 0,1 ou 1 M de $Ca(NO_3)_2$ ont été ajoutés aux éluants lors des expériences de désorption.

Les pourcentages de désorption des lanthanides sont présentés dans la **Figure 4.6**. Ces données peuvent être comparées directement puisque la concentration initiale en Ln(III) et la quantité adsorbée lors de la première adsorption sont similaires.

Les études de désorption en milieu $Ca(NO_3)_2\ 0,1\text{ M}$ montrent globalement une faible élution des ions lanthanides pour tous les éluants testés. Une augmentation de la concentration d'acide nitrique entraîne toutefois une quantité plus importante d'ions désorbés. Par exemple, Eu(III) n'est pas désorbé avec $HNO_3\ 0,01\text{ M}$ alors qu'une désorption de 23% est observée avec $HNO_3\ 0,1\text{ M}$ en cohérence avec l'effet du pH sur l'adsorption de Eu(III) : à $pH_{eq}=2$, la solution de Eu(III) $0,33\text{ mmol.L}^{-1}$ est adsorbée à 90% tandis qu'à $pH_{eq}=1$, il n'y a pas d'adsorption pour Eu(III). 42% de La(III) et 2% de Lu(III) sont également désorbés dans ce milieu $HNO_3\ 0,1\text{ M}$. Ces résultats indiquent qu'à pH 2, il est envisageable de désorber sélectivement La(III) et qu'ensuite

l'augmentation de la concentration en acide pourra favoriser la désorption des ions Eu(III) et Lu(III). En revanche, l'augmentation de la concentration de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de 0,1 à 1 M avec HNO_3 0,01 M ne favorise pas la désorption d'aucun des trois ions Ln(III). L'éluion des ions reste faible pour La(III) (au tour de 20%) et inexistante pour Eu(III) et Lu(III). Par contre une augmentation de la concentration en HNO_3 en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M favorise la désorption de ces ions. Les pourcentages de désorption de La(III), Eu(III) et Lu(III) augmentent pour atteindre respectivement 60%, 87% et 91% avec HNO_3 1 M et 64%, 89% et 92% avec HNO_3 2,5 M. L'efficacité de HNO_3 comme désorbant pour les ions lanthanides avait déjà été rapportée dans la littérature [24, 25]. De plus, la présence de calcium à 1 M dans ces concentrations plus élevées en acide garantit le maintien de la forme des billes sans perte de silice.

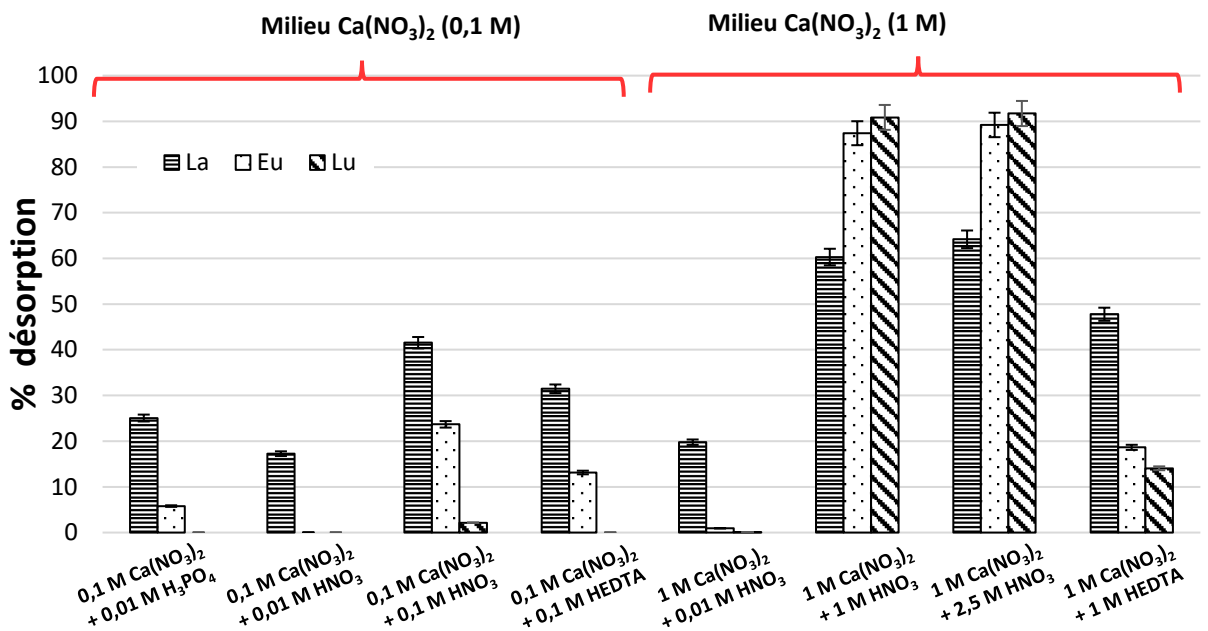


Figure 4.57. Pourcentage de désorption de La(III), Eu(III) et Lu(III) dans un mélange équimolaire par des billes hybrides d'alginate-silice ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_{Ca} par différents éluants. Conditions expérimentales : La(III)adsorbé=0,2 mM, Eu(III)adsorbé=0,9 mM, Lu(III)adsorbé=0,8 mM, T=298 K, temps de contact : 24 h, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide}} \text{ sec} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$.

L'agent complexant HEDTA est moins performant que l'acide nitrique, avec des pourcentages de désorption respectivement de 31%, 13% et 0% pour La(III), Eu(III) et Lu(III) pour HEDTA 0,1 M en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M avec une légère augmentation observée pour HEDTA 1 M en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M (48% pour La(III), 19% pour Eu(III) et 14% pour Lu(III)). Ces observations peuvent être expliquées par l'affinité entre HEDTA et les ions Ca^{2+} , déjà mentionnées dans la littérature[26], et qui peut provoquer une compétition entre les ions Ca^{2+} et les ions des lanthanides. Cette compétition limite la désorption des lanthanides par HEDTA.

La(III) est désorbé par les différents éluants, cela peut être lié à la plus faible affinité de cet ion par le matériau. Ces résultats sont à prendre avec précautions car dans les conditions expérimentales de cette étude, La(III) est moins adsorbé (28%, **Figure 4.5**). Une première étape de séparation sélective de La(III) est possible avec HNO_3 0,01 M en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M, mais la quantité d'éluant nécessaire doit être déterminée ainsi que le facteur de concentration lors de la désorption, car même s'il est désorbé seule, moins de 20% de La(III) est libéré. Une

amélioration de cette performance peut être espérée en mode dynamique pendant lequel un renouvellement de l'éluant en continu et donc du pH a lieu dans la colonne.

HNO_3 1 M en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M est l'éluant le plus adapté pour régénérer le matériau hybride ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca. La bille garde sa forme et peut être réutilisée sans perte de silice. Cet éluant s'avère plus économique car il utilise moins d'acide avec des pourcentages de désorption proches de ceux de l'acide 2,5 M.

4.3. Utilisation des billes hybrides alginate/silice pour l'adsorption des ions lanthanides en mode dynamique : premier test de faisabilité

Les résultats obtenus en mode « batch » ont permis de cibler les conditions expérimentales pour la réalisation d'un test en mode dynamique. Une colonne (8,3 cm de hauteur de lit et 2,6 cm de diamètre interne) est remplie de billes ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca (2,6 g d'adsorbant sec) et alimentée en flux continu ascendant à $0,47 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ par une solution 1 mM d'un mélange équimolaire de Lu(III), Eu(III), et La(III) préparée dans un milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M. La quantité d'adsorbant et le débit ont été déterminés précédemment dans l'étude réalisée par Mohammedi *et al.*[6]. De plus, cette précédente étude avait été réalisée avec des solutions mono- ou tri-élémentaires en lanthanides à $\text{pH}_{\text{ini}}=6$. Dans le présent travail une étude multi-élémentaire à $\text{pH}_{\text{ini}}=3,0$ a été menée avec l'objectif d'améliorer la sélectivité entre La(III) d'une part et Eu(III)/Lu(III) d'autre part en jouant sur ce pH_{ini} , comme observé lors des tests en « batch » (**Figure 4.3**).

La **Figure 4.7** présente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une coupe de la bille hybride ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca utilisée pour les essais en continu. La bille a été lyophilisée avant d'être observée au microscope. Après la lyophilisation (**Figure 4.7**), la bille perd en partie sa forme sphérique avec l'apparition d'irrégularités de surface probablement dues au séchage. La lyophilisation contribue à diminuer l'effet des forces capillaires pendant l'étape de séchage, mais pas suffisamment pour maintenir la forme sphérique des billes d'origine. L'incorporation de la silice MCM-C272(0,6)-LI(0,6) conduit à une sphère compacte dans laquelle les particules micrométriques de la silice remplissent les feuillettes de l'alginate (ces feuillettes sont observables dans l'**Annexe C**, **Figure 7** de la microscopie de la bille d'alginate sans silice). Le rapport alginate/silice maximal de (1:3) est optimal pour augmenter la rigidité et la résistance mécanique de la bille sans perte de silice. Ces propriétés sont favorables pour l'utilisation de ce matériau en colonne.



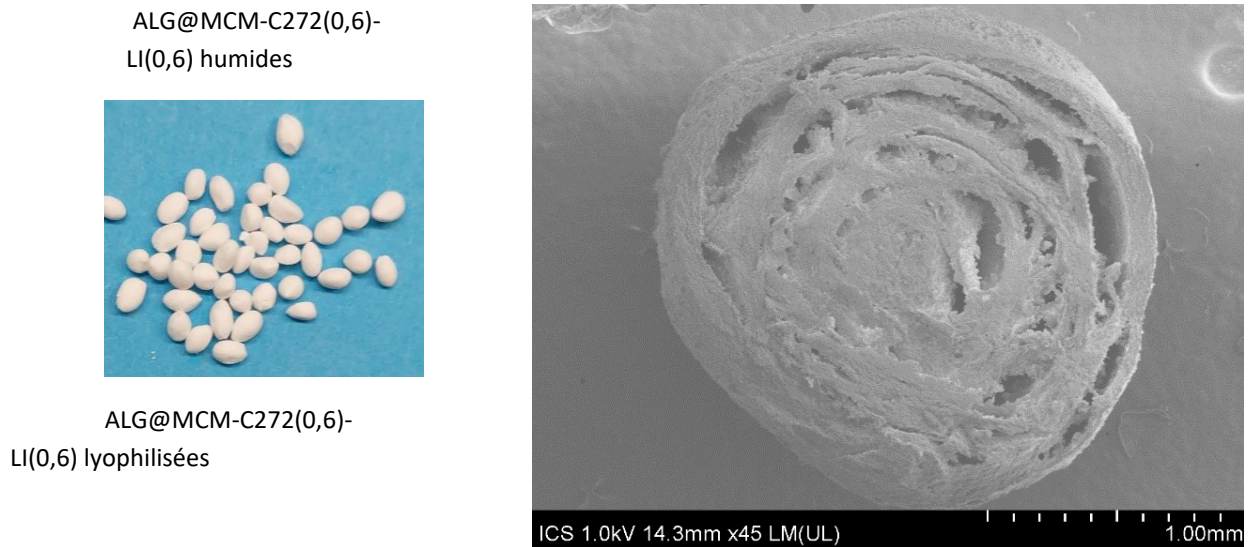


Figure 4.58. Photographie des billes humides et lyophilisées à gauche et image MEB d'une coupe transversale d'ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3) lyophilisée à droite.

Les courbes de percée obtenues avec les billes ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_{Ca} illustrant le rapport de concentration (C/C_0) en fonction du temps (t) sont présentées dans la **Figure 4.8**. La variation du pH a également été suivie. Les différents paramètres extraits de ces courbes de percée sont présentés dans le **Tableau 4.2**.

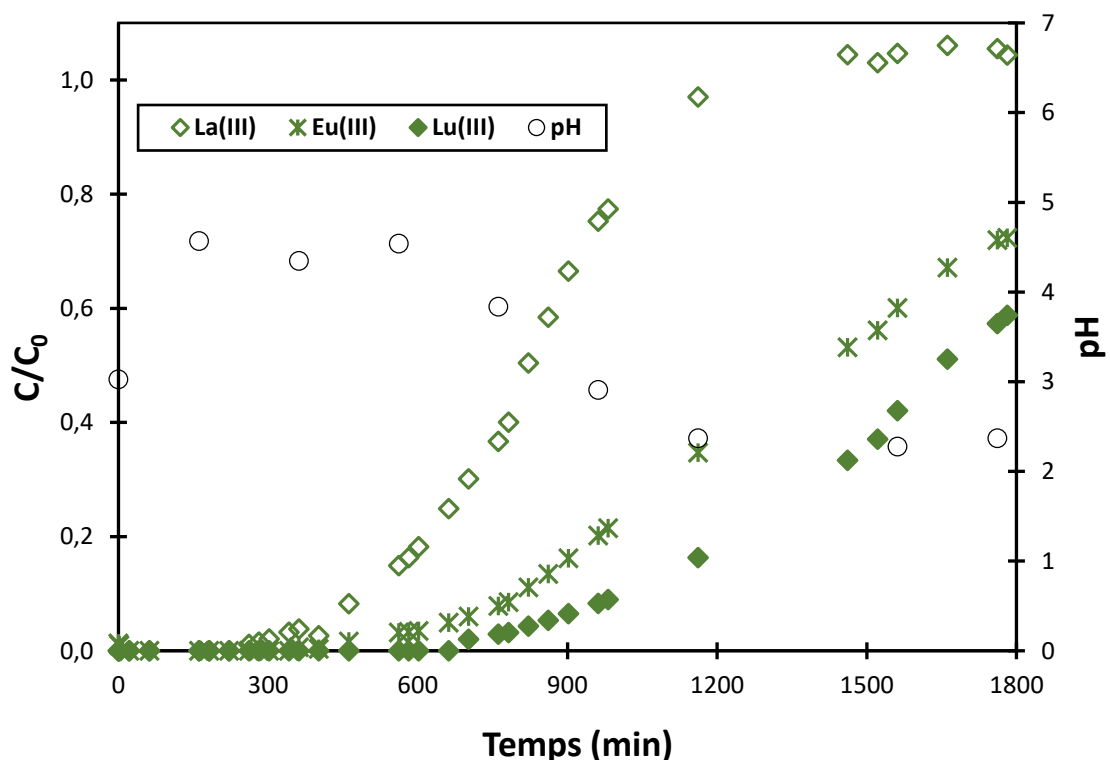


Figure 4.59. Courbes de percée de l'adsorption d'un mélange équimolaire La(III), Eu(III) et Lu(III) par ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_{Ca}. Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_{0\ total}=1$ mM, $T=298$ K, $H_{colonne}=8,3$ cm, $d_{interne}=2,6$ cm, $Q=0,47$ mL min^{-1} , $pH_{ini}=3,0$, milieu : $Ca(NO_3)_2$ 1 M, $m_{solide\ sec}=2,6$ g..

Tableau 4.2. Paramètres des courbes de percée de l'adsorption des lanthanides par les billes ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3)_Ca.

C_0 (mmol.L ⁻¹)	t_r (min)
0,38 La(III)	402
0,39 Eu(III)	662
0,37 Lu(III)	862

t_r : temps de rupture et q_u : capacité d'adsorption à la rupture déterminés à $C=0,05 C_0$

La courbe du La(III) a une allure en forme de « S » avec la présence du point de rupture ($t_{rLa}=402$ min et $q_{uLa}=4,2$ mg.g⁻¹), de la percée et du palier correspondant à la saturation du matériau. Pour Eu(III) et Lu(III), la rupture est observée respectivement à $t_{rEu}=662$ min avec $q_{uEu}=7,3$ mg.g⁻¹ et $t_{rLu}=862$ min avec $q_{uLu}=10,4$ mg.g⁻¹. Le palier de saturation du matériau n'a pas été obtenu pour ces ions ce qui confirme l'affinité plus importante des billes pour ces deux lanthanides comme observée avec La en mode « batch ». Ce comportement de La(III) peut être mis en parallèle dans un premier temps, avec l'augmentation du pH à des valeurs qui correspondent à une adsorption efficace des trois lanthanides, La(III) compris, puis avec la chute de pH observée lors de la percée de La(III) jusqu'à des valeurs auxquelles son adsorption sur la silice imprégnée ne se fait plus (pH=2,3) alors que l'adsorption des deux autres lanthanides plus lourds est toujours possible (**Figure 4.8**). L'augmentation du pH observée pour les premiers volumes percolés peut s'expliquer soit par l'échange de Ca²⁺ liés initialement aux groupements carboxyliques de l'alginate avec les protons de la solution accompagnant un échange par les lanthanides (**Équation 4.2**), soit par un échange de H⁺ de la solution avec le cation de LI ce qui n'a pas été observé en « batch ».

D'autres auteurs ont également observé une adsorption plus faible du lanthane en comparaison à d'autres lanthanides. Galunin *et al.* [27], travaillant avec des argiles du type smectite en milieu calcique, ont montré que le coefficient de distribution lors de l'extraction de La(III) était systématiquement inférieur à celui de Lu(III). Texier *et al.* [28] ont observé que les ions Eu(III) et Yb(III) étaient préférentiellement adsorbés par rapport aux cations de La(III) par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisée dans un gel de polyacrylamide. La courbe de percée obtenue pour l'adsorption de La(III) à partir d'une solution multi-élémentaire était caractérisée par la présence d'un « overshoot » (la $C/C_0 > 1$, la concentration à la sortie dépassait la concentration à l'entrée). Ce dépassement démontre la préférence pour les ions Eu(III) et Yb(III) qui, lors de leur passage dans le lit fixe, provoquent la désorption de La(III) préalablement adsorbé. Dans ce travail, ce comportement n'a pas été observé, indiquant une différence d'affinité du matériau hybride moins importante entre les lanthanides.

Cette première expérience en mode continu montre qu'il serait possible de séparer La(III) de Eu(III) et Lu(III) avec ces billes hybrides alginate/silice, mais d'autres études sont nécessaires pour conclure sur l'applicabilité de ces billes hybrides en mode continu. Le débit de la solution et la hauteur du lit pourraient être adaptés afin d'obtenir des courbes de percée plus verticales,

représentatives d'un meilleur transfert de matière, pour Eu(III) et Lu(III). La diminution du pH_{ini} pourrait favoriser encore la séparation du La(III) des autres ions et permettrait d'envisager une séparation sélective pour cet ion. Enfin, l'éluant défini lors des études en « batch » devrait être testé en continu et des cycles d'adsorption/désorption permettront d'évaluer la recyclabilité du matériau.

4.4. Conclusions du chapitre IV

Des billes d'alginate (ALG) et des billes hybrides alginate/silice imprégnée (ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6)) ont été préparées en dispersant les silices mésoporeuses imprégnées dans le biopolymère alginate. Les matériaux obtenus ont ensuite été utilisés pour l'extraction des ions lanthanides dans un mélange équimolaire de La, Eu et Lu. Les résultats ont été comparés à ceux déterminés avec la silice imprégnée sans alginate.

La silice imprégnée présente une forte capacité d'adsorption des ions lanthanides dans les systèmes complexes, tels que ceux présentant une forte concentration en ions calcium (1 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) contrairement à l'alginate qui perd considérablement sa capacité d'adsorption dans ce milieu. Par contre, la silice ne peut être utilisée en l'état en mode dynamique car elle serait à l'origine du colmatage de la colonne ainsi que d'une perte de charge importante dans le système. Le matériau hybride est alors un bon compromis pour une utilisation de ces matériaux en mode continu. Le milieu de gélification (CaCl_2 et BaCl_2) n'a pas modifié l'adsorption des lanthanides par le matériau hybride ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3). La diminution du pH_{ini} permet de réduire le pourcentage d'extraction des ions La(III) et d'augmenter la sélectivité des billes hybrides. Concernant la désorption, HNO_3 1 M en milieu 1 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est l'éluant qui présente le meilleur compromis entre la capacité de désorption et l'économie de produits chimiques.

Le matériau contenant de la silice dans la matrice d'alginate produit donc un adsorbant pour les TRs qui tire parti des propriétés mécaniques du biopolymère et des propriétés chimiques de la silice mésoporeuse imprégnée. Ces caractéristiques permettent son utilisation en mode continu pour la pré-concentration des ions lanthanides à partir des solutions diluées. La première expérience réalisée en continu montre la nécessité de mieux maîtriser les variations du pH au cours de percolation de la solution à travers le lit des billes hybrides avant de pouvoir envisager leur application à la séparation des lanthanides.

4.5. Références du chapitre IV

1. Chuang J-J, Huang Y-Y, Lo S-H, Hsu T-F, Huang W-Y, Huang S-L, Lin Y-S (2017) Effects of pH on the Shape of Alginate Particles and Its Release Behavior. *International Journal of Polymer Science* 2017:1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/3902704>
2. Papageorgiou SK, Kouvelos EP, Favvas EP, Sapalidis AA, Romanos GE, Katsaros FK (2010) Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research* 345:469–473. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.010>
3. Mørch ÝA, Donati I, Strand BL, Skjåk-Bræk G (2006) Effect of Ca²⁺, Ba²⁺, and Sr²⁺ on Alginate Microbeads. *Biomacromolecules* 7:1471–1480. <https://doi.org/10.1021/bm060010d>
4. Cao L, Lu W, Mata A, Nishinari K, Fang Y (2020) Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydrate Polymers* 242:116389–116404. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116389>
5. Huang S-L, Lin Y-S (2017) The Size Stability of Alginate Beads by Different Ionic Crosslinkers. *Advances in Materials Science and Engineering* 2017:1–7. <https://doi.org/10.1155/2017/9304592>
6. Mohammedi H, Miloudi H, Boos A, Bertagnolli C (2020) Lanthanide recovery by silica-Cyanex 272 material immobilized in alginate matrix. *Environmental Science and Pollution Research* 27:26943–26953. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08484-y>
7. Wang B, Wan Y, Zheng Y, Lee X, Liu T, Yu Z, Huang J, Ok YS, Chen J, Gao B (2019) Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 49:318–356. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1547621>
8. Thakur S, Sharma B, Verma A, Chaudhary J, Tamulevicius S, Thakur VK (2018) Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *Journal of Cleaner Production* 198:143–159. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.259>
9. Lu Y, Chen J, Wang R, Xu P, Zhang X, Gao B, Guo C, Yang G (2019) Bio-inspired Cu-alginate to smartly enhance safety performance and the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Applied Surface Science* 470:269–275. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.108>
10. Fernández de Dios MÁ, Rosales E, Fernández-Fernández M, Pazos M, Sanromán MÁ (2015) Degradation of organic pollutants by heterogeneous electro-Fenton process using Mn-alginate composite: Mn-alginate composite as catalyst in electro-Fenton process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 90:1439–1447. <https://doi.org/10.1002/jctb.4446>
11. Dodero A, Pianella L, Vicini S, Alloisio M, Ottonelli M, Castellano M (2019) Alginate-based hydrogels prepared via ionic gelation: An experimental design approach to predict the crosslinking degree. *European Polymer Journal* 118:586–594. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.028>

12. Bajpai SK, Sharma S (2004) Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca²⁺ and Ba²⁺ ions. *Reactive and Functional Polymers* 59:129–140. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.01.002>
13. Draget KI, Steinsvåg K, Onsøyen E, Smidsrød O (1998) Na- and K-alginate; effect on Ca²⁺-gelation. *Carbohydrate Polymers* 35:1–6. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00237-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00237-3)
14. Guimarães AS, Mansur MB (2018) Selection of a synergistic solvent extraction system to remove calcium and magnesium from concentrated nickel sulfate solutions. *Hydrometallurgy* 175:250–256. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.001>
15. Kratochvil D (1998) Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology* 16:291–300. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(98\)01218-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01218-9)
16. Kovrlija I, Locs J, Loca D (2021) Incorporation of Barium Ions into Biomaterials: Dangerous Liaison or Potential Revolution? *Materials* 14:5772–5786. <https://doi.org/10.3390/ma14195772>
17. Schroeder HA, Tipton IH, Nason AP (1972) Trace metals in man: Strontium and barium. *Journal of Chronic Diseases* 25:491–517. [https://doi.org/10.1016/0021-9681\(72\)90150-6](https://doi.org/10.1016/0021-9681(72)90150-6)
18. (2005) TOXICOLOGICAL PROFILE FOR BARIUM AND BARIUM COMPOUNDS
19. Costa TB da, Silva MGC da, Vieira MGA (2020) Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: a review with recent studies and promising approaches in column applications. *Journal of Rare Earths* 38:339–355. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.06.001>
20. Artiushenko O, Kostenko L, Zaitsev V (2020) Influence of competitive eluting agents on REEs recovery from silica gel adsorbent with immobilized aminodiphosphonic acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8:103883–103892. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103883>
21. Wilden A, Lumetta GJ, Sadowski F, Schmidt H, Schneider D, Gerdes M, Law JD, Geist A, Bosbach D, Modolo G (2017) An Advanced TALSPEAK Concept for Separating Minor Actinides. Part 2. Flowsheet Test with Actinide-spiked Simulant. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 35:396–407. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1368945>
22. Gourmand C (2022) Adsorption de « métaux lourds » par des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des ligands bioinspirés : de l'élaboration du matériau à son application à la dépollution de l'eau
23. Mohammedi H (2019) Récupération de polluants par des matériaux mesostructurés fonctionnalisés par des ligands acides
24. İnan S, Tel H, Sert Ş, Çetinkaya B, Sengül S, Özkan B, Altaş Y (2018) Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin. *Hydrometallurgy* 181:156–163. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.09.005>

25. Iftekhar S, Ramasamy DL, Srivastava V, Asif MB, Sillanpää M (2018) Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. *Chemosphere* 204:413–430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.053>
26. Chen S, Xie K, Shi Y, Li Z, Yang X, Cai J (2021) Chelating agent-introduced unconventional compound acid for enhancing coal permeability. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 199:108270–108283. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108270>
27. Galunin E, Alba MD, Santos MJ, Abrão T, Vidal M (2011) Examination of competitive lanthanide sorption onto smectites and its significance in the management of radioactive waste. *Journal of Hazardous Materials* 186:1930–1941. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.098>
28. Texier AC, Andrès Y, Faur-Brasquet C, Le Cloirec P (2002) Fixed-bed study for lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization. *Chemosphere* 47:333–342. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00244-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00244-2)

Conclusion générale et perspectives

Les terres rares (TRs) possèdent des propriétés optiques, luminescentes et magnétiques remarquables qui entraîne leurs utilisations dans de nombreuses technologies. La demande croissante en ces éléments, les coûts élevés et les contraintes environnementales liés à leur exploitation à partir des ressources primaires ainsi que le monopole de certains pays sur leur production rendent leur approvisionnement difficile. Ceci a conduit l'Union Européenne à les classer parmi les matières premières critiques. Il est donc nécessaire de développer des systèmes d'extraction et de séparation des ions lanthanides à partir de ressources secondaires.

L'objectif principal des travaux présentés dans cette thèse a donc été de développer un matériau adsorbant à base de silices mésoporeuses de type MCM-41 ayant des propriétés d'extraction pour les ions lanthanides, pour piéger ces éléments à l'état des traces en recherchant une forte sélectivité dans l'objectif d'une séparation entre les ions lanthanides.

Un état de l'art réalisé sur les propriétés des ions lanthanides, les techniques d'extraction et de séparation de ces ions et en particulier l'adsorption, ainsi que les matériaux adsorbants et les molécules extractantes les plus couramment utilisés a permis de construire une stratégie pour mener à bien ces travaux. Le choix s'est porté sur la silice MCM-41 fonctionnalisée par imprégnation de différentes fractions molaires de Cyanex 272 (C272). De plus, le rôle des liquides ioniques (LI) dans l'amélioration de l'efficacité de l'extraction ainsi que de la sélectivité des ligands déjà observée en extraction liquide-liquide, a été évalué dans cette étude d'extraction solide-liquide. Les silices ont été imprégnées par voie humide soit avec 0,4 ou 0,6 mmol.g⁻¹ de ligand C272 seul, soit avec ces mêmes quantités de C272 en présence de 0,4 ou 0,6 mmol.g⁻¹ de LI [C₈mim]⁺[NTf₂]⁻. Les propriétés structurales, texturales, et morphologiques ont été déterminées par différentes techniques de caractérisation (DRX, isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K, MEB et MET, EDX et IR-TF) et ont ainsi permis de décrire tous les matériaux synthétisés (fonctionnalisés ou non). Ces techniques ont révélé une structure hexagonale de la silice MCM-41 dotée d'une surface spécifique (S_{BET}) de 1125 m².g⁻¹, un volume poreux (V_P) de 0,6 cm³.g⁻¹ et un diamètre des pores (D_{BJH}) de 25 Å. La structure globale de la silice MCM-41 ainsi que sa morphologie ont été conservées après imprégnation de C272 et/ou LI. Cependant, une diminution de S_{BET} , V_P et D_{BJH} a été observée au fur et à mesure que la quantité des composés imprégnés augmente indiquant que l'imprégnation s'est bien produite à l'intérieur de la porosité du solide.

Une fois les matériaux synthétisés, ils ont tout d'abord été utilisés pour l'adsorption des ions Eu(III). Cette étude, réalisée en mode « batch », a permis de définir les propriétés d'adsorption de ces ions par les différents matériaux en mettant l'accent sur l'effet de l'ajout de C272 et de LI. Alors qu'avec la silice non fonctionnalisée l'extraction des ions Eu(III) est négligeable, la présence de C272 dans la silice permet une extraction totale à un pH_{eq} supérieur à 2,6 pour des concentrations initiales en Eu(III) de 50 mg.L⁻¹. Avec 0,4 mmol.g⁻¹ de C272 et en présence de 0,4 ou 0,6 mmol.g⁻¹ de LI, la capacité maximale du matériau reste inchangée même si on observe un léger déplacement du pH d'extraction vers des valeurs plus élevées. Avec une quantité plus importante de ligand (0,6 mmol.g⁻¹ de C272), la présence de LI conduit au contraire

à une diminution du pH d'extraction. Ainsi, les performances de l'extraction des ions Eu(III) dépend à la fois de la présence de LI mais également des teneurs en C272 dans la silice. De plus, la présence de LI influe sur la cinétique d'extraction de Eu(III), une extraction plus rapide ayant été observée pour les matériaux contenant le LI dans les conditions expérimentales de l'étude.

L'adsorption des ions Eu(III) peut être mise en compétition avec celle des ions divalents et trivalents susceptibles d'être présents dans les mêmes ressources. Les propriétés d'extraction de ces matériaux pour certains ions métalliques, Fe(III), Zn(II), Co(II) et Ni(II), ont donc été étudiées pour évaluer la compétitivité entre les ions Eu(III) et ces interférents potentiels et définir l'ordre de sélectivité des adsorbants. L'impact de la présence de Fe(III) a été évalué avec un mélange équimolaire Eu(III)/Fe(III). En contact avec MCM-C272(0,4)-LI(0,4) l'extraction totale du Fe(III) a été observée à $pH_{eq}=1,8$. À ce pH, les ions Eu(III) ne sont pratiquement pas extraits (~ 3%) ce qui permettrait la séparation de ces éléments en ajustant le pH de la solution. Une étude avec un mélange équimolaire Eu(III)/Zn(II)/Ni(II)/Co(II) a été réalisée à $pH_{eq}=3,1$. En contact avec MCM-C272(0,4)-LI(0,4), les ions Eu(III) et Zn(II) sont extraits à ~ 97% tandis que Co(II) et Ni(II) sont peu extraits : 4% pour Co(II) et 7% pour Ni(II), preuve d'une certaine sélectivité de ces matériaux pour Eu(III) vis-à-vis de Co(II) et Ni(II).

La sélectivité entre les ions des lanthanides des différents matériaux synthétisés a été également évaluée avec La(III), Eu(III) et Lu(III), trois lanthanides choisis pour représenter traditionnellement les terres rares légères (La), intermédiaires (Eu) et lourdes (Lu). L'effet de l'imprégnation sur le pH_{eq} , le temps nécessaire à l'adsorption et la capacité d'adsorption des trois lanthanides ont été étudiés. Il a été montré que le pH d'extraction des lanthanides est plus important quand le rayon ionique augmente et dépend des fractions molaires de LI imprégné. Le matériau MCM-C272(0,6)-LI(0,6) adsorbe La(III) totalement à pH_{eq} supérieur à 4 alors que l'adsorption de Eu(III) et Lu(III) est totale à des pH_{eq} plus faibles (respectivement pH_{eq} supérieurs à 2,2 et 1,4). En comparant ces résultats avec ceux obtenue pour MCM-C272(0,6) (pH_{eq} supérieur 3 pour La(III), 2,5 pour Eu(III) et 1,6 pour Lu(III)), on constate que l'écart entre le pH d'extraction de Eu(III) et de La(III) augmente en présence de LI. À $pH_{eq}=2,9$, le facteur de séparation $\beta(Eu/La)$ obtenu est de 1382 en présence du LI. Une séparation de La(III), l'ion le plus léger, des deux autres lanthanides serait donc envisageable avec ce solide.

Pour une utilisation de ces matériaux en mode dynamique pour le traitement de volumes importants d'effluents, la forme granulaire n'est pas adaptée car leur faible granulométrie provoque une forte perte de charge lors de leur mise en colonne. Une étape de mise en forme du matériau a donc été nécessaire. Le choix s'est orienté vers la dispersion de la silice dans le biopolymère alginate. Cette mise en forme a permis l'obtention de billes sphériques uniformes ayant une géométrie bien adaptée pour l'étude en colonne et alliant les propriétés mécaniques du biopolymère et les propriétés chimiques de la silice mésoporeuse imprégnée. Afin d'optimiser les conditions d'utilisation de ces billes, l'influence de certains paramètres (milieu de gélification, milieu d'adsorption, pH initial (pH_{ini}), conditions de désorption) a été étudiée en mode « batch ». L'utilisation d'un milieu de gélification $BaCl_2$ au lieu de $CaCl_2$ ne modifie pas les propriétés d'adsorption des lanthanides par le matériau hybride alginate-silice : ALG@MCM-C272(0,6)-LI(0,6) (1:3). La diminution du pH_{ini} permet de réduire le pourcentage d'extraction des ions La(III)

et d'augmenter la sélectivité des billes hybrides. Concernant la désorption, HNO_3 1 M en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M est l'éluant qui présente le meilleur compromis entre la capacité de désorption et l'économie de produits chimiques. Enfin, une première expérience réalisée en mode dynamique a montré la faisabilité du système même si des ajustements tels qu'une meilleure maîtrise des variations du pH au cours de la percolation de la solution à travers le lit des billes hybrides restent toutefois nécessaires avant de pouvoir envisager leur application à la séparation des lanthanides sur des solutions réelles.

Tous les travaux présentés dans ce manuscrit permettent de mettre en évidence des aspects originaux tant sur la conception des matériaux (imprégnation de silices par un ligand et un LI) que sur la mise en forme de ces silices (dispersion dans un biopolymère) et leur étude en colonne. Certaines perspectives de ces études doivent toutefois être considérées pour pouvoir finaliser le développement d'un procédé innovant, efficace et sélectif pour les ions lanthanides comme :

- une compréhension approfondie des mécanismes d'extraction ainsi que du rôle joué par le LI

- des optimisations et des améliorations concernant la mise en œuvre du procédé

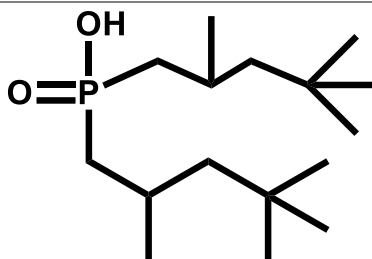
Une fois qu'un système aura été optimisé en mode dynamique, celui-ci pourra être appliqué sur d'autres ions de la série des lanthanides mais aussi sur des effluents réels.

Les travaux menés pendant ces trois années de recherche constituent une preuve de concept innovante dans laquelle il reste toutefois beaucoup d'aspects à développer et optimiser.

Annexe A - Chapitre II

A.1. Structure et propriétés physico-chimiques de Cyanex 272 (C272)

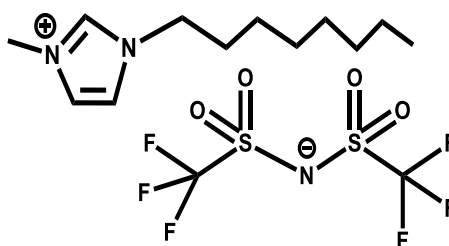
Tableau 1. Structure et propriétés physico-chimiques de C272.



Acide bis(2 4 4-triméthylpentyl)phosphinique

Propriétés	
Formule brute : $C_{16}H_{35}O_2P$	Masse molaire : 290 g/mol
Solubilité de C272 dans H_2O :	pH=2,6 : $16 \mu\text{g.mL}^{-1}$
	pH=3,7 : $38 \mu\text{g.mL}^{-1}$
Viscosité :	142 cP à 25°C
Densité :	0,91 g.cm^{-3}

B.2. Structure et propriétés physico-chimiques du liquide ionique (LI)

Tableau 2. Structure et propriétés physico-chimiques du LI à base d'imidazolium $[C_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ [429].

1-Méthyl-3-n-octylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

Propriétés	
Formule moléculaire : $C_{14}H_{23}F_6N_3O_4S_2$	Masse molaire : 475,47 g/mol
Solubilité de LI dans H_2O : 0,182 % v/v	Solubilité de H_2O dans LI : 0,92 % v/v
Viscosité : 104 cP à 25°C	Densité : 1,31 g.cm^{-3}

A.3. Distribution des ions lanthanides en fonction du pH

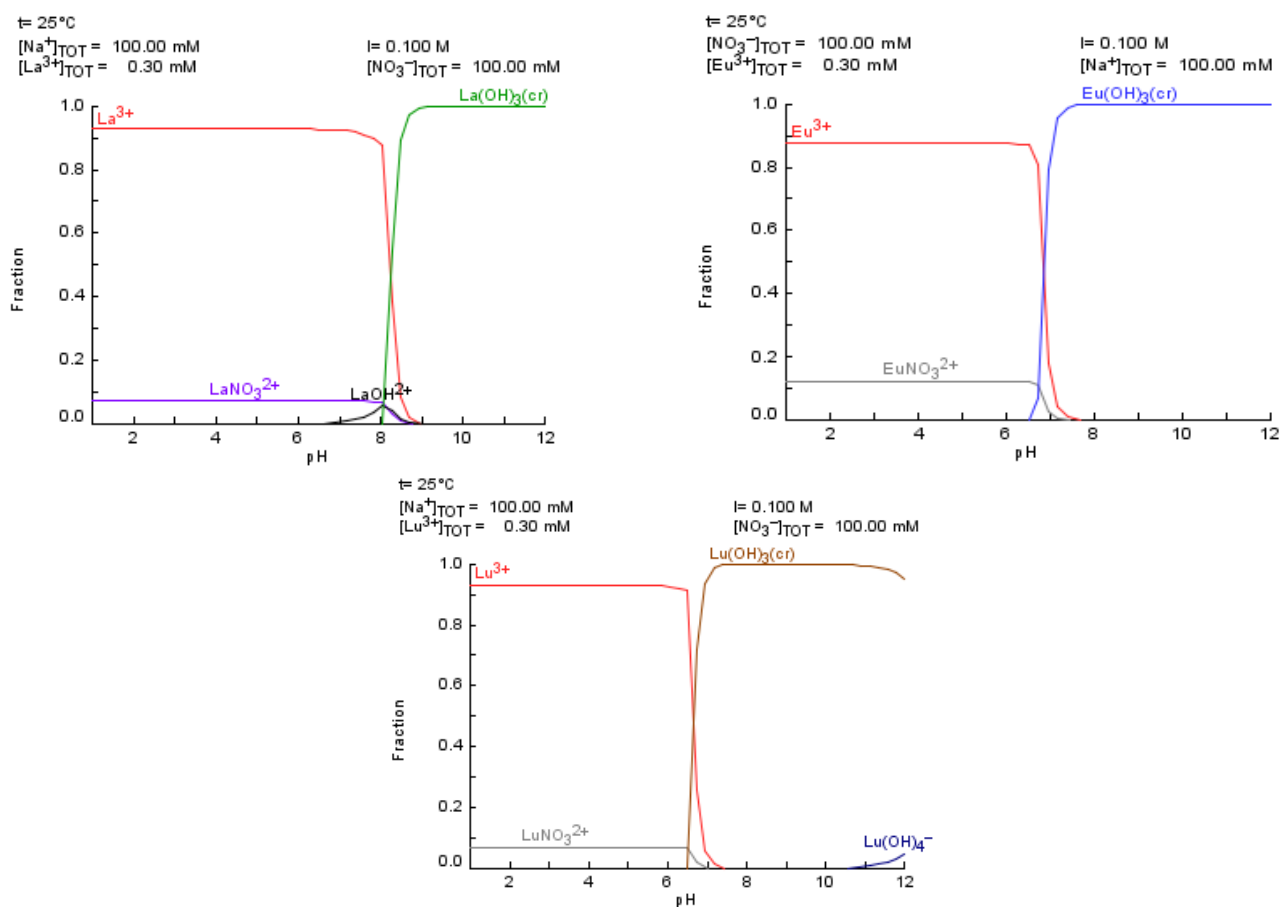


Figure 1. Distribution des espèces La(III), Eu(III) et Lu(III) en fonction du pH. Conditions : $[\text{Ln(III)}]_0 = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), $T = 298\text{ K}$, milieu : $\text{NaNO}_3\text{ }0,1\text{ M}$.

Selon les diagrammes de la **Figure 1**, à faibles valeurs de pH, les espèces libres (La^{3+} , Eu^{3+} et Lu^{3+}) prédominent et contribuent à plus de $\sim 90\%$ tandis que d'autres espèces telles que LnNO_3^{2+} co-existent. Les hydroxydes des ions lanthanides peuvent précipiter à partir de $\text{pH}=8$ pour les ions La^{3+} et $\text{pH}=6,5$ pour les ions Eu^{3+} et Lu^{3+} .

Annexe B - Chapitre III

B.1. Pourcentages massiques des différents constituants de chaque matériau

Tableau 3. Pourcentages massiques des différents constituants de chaque matériau synthétisé.

Nom	Pourcentage massique de MCM-41 (%)	Pourcentage massique de C272 (%)	Pourcentage massique de LI (%)
MCM-41C	100	-	-
MCM-C272(0,4)	88	12	-
MCM-C272(0,6)	83	17	-
MCM-C272(0,4)-LI(0,4)	69	12	19
MCM-C272(0,4)-LI(0,6)	59	12	29
MCM-C272(0,6)-LI(0,6)	54	17	29
MCM-LI(0,4)	81	-	19

B.2. Calculs théoriques des thermogrammes ATG

Les profils ATG calculés pour les différents matériaux ont été obtenus en utilisant les profils de décomposition de C272 seul, de LI seul et du MCM-41C et en tenant compte de leurs pourcentages de charge massique dans chaque matériau.

À une Température donnée :

Variation de masse calculée pour un matériau =

% massique MCM dans le matériau × Variation de masse de MCM seul

+ % massique C272 dans le matériau × Variation de masse de C272 seul

+ % massique LI dans le matériau × Variation de masse de LI seul

B.3. Détermination de Tonset de LI d'après le thermogramme ATG

Le thermogramme obtenu expérimentalement de LI seul est représenté dans la **Figure 2** avec détermination de T_{onset} .

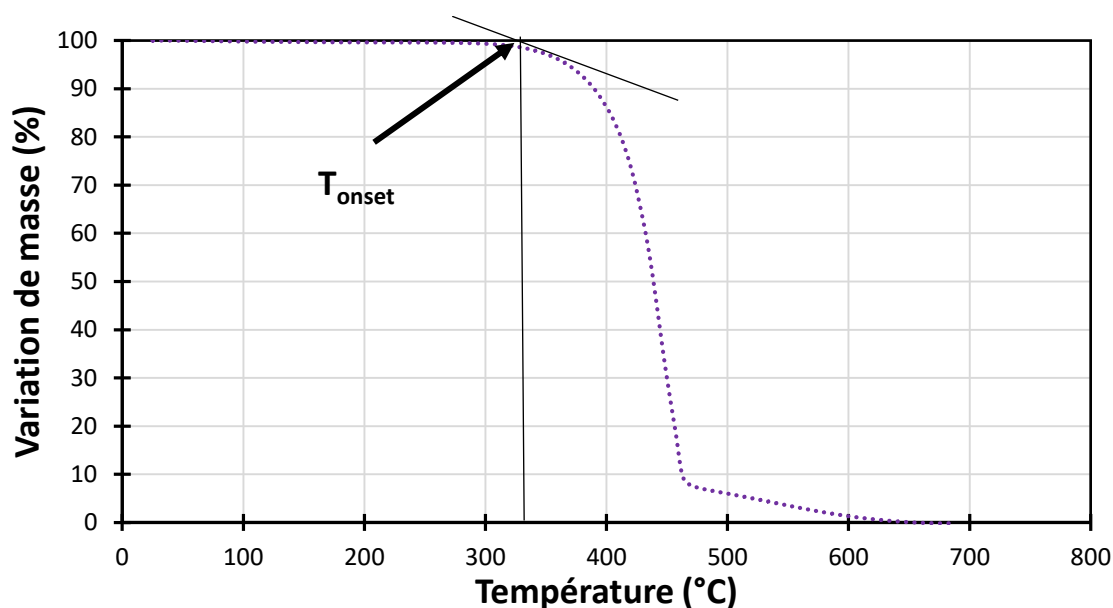


Figure 2. Thermogrammes de LI avec $T_{onset}=340^{\circ}\text{C}$

B.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres IR-TF pour tous les matériaux **MCM-41C**, **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,6)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)** sont représentés dans la **Figure 3**.

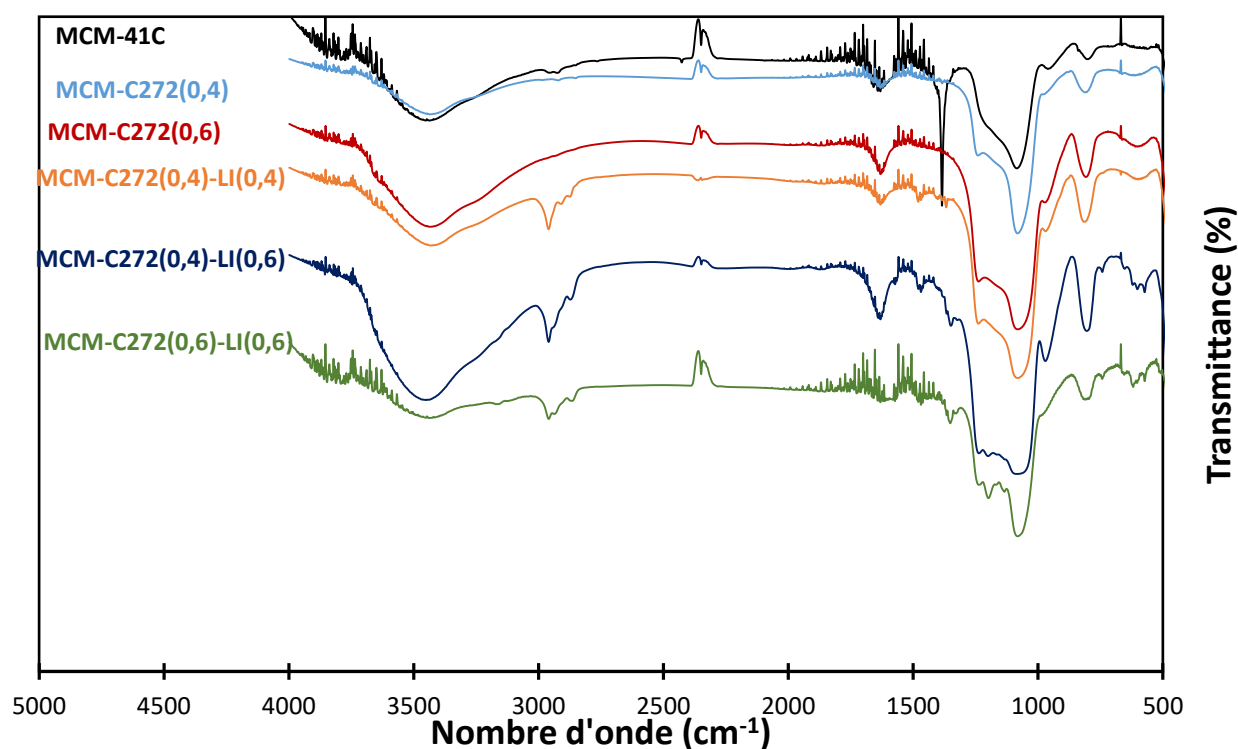
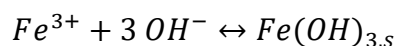


Figure 3. Spectres IR-TF de de la silice mésoporeuse calcinée non fonctionnalisée : **MCM-41-C** et les silices imprégnées : **MCM-C272(0,4)**, **MCM-C272(0,6)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,4)**, **MCM-C272(0,4)-LI(0,6)** et **MCM-C272(0,6)-LI(0,6)**

B.5. Précipitation de l'hydroxyde de Fe(III)



Équation 1

$$K_s = [Fe^{3+}][OH^{-}]^3$$

avec $[Fe^{3+}] = 0,00033 \text{ mol.L}^{-1}$ et $K_s(Fe(OH)_3) = 2,8 \times 10^{-39}$

$$[OH^{-}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Fe^{3+}]}} = 2,04 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_3O^{+}] = \frac{10^{-14}}{0,00423} = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = -\log(0,005) = 2,3$$

Les ions Fe(III) précipitent à partir de pH=2,3 dans les conditions expérimentales de cette étude.

B.6. Propriétés d'adsorption de Zn(II) par les matériaux

Ce résultat est une annexe des résultats montrés dans le *Chapitre II, Partie 3.2.4*.

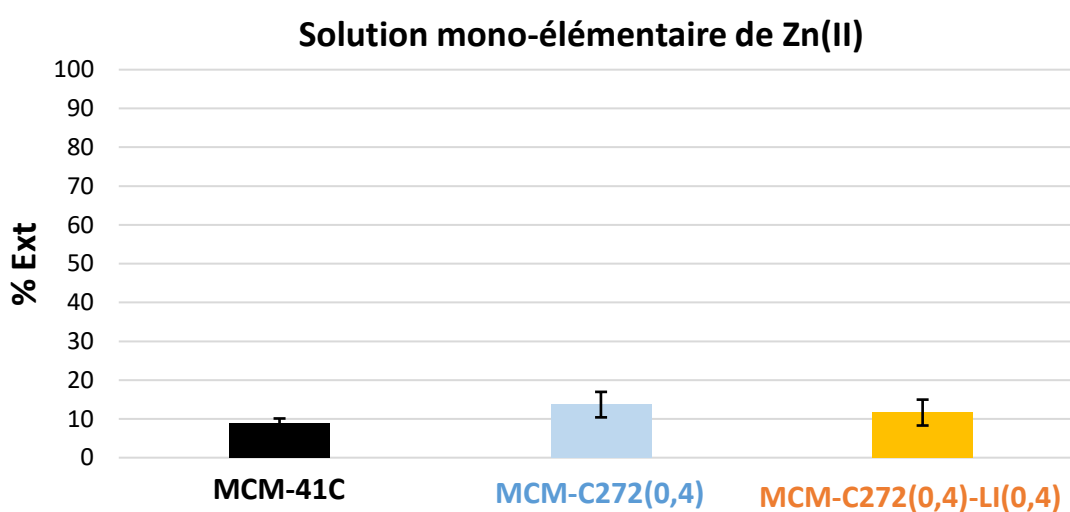


Figure 4. Pourcentages d'extraction de Zn(II) en solution mono-élémentaire par MCM-41C, MCM-C272(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,4). Conditions expérimentales : $[Zn(II)]_0 = 0,33 \text{ mmol.L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, temps de contact = 2 h, $pH_{ini} = 1,8$, $pH_{eq} = 1,9 \pm 0,1$ milieu : $NaNO_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, $V_{solution}/m_{solide} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$.

Un pourcentage d'adsorption de Zn(II) d'environ 12% est obtenu avec les trois matériaux MCM-41C, MCM-C272(0,4) et MCM-C272(0,4)-LI(0,4).

Annexe C - Chapitre IV

C.1. Cinétique de l'extraction de Eu(III) par différents types des billes

La cinétique de l'extraction des ions Eu(III) par les billes d'alginate humides (**ALG H**) et les billes humides hybrides alginate : silice imprégnée avec $0,46 \text{ mmol.g}^{-1}$ C272 à différentes proportions : **ALG@MCM-CI272(0,46) (1:1) H** / **ALG@MCM-CI272(0,46) (3:1) H** / **ALG@MCM-CI272(0,46) (1:3) H** a été étudiée par Mohammadi *et al.* [408] et les résultats sont représentés dans la **Figure 5**.

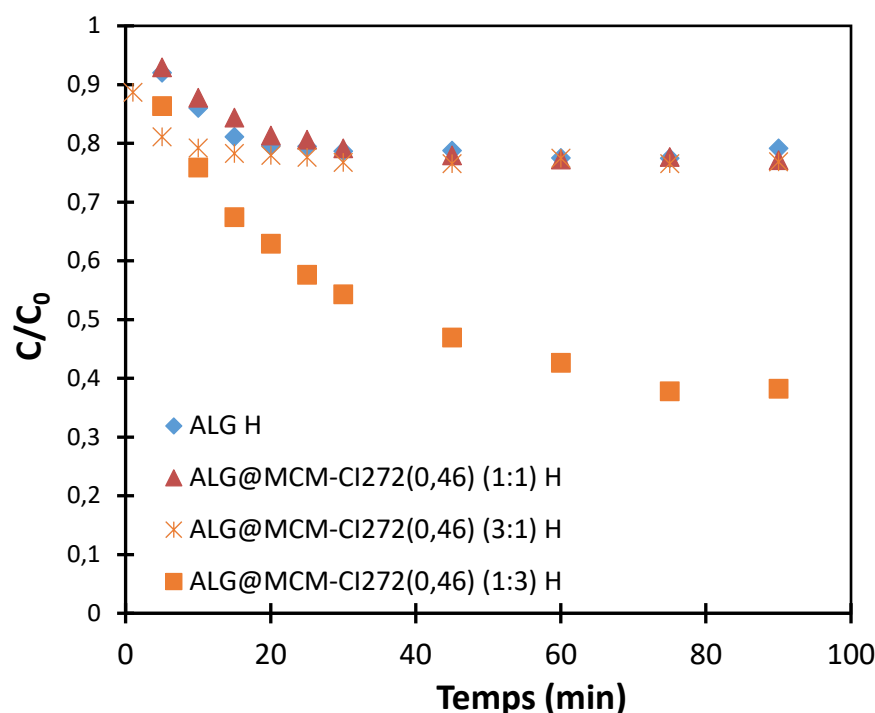


Figure 5. Étude de la cinétique de l'extraction de Eu(III) en utilisant différentes quantités de silice dans le matériau hybride. Conditions expérimentales : $[\text{Eu(III)}]_{0 \text{ total}} = 2,5 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_{\text{ini}} = 4,2$, milieu : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1 M}$, $V_{\text{solution}}/m_{\text{solide sec}} = 50 \text{ mL.g}^{-1}$.

L'étude montre des profils cinétiques d'adsorption très similaires pour les matériaux dans les rapports alginate : silice (1:1) et (3:1) mais différents pour le matériau le plus chargé en silice (1:3) avec une cinétique plus lente pour ce dernier.

C.2. Influence du pH d'équilibre (pH_{eq}) sur l'extraction des ions lanthanides

Selon les travaux de Mohammadi *et al.* [408], une étude de l'influence de pH_{eq} sur l'extraction des ions lanthanides par les billes hybrides **ALG@MCM-CI272(0,46)(1:3)** a été réalisée et les résultats sont représentés dans la **Figure 6**.

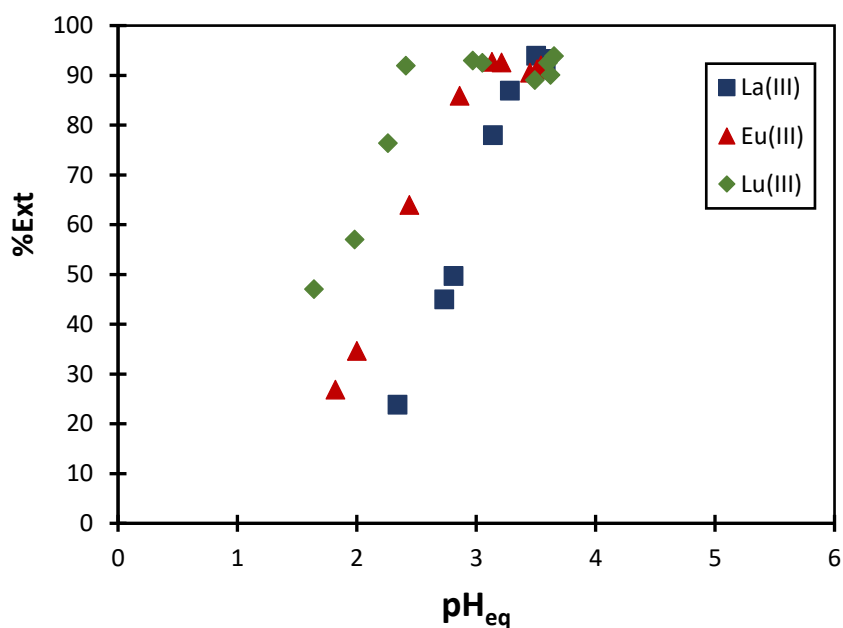


Figure 6. Effet de pH_{eq} sur l'extraction des lanthanides ALG@MCM-CI272(0,46) (1:3). Conditions expérimentales : $[Ln(III)]_{0\ total} = 0,3\ mM$, $T = 298\ K$, temps de contact : 2 h, milieu : $Ca(NO_3)_2\ 1\ M$, $V_{solution}/m_{solide\ sec} = 50\ mL.g^{-1}$.

Pour le matériau hybride ALG@MCM-CI272(0,46) (1:3) en milieu $Ca(NO_3)_2\ 1\ M$, l'adsorption du La(III) est bien inférieure à celle de Eu(III) et Lu(III) à $pH_{eq} < 3$ avec un comportement intermédiaire du pH entre la MCM-CI272(0,46) et l'alginate.

C.3. Morphologie des billes alginate seule (ALG)

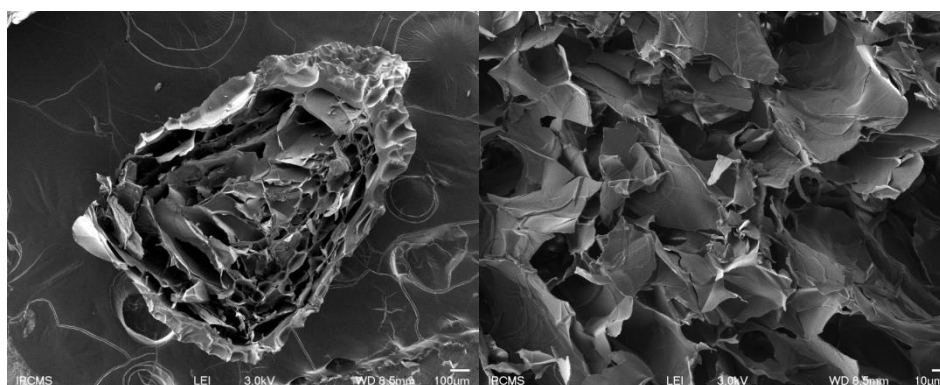


Figure 7. Image MEB des billes d'alginate seule ALG.

La micrographie MEB montre les feuillets des billes d'alginate seule (travaux de Mohammadi *et al.* [408])

Étude de l'extraction de La(III), Eu(III), Lu(III) avec des silices MCM-41 imprégnées par Cyanex 272 et [C₈mim]⁺[NTf₂]⁻

Résumé

Ces dernières années, la demande en éléments terres rares a considérablement augmenté en raison de leur utilisation dans de nombreuses technologies. Ces métaux stratégiques sont considérés comme des matières premières critiques étant donné leur importance économique et le risque concernant leur approvisionnement. Dans ce travail, des matériaux à base de silices mésoporeuses de type MCM-41 fonctionnalisés par un ligand organophosphoré Cyanex 272 et/ou un liquide ionique [C₈mim]⁺[NTf₂]⁻ avec différentes fractions molaires ont été développés pour l'adsorption des ions lanthanides La(III), Eu(III) et Lu(III). Ces matériaux présentent des capacités d'adsorption en présence du ligand, une sélectivité accrue Eu/La en présence du liquide ionique et également une sélectivité pour Eu(III) vis-à-vis de Co(II) et Ni(II). Pour envisager une application industrielle du système, une mise en forme des matériaux dans un biopolymère d'alginate a été réalisée. Les propriétés d'extraction des matériaux hybrides alginate-silice obtenus ont été évaluées pour les trois ions lanthanides en mode « batch » avant d'être étudiées avec succès en mode continu.

Mots clés : Terres rares, métaux critiques, adsorption, silice mésoporeuse, Cyanex 272, liquide ionique, alginate

Abstract

In recent years, the demand for rare earth elements has increased significantly due to their use in many technologies. These strategic metals are considered as critical raw materials due to their economic importance and the risk of their supply. In this work, materials based on mesoporous silica (MCM-41) functionalized with an organophosphorus ligand Cyanex 272 and/or an ionic liquid [C₈mim]⁺[NTf₂]⁻ with different molar fractions have been developed for the adsorption of lanthanide ions La(III), Eu(III) and Lu(III). These materials present adsorption capacities in the presence of the ligand, increased selectivity Eu/La in the presence of ionic liquid and also a selectivity for Eu(III) towards Co(II) and Ni(II). In order to consider an industrial application, a shaping of the materials in an alginate biopolymer has been performed. The extraction properties of the obtained alginate-silica hybrid materials were evaluated for the three lanthanide ions in "batch" mode before being successfully used in continuous mode.

Keywords: Rare earths, critical metals, adsorption, mesoporous silica, Cyanex 272, ionic liquid, alginate