



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

École Nationale Polytechnique  
Département de Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Énergies  
Fossiles  
Centre de Recherche Nucléaire Draria



## Mémoire de Projet de Fin d'Études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

# Élaboration et caractérisation d'un adsorbant à base d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) pour la fixation du molybdène

*Realisé par :*

Mlle. Narimane OUTAHAR

Mlle. Schahrazed NOUR

*Supervisé par :*

Mme. Kaissa MEBROUK.

Mme. Ouardia REBAS .

*Présenté et soutenu publiquement le 30 juin 2022.*

### Membres du jury :

Présidente	Mme. SALIHA HADDOUM	MCA	ENP
Promotrices	Mme. KAISSA MEBROUK	Chercheur principal	CRND
	Mme. OUARDIA REBAS	MCA	ENP
Examineurs	Mr. AMMAR SELATNIA	Professeur	ENP
	Mme. SAMIRA SAHI	MCA	ENP
Invitées	Mme. NEILA BENHABILES	Chercheur assistant	CRND
	Mme. SABRINA BEKRANI	Chercheur permanent	CRND





المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

École Nationale Polytechnique  
Département de Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Énergies  
Fossiles  
Centre de Recherche Nucléaire Draria



## Mémoire de Projet de Fin d'Études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

# Élaboration et caractérisation d'un adsorbant à base d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) pour la fixation du molybdène

*Realisé par :*

Mlle. Narimane OUTAHAR

Mlle. Schahrazed NOUR

*Supervisé par :*

Mme. Kaissa MEBROUK.

Mme. Ouardia REBAS .

*Présenté et soutenu publiquement le 30 juin 2022.*

### Membres du jury :

Présidente	Mme. SALIHA HADDOUM	MCA	ENP
Promotrices	Mme. KAISSA MEBROUK	Chercheur principal	CRND
	Mme. OUARDIA REBAS	MCA	ENP
Examineurs	Mr. AMMAR SELATNIA	Professeur	ENP
	Mme. SAMIRA SAHI	MCA	ENP
Invitées	Mme. NEILA BENHABILES	Chercheur assistant	CRND
	Mme. SABRINA BEKRANI	Chercheur permanent	CRND

## ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى الانشاء والتوصيف الفيزيوكيميائي لمادة اكسيد الزركونيوم رباعي الزوايا ( $t, \text{ZrO}_2$ ) واستخدامها في عملية الامتزاز من اجل تثبيت معدن المولبدان Mo. تمت عملية تركيب أكسيد الزركونيوم بطريقة الترسيب المشترك والطريقة الحرارية المائية.

تم تعيين الخواص الفيزيوكيميائية عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) , وطريقة (BET) لتحديد المساحة النوعية للمركب. أجريت تجارب الإمتزاز عن طريق الدفعات حيث تم دراسة تأثير عدة عوامل منها (زمن التلامس, درجة حموضة المحلول , كتلة مادة الإمتزاز, ...). أظهرت النتائج أن نسبة أكسيد الزركونيوم رباعي الزوايا المتحصل عليها تتجاوز 64 % في العينات مع قدرة إمتزاز أعلى من قدرة الألومينا.

**كلمات مفتاحية :** اكسيد الزركونيوم رباعي الزوايا, مادة نانوية, المولبدان, الامتزاز, مولد  $^{99m}\text{Tc} / \text{Mo}$  , طريقة الترسيب المشترك, الطريقة الحرارية المائية.

---

## Abstract

The objective of this work is the development and characterization of an adsorbent which is the tetragonal zirconium oxide ( $t, \text{ZrO}_2$ ) for the fixation of Molybdenum (Mo). The chemical synthesis was carried out by two methods : the Co-precipitation and the hydrothermal method.

The adsorbent material was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX) and BET to determine its specific surface. Several tests were carried out in batch to study the influence of different parameters (time of contact, mass of the adsorbent and pH.....). The tetragonal  $\text{ZrO}_2$  was obtained with a rate greater than 64% and has a significantly higher adsorption capacity than that of alumina.

**Keywords :** tetragonal Zirconium oxide, nanomaterial, Molybdenum, Adsorption , Generator  $^{99}\text{Mo} / ^{99m}\text{Tc}$ , co-precipitation method ,hydrothermal method.

---

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un adsorbant qui est l'oxyde de zirconium tétragonale ( $t, \text{ZrO}_2$ ) pour la fixation du Molybdène (Mo). La synthèse chimique a été réalisée par deux méthodes : la Co-précipitation et la méthode hydrothermale.

Le matériau adsorbant a été caractérisé par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la BET afin de déterminer sa surface spécifique. Les essais d'adsorption ont été effectués en batch pour étudier l'influence de différents paramètres (temps de contact, masse initiale de l'adsorbant et pH....). Le  $\text{ZrO}_2$  tétragonale a été obtenu avec un taux supérieur à 64% et a une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle de l'Alumine.

**Mots clés :** Oxyde de Zirconium tétragonale, nanomatériaux, Molybdène, Adsorption, Générateur  $^{99}\text{Mo} / ^{99m}\text{Tc}$ , méthode de coprécipitation, méthode hydrothermale.

# Dédicaces

“ Avec l’expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à mes chers parents dont le soutien et la confiance qu’ils me témoignent m’ont portés tout au long de mes études, merci de n’avoir jamais cessé de formuler des prières à mon égard et de m’épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. Que Dieu vous accorde longue vie.  
À ma tante Farida et tonton Mouhamed pour leur accueil chaleureux, leur générosité et l’attention qu’ils m’ont portés pendant cette période.  
À mes chères sœurs, mon frère adoré, ma meilleure amie Malak et à tous ceux qui me sont chers.  
Sans oublier mon binôme Narimene pour tous les moments que nous avons passé ensemble et sa joie partagée durant ces trois années.  
Finalement, je tiens à me dire, Schahrazed, merci pour tous les efforts et les sacrifices et d’avoir continué jusqu’au bout. ”

- **Schahrazed**

“ Je dédie entièrement ce travail à mes chers parents et mes sœurs pour leur amour, leur confiance, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel qui m’a permis de réaliser les études pour lesquelles je me destine et par conséquent ce mémoire.  
À ma famille et mes amis pour leur soutien et encouragements.  
Ainsi que mon binôme Schahrazed avec laquelle j’ai tissé des liens forts en amitié que j’espère pour toujours garder.  
À tous ceux qui me sont chers. ”

- **Narimane**

# Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience nécessaires à mener ce travail à son terme.

Nos vifs remerciements à nos parents qui nous ont soutenu tout au long de notre parcours d'études et qui n'ont cessé de croire en ce travail.

En guise de reconnaissance, nous tenons à témoigner nos plus chaleureux remerciements à nos encadrants **Mme K. MEBROUK** et **Mme O. REBAS** pour l'encadrement efficace, leur aide précieuse, leurs critiques judicieuses, leur disponibilité tout au long de ce travail et sans lesquelles nous n'aurions pu le mener à bien ainsi que pour tous les conseils et les informations qu'elles nous ont prodigués avec un degré de patience et de professionnalisme sans égal et sans lesquelles nous n'aurions pu le mener à bien.

Que les membres de jury trouvent, ici, l'expression de nos sincères remerciements. **Mme S.HADDOUM** pour avoir accepté de présider le jury, **Mr A.SELATNIA** et **Mme S.SAHI** pour nous avoir fait l'honneur d'examiner notre modeste travail.

Nous remercions également l'équipe du Département des Applications Nucléaires **Mme N. BEHABILES** et **Mr D. OTSMANE** pour son aide précieuse et pour toutes les informations qu'ils nous ont transmises avec passion et pour avoir rendu notre stage au CRND une expérience très enrichissante.

Nous remercions l'ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE qui nous a donné l'occasion de faire un grand pas dans la vie ainsi que l'ensemble des enseignants du département génie chimique pour avoir fait de nous ce que nous sommes aujourd'hui.

Pour finir, nous souhaitons remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Liste des symboles

Introduction générale 13

**Partie I :**  
**Étude bibliographique 15**

**1 LA MÉDECINE NUCLÉAIRE 16**

1.1 Les radiopharmaceutiques en médecine nucléaire . . . . . 18

1.2 Les principales utilisations des radioéléments en médecine nucléaire . . . . . 19

1.2.1 Actes diagnostiques . . . . . 20

1.2.2 Actes thérapeutiques . . . . . 20

1.3 Les critères de sélection des radioéléments  
utilisés en médecine nucléaire . . . . . 21

1.3.1 Demi vie . . . . . 22

1.3.2 Pureté radiochimique . . . . . 22

1.3.3 Radioactivité spécifique . . . . . 22

1.3.4 Radiotoxicité . . . . . 23

1.3.5 Disponibilité et coût de production . . . . . 23

1.4 Le technétium . . . . . 23

1.4.1 Découverte du technétium-99m . . . . . 23

1.4.2 Structure et propriétés Chimiques . . . . . 24

1.4.3 Isotopes du tetchétium . . . . . 24

1.5 Le technétium-99m en médecine nucléaire . . . . . 24

1.5.1 Propriétés nucléaires . . . . . 25

1.6	La production du $^{99m}\text{Tc}$ . . . . .	26
1.6.1	Le générateur $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ . . . . .	26
1.7	Méthode de production du Molybdène-99 ( $^{99}\text{Mo}$ ) . . . . .	28
1.7.1	Fission . . . . .	28
1.7.2	Activation neutronique . . . . .	28
1.7.3	Méthodes alternatives de séparation du $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ . . . . .	28
1.7.4	Comparaison entre les méthodes . . . . .	29
<b>2</b>	<b>GÉNÉRALITÉS SUR LA NANOTECHNOLOGIE ET LES NANOADSORBANTS</b>	<b>31</b>
2.1	Nanotechnologie . . . . .	32
2.2	Différents nanomatériaux élaborés . . . . .	33
2.3	Méthodes d'élaboration des nanomatériaux . . . . .	33
2.3.1	Élaboration par voie physique . . . . .	34
2.3.2	Élaboration par voie chimique . . . . .	34
2.3.2.1	Méthode de Co-précipitation . . . . .	34
2.3.2.2	Méthode hydrothermale . . . . .	35
2.3.2.3	Le procédé Sol-Gel . . . . .	36
2.4	Oxyde de Zirconium $\text{ZrO}_2$ , structure et stabilité . . . . .	36
2.4.1	L'élément zirconium . . . . .	36
2.4.1.1	Oxyde de Zirconium . . . . .	37
2.4.2	Structure . . . . .	37
2.4.3	Stabilité des matériaux nanométriques $\text{ZrO}_2$ . . . . .	38
2.5	Généralités sur l'adsorption . . . . .	39
2.5.1	Types d'adsorption . . . . .	39
2.5.1.1	Adsorption physique . . . . .	39
2.5.1.2	Adsorption chimique . . . . .	40
2.5.2	Mécanisme d'adsorption . . . . .	40
2.5.3	Méthodes d'adsorption . . . . .	41
2.5.3.1	Adsorption statique . . . . .	41
2.5.3.2	Adsorption dynamique . . . . .	41
	<b>Partie II :</b>	
	<b>Partie expérimentale</b>	<b>42</b>
<b>3</b>	<b>ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE L'OXYDE DE ZIR- CONIUM</b>	<b>43</b>
3.1	Élaboration de l'adsorbant . . . . .	44



3.1.1	Synthèse d'adsorbant (ZrO <sub>2</sub> ) par la méthode Co-précipitation . . .	44
3.1.1.1	Protocole expérimental . . . . .	44
3.1.2	Synthèse d'adsorbant (ZrO <sub>2</sub> ) par la méthode Hydrothermale . . . .	46
3.2	Caractérisation de L'adsorbant . . . . .	46
3.2.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) . . . .	47
3.2.1.1	Principe . . . . .	47
3.2.2	Technique d'analyse par la DRX . . . . .	48
3.2.2.1	Principe . . . . .	48
3.2.3	Mesure de la surface spécifique (modèle BET) . . . . .	49
3.2.3.1	Principe . . . . .	50
<b>4</b>	<b>ADSORPTION DU MOLYBDÈNE SUR L'OXYDE DE ZIRCONIUM</b>	<b>51</b>
4.1	Principe de la Spectrophotométrie UV-Visible . . . . .	52
4.1.1	Loi de Beer-Lamber . . . . .	53
4.2	Établissement de la courbe d'étalonnage . . . . .	54
4.3	Cinétique d'adsorption du molybdène sur l'oxyde de zirconium . . . . .	55
4.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption . . . . .	56
4.5	Influence du pH initial de la solution . . . . .	57
4.6	Influence de la masse de l'adsorbant . . . . .	58
<b>5</b>	<b>RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS</b>	<b>59</b>
5.1	Caractérisation de ZrO <sub>2</sub> . . . . .	60
5.1.1	Aspect et rendements . . . . .	60
5.1.2	Caractérisation par FTIR . . . . .	60
5.2	Mesure de la surface spécifique . . . . .	62
5.3	Caractérisation par DRX . . . . .	62
5.4	Adsorption du molybdène . . . . .	64
5.4.1	Étude cinétique . . . . .	65
5.4.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption . . . . .	65
5.4.3	Influence du pH : . . . . .	66
5.4.4	Influence de la masse de l'adsorbant . . . . .	67
	<b>Conclusion générale</b>	<b>68</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>75</b>

# Liste des figures

1.1	Genèse des médicaments radiopharmaceutiques. . . . .	19
1.2	Schéma de désintégration du $^{99m}\text{Tc}$ et ses émissions. . . . .	25
1.3	Filiation du $^{99m}\text{Tc}$ . . . . .	26
1.4	Générateur $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ . . . . .	27
1.5	Schéma expliquant la séparation dans un générateur $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ . . . . .	27
1.6	L'activation neutronique de $^{98}\text{Mo}$ pour générer $^{99}\text{Mo}$ . . . . .	28
2.1	Représentation de l'échelle nanométrique. . . . .	33
2.2	Schéma du dispositif expérimental de synthèse. . . . .	35
2.3	Différentes structures cristalline des phases de la zircone $\text{ZrO}_2$ . . . . .	38
3.1	Formation de l'hydrogel. . . . .	44
3.2	Lavage de l'hydrogel par centrifugation. . . . .	45
3.3	Synthèse de l'oxyde de zirconium par la méthode de Co-précipitation. . . . .	45
3.4	Autoclave doublé de téflon. . . . .	46
3.5	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre (FTIR). . . . .	48
3.6	Schéma du principe d'analyse DRX. . . . .	49
3.7	Diffractomètre X'PertPro MPD de Panalytical. . . . .	49
4.1	Principe de fonctionnement D'un Spectrophotométrie UV-Visible. . . . .	52
4.2	Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert. . . . .	53
4.3	Solutions étalons de différentes concentrations (0-5 mg/ml). . . . .	54
5.1	Spectre FTIR du $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	61
5.2	Spectres FTIR du t- $\text{ZrO}_2$ obtenu par méthode de Co précipitation . . . . .	61
5.3	Spectres FTIR du t- $\text{ZrO}_2$ obtenu par méthode hydrothermale . . . . .	62
5.4	Spectre DRX du $\text{ZrO}_2$ élaboré par la méthode de co précipitation. . . . .	63

5.5	Spectre DRX du $ZrO_2$ élaboré par la méthode hydrothermale. . . . .	63
5.6	Détermination de la longueur d'onde d'absorption du complexe molybdène-acide thioglycolique. . . . .	64
5.7	Courbe d'étalonnage. . . . .	64
5.8	Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact ( $m=0.1g$ ; $V=10mL$ ; $C_{Mo}=10mg/L$ $pH=4.5$ ; $T=25^{\circ}C$ ; $w=250tr/min$ ). . . . .	65
5.9	Cinétique du pseudo 1 <sup>er</sup> ordre de l'adsorption de molybdène sur $ZrO_2$ . . .	65
5.10	Cinétique du pseudo 2 <sup>me</sup> ordre de l'adsorption de molybdène sur $ZrO_2$ . .	66
5.11	Influence du pH sur l'adsorption du molybdène par l'oxyde de zirconium ( $m=0.1g$ ; $V=10mL$ ; $C_{Mo}=10mg/L$ ; temps de contact= $20min$ ; $T=25^{\circ}C$ ; $w=250tr/min$ ). . . . .	67
5.12	Influence de la masse de l'adsorbant sur l'efficacité d'adsorption ( $V=10mL$ ; $C_{Mo}=10mg/L$ ; temps de contact= $20min$ ; $T=25^{\circ}C$ ; $w=250tr/min$ ; $pH=4$ ). . . . .	67

# Liste des tableaux

1.1	Les radioéléments les plus fréquemment utilisés en médecine nucléaire. . . . .	21
1.2	Différentes méthodes de séparation utilisées dans les générateurs $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ . . . . .	30
2.1	Quelques propriétés physiques du zirconium. . . . .	37
5.1	Rendements de synthèse de $\text{ZrO}_2$ les méthodes d'élaboration du Zirconium. . . . .	60
5.2	Paramètres des modèles du pseudo premier et pseudo deuxième ordre. . . . .	66

# Liste des abréviations

<b>BET</b>	<i>Théorie de Brunauer, Emmett et Teller</i>
<b>Bq</b>	<i>Becquerel; Unité de radioactivité du Système International.</i>
<b>Ci</b>	<i>Curie</i>
<b>CRND</b>	<i>Centre de Recherche Nucléaire de Draria</i>
<b>CSP</b>	<i>Code de la santé publique</i>
<b>Dps</b>	<i>Désintégration par seconde</i>
<b>DRX</b>	<i>Diffraction des rayons X.</i>
<b>FTIR</b>	<i>Fourier Spectrum two FT-IR</i>
<b>HEU</b>	<i>Highly enriched uranium</i>
<b>KeV</b>	<i>Kilo électron-volt</i>
<b>MeV</b>	<i>Méga électron-volt</i>
<b>MEK</b>	<i>Méthyl-éthyl-cétone</i>
<b>MRP</b>	<i>Médicament radio pharmaceutique</i>
<b>PH</b>	<i>Potentiel Hydrogène</i>
<b>PRC</b>	<i>Pureté radiochimique</i>
<b>Mo</b>	<i>Molybdène</i>
<b>Tc</b>	<i>Technétium</i>
<b><sup>99m</sup>Tc</b>	<i>Technétium-99 métastable</i>
<b>U</b>	<i>Uranium</i>
<b>UFE</b>	<i>Uranium Faiblement Enrichi</i>
<b>UHE</b>	<i>Uranium Hautement Enrichi</i>
<b>UV</b>	<i>Ultra violet</i>
<b>Zr</b>	<i>Zirconium</i>

# Liste des symboles

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
A	Absorbance	/
$C_{eq}$	Concentration initiale de l'adsorbat dans la solution	(mg/ml)
$C_t$	Concentration de l'adsorbat dans la solution à un temps t	(mg/ml)
$C_0$	Concentration initiale de l'adsorbat dans la solution	(mg/ml)
E	Efficacité d'adsorption	%
$E_\gamma$	Énergie gamma	KeV
$I_\lambda^0$	Intensité de la lumière incidente de longueur d'onde $\lambda$	cd
$I_\lambda$	Intensité de la lumière transmise de longueur d'onde $\lambda$	cd
$K_1$	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre	$\text{min}^{-1}$
$K_2$	Constante de vitesse de pseudo-second ordre	g/mg.min
L	Épaisseur de la cuve	cm
m	Masse de l'adsorbant	g
P	Pression d'équilibre du gaz adsorbé	mmHg
$P_0$	Pression de la saturation à la température d'adsorption	mmHg
Q	Quantité adsorbée	mg/g
$R^2$	Coefficient de détermination	/
RAS	Radioactivité spécifique	/
T	Température	Bq/mol
$t_{1/2}$	Demi-vie physique	s
$t_{bio}$	Demi-vie biologique	s
$t_{eff}$	Demi-vie effective	s
V	Volume de la solution	mL
$\lambda$	Longueur d'onde	nm
$\lambda_{max}$	Longueur d'onde maximale	nm
$\epsilon_\lambda$	Coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en sol	L/mg.cm
V	Volume de la solution	mL

# Introduction générale

Les produits radiopharmaceutiques à base de technétium-99m ( $^{99m}\text{Tc}$ ) sont devenus des outils très importants pour le diagnostic d'une grande variété de maladies. Actuellement, des centaines de produits radiopharmaceutiques à base de  $^{99m}\text{Tc}$  sont utilisés dans le domaine de la médecine nucléaire et plus de 80% des procédures d'imagerie diagnostique (soit 30 à 40 millions de tests) sont effectuées dans le monde chaque année [1].

Le Technetium-99m est un radionucléide métastable qui émet des rayons gamma avec une énergie gamma ( $E_\gamma$ ) de 140 keV. Cette énergie est idéale pour l'imagerie à l'aide d'une caméra gamma. De plus, il a une demi-vie de 6 heures, ce qui est suffisant pour la préparation et le contrôle de la qualité des produits radiopharmaceutiques à base de  $^{99m}\text{Tc}$ , pour l'administration aux patients avec des dommages biologiques minimales, l'accumulation dans les organes cibles et pour l'évaluation des résultats d'imagerie. Ses propriétés nucléaire et ses caractéristiques idéales pour l'imagerie médicale ont fait de lui un produit radiopharmaceutique utile très utilisé dans plusieurs procédures de diagnostic [1][2].

Le radionucléide  $^{99m}\text{Tc}$  est obtenu à partir de la désintégration bêta du molybdène-99 ( $^{99}\text{Mo}$ ) via un générateur  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  développé pour la première fois en 1958. Ces derniers, sont classés en générateurs de fission chargés en  $^{99}\text{Mo}$  produit à partir de la réaction de fission de l'uranium-235 ( $^{235}\text{U}$ ) et en générateurs de non fission [2].

Statistiquement, plus de 95% du  $^{99}\text{Mo}$  requis pour les générateurs provient de la fission. Cette réaction, se traduit par une activité spécifique élevée (supérieure à 10000 Ci/g Mo). Toutefois, ce processus génère de grandes quantités de déchets radioactifs et ne permet pas le retraitement des cibles d'uranium inutilisées, sans oublier les difficultés de traitement des produits de fission, les problèmes de sécurité et le vieillissement des réacteurs de recherche [2] [3].

La production de  $^{99}\text{Mo}$  via le processus d'activation neutronique attire l'attention comme une alternative au  $^{99}\text{Mo}$  dérivé de la fission. Cependant, la faible activité spécifique du  $^{99}\text{Mo}$  d'irradiation (<10 Ci/g Mo) est un réel obstacle tenant compte de la capacité de fixation en masse de l'alumine qui est estimé de 2 à 20mg Mo/g. Ceci, ayant des répercussions sur l'efficacité, la fonctionnalité et la taille du générateur, de sorte qu'un adsorbant à forte capacité d'adsorption est requis lors de la préparation de la colonne [1].

L'adsorbant utilisé doit avoir une excellente capacité d'adsorption de  $^{99}\text{Mo}$ , être résistant aux rayonnements ionisants et peut adsorber sélectivement le  $^{99}\text{Mo}$  mais peut bien libérer le  $^{99m}\text{Tc}$ . la solution du  $^{99m}\text{Tc}$  obtenu doit avoir une grande pureté de radionucléide et répondre aux exigences en tant que radionucléide médical (Exigences de la pharmacopée) [2].

Divers nanomatériaux ont été développés comme adsorbants, notamment : l'oxyde de titane noyé dans des polymères, le nano- $\text{ZrO}_2$ , la zircone tétragonale (t- $\text{ZrO}_2$ ), le polyacrylonitrile et les matériaux composites nano-céramiques. L'utilisation de ces nanomatériaux nécessite une synthèse détaillée, une caractérisation structurale, une analyse détaillée des caractéristiques d'adsorption et une reproductibilité à plus grande échelle pour fournir des produits conformes aux propriétés physiques et chimiques attendues afin de préparer des colonnes chromatographiques pour les générateurs de rayonnement  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ .

Le but de ce travail est d'élaborer un adsorbant qui est l'oxyde de zirconium tétragonal (t- $\text{ZrO}_2$ ) utilisé pour une meilleure rétention de molybdène de l'activation neutronique. L'étude est structurée en deux parties réparties comme suit :

- La première partie consiste en une synthèse bibliographique qui comprend deux chapitres :
  - Le premier chapitre est consacré aux définitions et notions générales sur la médecine nucléaire et la production du  $^{99m}\text{Tc}$  ;
  - Le deuxième chapitre porte sur les généralités de nanotechnologie et nanomatériaux, les méthodes d'élaborations des nanomatériaux et sur les adsorbants d'oxyde de zirconium.
- La seconde partie, essentiellement expérimentale, est subdivisée en trois chapitres :
  - Le troisième chapitre décrit le protocole de synthèse de l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) et les différentes techniques de caractérisation utilisées (FTIR, BET, DRX) ;
  - Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'adsorption du molybdène sur l'oxyde de zirconium élaboré ;
  - Le cinquième chapitre est consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus.

Enfin, les résultats et les perspectives de ce travail sont rassemblés dans une conclusion générale.



Partie I :  
Étude bibliographique

# Chapitre 1

## LA MÉDECINE NUCLÉAIRE

### Introduction

Comme pour la pénicilline avec Alexander Fleming ou la dynamite avec Alfred Nobel, la radioactivité fait partie des nombreuses découvertes faites par hasard. En effet, il s'agit d'Henri Becquerel qui le 25 février 1896, 4 jours après avoir enfermé fortuitement des sels d'uranium avec des plaques photographiques remarqua que ces dernières avaient été impressionnées par les cailloux d'uranium. Il en déduit que l'uranium émettait un nouveau type de rayonnement encore inconnu pour qui Marie Curie en 1898 donne le nom de radioactivité à cette découverte, qui va ébranler le monde scientifique [4].

Aussitôt, les physiciens se sont interrogés sur les effets des substances radioactives sur les êtres vivants. Inopinément, Becquerel qui après avoir oublié un tube de radium dans une poche de son gilet, a découvert une rougeur sur sa peau puis une brûlure, dont il a suivi l'évolution en bon scientifique. Pierre et Marie Curie ont fait de même. Dès lors, l'utilisation de la radioactivité pour le traitement des troubles cutanés débuta [4].

Les tumeurs cutanées furent traitées dès 1901, mais aussi les verrues, l'acné, l'herpès, l'eczéma. L'apport de la radioactivité dans le traitement des maladies n'a cessé de se renforcer, constituant l'un des segments les plus pointus de la médecine et associant de près les exploitants nucléaires pour la production des radioisotopes. Tout au long des années 20, les médecins rédigeront à la chaîne des ordonnances de radium pour l'arthrite, la goutte, l'hypertension, la sciatique, le lumbago et le diabète [4].

Promptement et sans discernement, l'utilisation du radium a pris une toute autre ampleur, les charlatans s'en mêlèrent et diffusèrent des publicités mensongères pour les produits commercialisés ; la laine au radium était utilisée pour combattre le froid, elle était préconisée dans la confection de layettes des nourrissons pour ses "extraordinaires effets de stimulation organique, d'excitation cellulaire" transmis par le radium. Des sous vêtements radioactifs étaient également confectionnés par le docteur Baurey. Des aliments énergétiques firent surface pareillement ; du chocolat auquel on avait adjoint du bromure de radium, ce qui avait un "effet rajeunisseur". La bêtise humaine s'étend encore plus loin car l'on trouvait des fontaines à eau radioactive, et même, un apéritif avec du radium [4].

Ce n'est qu'en 1927 qu'Hermann Joseph Muller découvre les effets mutagènes des radiations, en particulier les risques de cancer, notamment le cas de Marie Curie qui décéda à l'âge de 66 ans d'une leucémie causée par une exposition abusive aux éléments radioactifs qu'elle étudiait [4].

La prise de conscience de l'horreur et de la désolation de la radioactivité naquit en 1945 engendrée par l'explosion des bombes atomiques à Hiroshima et à Nagasaki. Cependant, l'utilisation du radium ne prit pas fin, les aiguilles de montre et les statues pieuses étaient peintes d'un mélange de radium et de sulfure de zinc, pour les rendre phosphorescentes.

Des milliers de paratonnerres radioactifs ont été installés en France également [4].

En 1950 la médecine nucléaire débuta, lorsque les médecins et physiciens ont perçu le potentiel offert par l'utilisation contrôlée de substances radioactives en faibles doses. Il s'agit d'une spécialité qui regroupe l'ensemble des techniques médicales utilisant des sources radioactives non scellées, que ce soit à des fins diagnostiques, thérapeutiques ou encore de recherches en biologie [4].

À l'inverse de l'imagerie médicale dite conventionnelle (radiologie, échographie) qui permet d'obtenir des images anatomiques et d'analyser la structure des organes, la médecine nucléaire est une spécialité d'imagerie fonctionnelle qui s'intéresse au métabolisme des organes [4].

Grâce à cette dernière, de nombreuses explorations du fonctionnement de nos organes ont été rendues possibles. Les techniques de visualisation des fonctions du corps humain ont permis de mieux connaître le vivant et de mieux le soigner. Elles ont mis à la disposition des biologistes et des médecins nucléaires des outils de diagnostic extraordinaires que ne pouvaient pas fournir les techniques de radiologie, commençant par les premiers traitements capables d'agir de l'intérieur contre le cancer de la thyroïde, de nouveaux outils d'imagerie médicale ont été ensuite développés [5].

### 1.1 Les radiopharmaceutiques en médecine nucléaire

Les radiopharmaceutiques utilisés en médecine nucléaire sont des médicaments qui, lorsqu'ils sont prêt à l'emploi, contiennent un ou plusieurs isotopes radioactifs, dénommés radionucléides, ils se présentent sous forme de sources non scellées, destinés à un usage diagnostique ou thérapeutique [6].

Un radiopharmaceutique peut être constitué par :

- L'isotope seul lorsque ce dernier présente une activité inhérente pour la cible biologique. Sous forme d'ion qui joue le rôle de traceur et de vecteur, comme pour l'Iode 131 sous forme d'iodure de sodium (NaI) pour la radiothérapie du cancer des glandes thyroïdiennes ou encore le technétium-99m sous forme de pertechnétate de sodium ( $\text{NaTcO}_4$ ) pour la scintigraphie des glandes thyroïdes et salivaires.
- Le radioisotope (traceur), qui détermine la répartition spatiale de la molécule, lui-même fixé ou complexé à un vecteur ( ion ou molécule, chimique ou biologique ) ayant un tropisme particulier pour un organe ou une fonction [7].

L'article L. 511-1 du code de la santé publique (CSP) nous permet d'avoir les définitions suivantes : [6]

- **Médicament radiopharmaceutique** (L.511-1,7) : Tout médicament qui, lorsqu'il est prêt à l'emploi, contient un ou plusieurs isotopes radioactifs, dénommés radionucléides, incorporés à des fins médicales.
- **Générateur**(L.511-1,8) : Tout système contenant un radionucléide parent déterminé servant à la production d'un radionucléide de filiation obtenu par élution ou par toute autre méthode et utilisé dans un médicament radiopharmaceutique.
- **Trousse** (L. 511-1, 9)) : Toute préparation qui doit être reconstituée ou combinée dans le produit radiopharmaceutique final.
- **Précurseur**(L.511-1,10) : Tout autre radionucléide produit pour le marquage radioactif d'une substance avant administration.  
Selon l'article L. 631 du CSP : " est défini comme radioélément artificiel tout radioélément obtenu par synthèse ou fission nucléaire ".

La figure 1.1 résume les différentes étapes permettant d'obtenir un médicament radiopharmaceutique à partir d'un radionucléide [6].

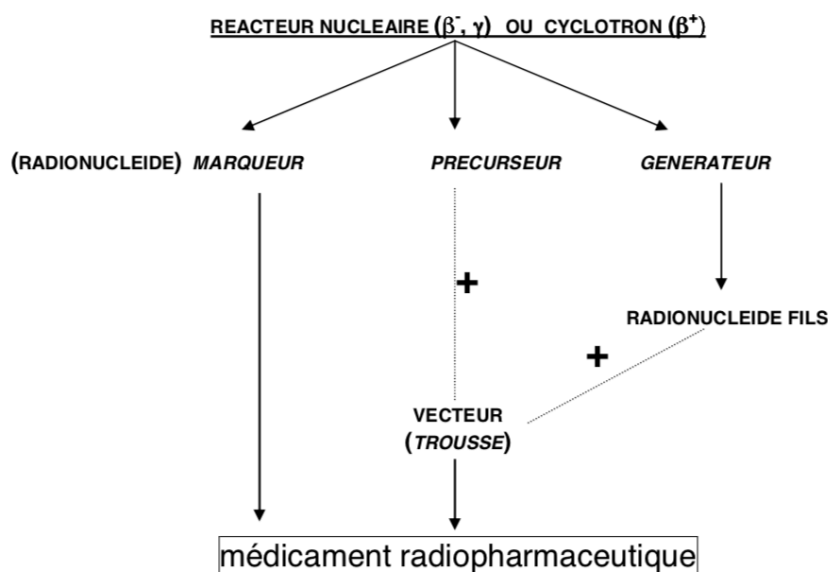


FIGURE 1.1 : Genèse des médicaments radiopharmaceutiques [6].

## 1.2 Les principales utilisations des radioéléments en médecine nucléaire

Depuis le début du XXe siècle, la radioactivité a été associée au traitement médical. Son utilisation dans le traitement des maladies n'a cessé de croître et de se renforcer, constituant l'un des segments les plus pointus de la médecine et associant de près les exploitants nucléaires pour la production des radioisotopes [8].

Les radio-isotopes à usage médical sont utilisés couramment en médecine nucléaire depuis plus de 50 ans. Associés à la molécule pharmaceutique adéquate, ils constituent un médicament radio pharmaceutique (MRP). Ils sont destinés à 95 % à des actes diagnostiques et à 5 % à des actes thérapeutiques [8].

### 1.2.1 Actes diagnostiques

La médecine nucléaire diagnostique consiste à utiliser des traceurs radioactifs pour visualiser et/ou mesurer la fonction d'un organe [9].

Les conditions requises pour qu'un radioélément soit utilisé en diagnostic sont les suivantes [6] [10].

- Émission de rayonnements  $\gamma$  avec une énergie comprise entre 100 et 200 keV ; ou une émission  $\beta^+$ ,
- Absence de particules fortement ionisantes ( $\alpha$  ou  $\beta^-$ ) ;
- Pouvoir de pénétration suffisamment élevé pour explorer l'organisme en profondeur ;
- Une dose dépourvue de toxicité chimique et à une activité la plus faible possible, de façon à limiter l'exposition du patient aux radiations ;
- Période effective relativement courte.

### 1.2.2 Actes thérapeutiques

Comme pour l'imagerie, les radioéléments utilisés dans un but thérapeutique sont sélectionnés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, de leur mode de production et des paramètres biologiques relatifs à l'utilisation :

- les radionucléides à visée thérapeutique sont d'une haute énergie (émetteurs  $\beta$ ) destinés à irradier de façon sélective certains tissus, entraînant le blocage des processus de division cellulaire puis la mort des cellules cibles. Pour une très grande majorité, des émetteurs  $\beta^-$  dont l'énergie de rayonnement varie de 0,5 à 2 MeV [10].
- Les émetteurs utilisés doivent avoir un tropisme sélectif élevé pour le tissu cible et être d'une grande pureté nucléidique.
- Disponibilité en routine d'activités importantes de radioéléments à un coût raisonnable.

La thérapie à l'aide de sources radioactives non scellées comprend le traitement de la thyroïde (hyperthyroïdie et cancer de la thyroïde) à l'aide d'iode radioactif, palliation

de la douleur des métastases osseuses à l'aide d'agents de recherche d'os radioactifs et d'autres [9].

Le tableau 1.1 répertorie les radioéléments les plus fréquemment utilisés en médecine nucléaire :

TABLEAU 1.1 : Les radioéléments les plus fréquemment utilisés en médecine nucléaire [6].

Isotope	Période	Etat physico-chimique	Principales applications
<b>UTILISATIONS DIAGNOSTIQUES</b>			
Technétium 99m	6h	Pertechnétate	Nombreuses explorations scintigraphiques
Iode 123	13,2 h	Iodure	Explorations thyroïdiennes
Iode 125	60j	Iodure	Volume plasmatique
Indium 111	2,8j	Chlorure	Explorations hématologiques
Chrome 51	27,7j	Chromate	
Gallium 67	3,3j	Citrate	Détection des foyers infectieux
Xénon 133	5,2j	Solution ou gaz	Explorations pulmonaires
Thallium 201	3j	Chlorure	Scintigraphie myocardique
Fluor 18 ( $\beta^+$ )	1,83h	Fluorure	Nombreuses explorations cancérologiques
<b>UTILISATIONS THERAPEUTIQUES</b>			
Iode 131	8,02 j	Iodure	Traitements hyperthyroïdiens Hépatocarcinome Cancers de la thyroïde
Phosphore 32	14,3j	Phosphate	Traitement des polyglobulies
Samarium 153	1,93j	Hydroxyéthylène diphosphonate	Traitement des douleurs liées aux métastases osseuses
Strontium 89	50,6 j	Chlorure	

Parmi ces isotopes, nous allons s'intéresser au technétium-99 métastable qui demeure le radioélément de choix dans le cadre d'une indication diagnostique, Il est employé dans la majorité des examens hospitaliers puisqu'il répond parfaitement aux besoins par ses critères et ses propriétés nucléaires bien adaptées.

### 1.3 Les critères de sélection des radioéléments utilisés en médecine nucléaire

Le choix du radioélément dépend tout d'abord de l'application que l'on souhaite pour le radiopharmaceutique. Pour le diagnostic, le radioélément devra émettre des rayonnements  $\gamma$  ou  $\beta^+$  pénétrants et peu ionisants pour limiter les risques de dosimétrie élevée tout en étant détectable par voie externe. Par contre, pour la thérapie, il est nécessaire d'avoir des rayonnements ionisants de type  $\beta^-$  ou  $\alpha$  pour assurer la destruction de la cellule [11]. Il existe aussi d'autres facteurs qui doivent être pris en considération, ils peuvent inclure :

### 1.3.1 Demi vie

La demi-vie  $t_{\frac{1}{2}}$ , appelée aussi période radioactive, est définie comme le temps nécessaire à un isotope donné pour perdre la moitié de sa radioactivité. Chaque radionucléide a sa propre demi-vie particulière invariable, quelle que soit la quantité ou la forme du matériau [12].

Sur le plan pratique, la période du radionucléide doit être suffisamment longue pour favoriser une fixation optimale au niveau de la cible et suffisamment courte pour limiter l'exposition du patient. En tenant compte de ces deux conditions, on définit deux facteurs : la demi-vie biologique ; temps pendant lequel l'activité du radiopharmaceutique décroît de moitié selon une élimination biologique notée  $t_{bio}$ , et la demi-vie physique  $t_{\frac{1}{2}}$  pour donner la demi-vie effective  $t_{eff}$  selon la formule suivante :

$$\frac{1}{t_{eff}} = \frac{1}{t_{bio}} + \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}}$$

les radionucléides ayant une période longue peuvent être utilisés en thérapie mais leur application reste désormais limitée car il vaut mieux les remplacer par des radionucléides de période plus courte [11].

### 1.3.2 Pureté radiochimique

La pureté radiochimique (PRC) d'un produit radiopharmaceutique est définie comme le pourcentage de la radioactivité totale présente sous la forme chimique désirée dans un produit pharmaceutique radioactif. Sans PRC acceptable dans un produit radiopharmaceutique diagnostique, l'interprétation des images peut être compromise, ce qui peut retarder le diagnostic et l'exposition inutile au rayonnement, car l'étude de médecine nucléaire doit être répétée. Avec un produit radiopharmaceutique thérapeutique, une PRC inacceptable peut mener à la localisation radiopharmaceutique dans une cible non intentionnelle, ce qui peut entraîner des dommages aux organes. Dans la pratique clinique, l'analyse du PRC doit être rapide, précise et économique [7].

### 1.3.3 Radioactivité spécifique

La radioactivité d'un radionucléide mesurée dans un mélange isotopique est une activité spécifique qui est évaluée en becquerels (Bq), l'unité de radioactivité du Système International ou en curies (Ci) par mole du mélange isotopique. Cette radioactivité spécifique est maximale lorsque le radionucléide est pur [11].



### 1.3.4 Radiotoxicité

La radiotoxicité d'un radionucléide mesure sa capacité à générer des dommages cellulaires par rayonnement. Elle dépend de la nature des particules émises, de leur énergie, du taux de fixation et de la vitesse d'élimination de ce radioélément. Les rayonnements  $\alpha$  et  $\beta$  sont absorbés très rapidement par la matière et délivrent ainsi, dans le cas d'une cinétique d'élimination lente, une irradiation locale élevée, ces rayonnements peuvent être utilisés en thérapie mais les émetteurs  $\alpha$  sont peu utilisés du fait de leur très forte radiotoxicité [10].

### 1.3.5 Disponibilité et coût de production

La disponibilité du radionucléide dépend du mode de production. Le plus souvent, du fait de leur faible durée de vie, la production des radionucléides doit se faire à proximité des centres de production (réacteur, accélérateur), ce qui est un facteur limitant et a une influence sur le coût d'obtention. Le mode de production le plus adapté pour la préparation de radionucléides pour la médecine nucléaire est le générateur.

De plus, le coût de production dépend également du rendement d'obtention du radionucléide. Par exemple, le  $^{99m}\text{Tc}$ , issu d'un générateur  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ , peut être séparé du  $^{99}\text{Mo}$  par colonne chromatographique avec un rendement supérieur à 95% et de manière aisée, ou par sublimation, nécessitant une mise en œuvre assez lourde et avec un rendement de séparation de 25% [10].

La sélection d'un radioélément résulte d'un compromis entre ses caractéristiques nucléaires, sa disponibilité et son coût de revient qui découle de sa polyvalence d'utilisation.

## 1.4 Le technétium

### 1.4.1 Découverte du technétium-99m

Le technétium, cet élément artificiel de numéro atomique 43 a été prévu par Mendeleïev en 1871, sous le nom ekamanganese, mais il n'a été isolé qu'en 1937 par les italiens Emilio Segrè et Carlo sous la forme de son isotope 97 après irradiation aux deutons du molybdène. Son appellation vient du mot grec "technetos" qui veut dire artificiel pour rappeler qu'il fut le premier élément artificiel connu [10].

Le technétium 99 métastable, fut isolé en 1939 par Seaborg et Segrè par bombardement sur du molybdène puis en 1940 par Segrè et Wu dans les produits de fission de l'uranium [7].

### 1.4.2 Structure et propriétés Chimiques

Le technétium (Tc) est un métal argenté-gris de la deuxième série des éléments de transition appartenant au groupe VII B : comme le manganèse et le rhénium, il possède sept électrons « s » et « d » sur la couche de valence (configuration électronique [Kr]  $4d^5 5s^2$ ). Comme tous les éléments de transition sa chimie est dominée par la formation de complexe métal/ligand donneur, le terme complexe désigne un atome ou un ion métallique central (atome accepteur, ici c'est le  $^{99}\text{Tc}$ ) entouré d'un ensemble de ligands (ion ou molécule donneur d'électrons, des amines, des amides..) [10] [13].

Le degré d'oxydation du technétium varie de -I à +VII. Cependant, les degrés les plus courants dans la chimie du technétium sont les degrés +I, +III et +V qui sont stables en présence d'eau ; les autres degrés d'oxydation ne se forment qu'en présence de ligands autres que l'eau. En solution aqueuse, à potentiel élevé et à pH physiologique, sa forme stable est l'anion  $\text{TcO}_4^-$  (+VII) [10].

### 1.4.3 Isotopes du tetchétium

Il y a vingt-deux isotopes rapportés du technétium avec des masses s'étendant de 90 à 111. Tous les isotopes de technétium sont radioactifs. C'est un de deux éléments avec  $Z < 83$  qui n'ont aucun isotope stable ; l'autre élément est prométhium ( $Z = 61$ ).

Le technétium a trois isotopes radioactifs à vie longue : [14]

- $^{97}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 2,6 \times 10^6$  années).
- $^{98}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 4,2 \times 10^6$  années).
- $^{99}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 2,1 \times 10^5$  années).
- $^{95m}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 61$  jours), "m" représente l'état métastable.
- $^{99m}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 6,01$  heures), l'isotope le plus utile du technétium, il est employé dans beaucoup de préparations radioactives médicales en raison de plusieurs paramètres.

## 1.5 Le technétium-99m en médecine nucléaire

Comme nous l'avons déjà mentionné, le  $^{99m}\text{Tc}$  répond parfaitement aux exigences de la discipline du diagnostic, il est le radioélément de choix, employé dans plus de 95% des examens hospitaliers effectués. Il présente un intérêt primordial dans la médecine nucléaire du fait de :

- Son émission des rayons  $\gamma$  pure d'une énergie photonique de 140 keV bien adaptée au matériel de détection par gamma caméra à cristaux d'iodure de sodium, assez énergétique pour traverser les tissus vivants [7].
- Sa demi-vie physique relativement "courte" et sa demi-vie biologique de 1 jour, permettent des procédures de balayage qui collectent des données rapidement sans pour autant exposer le patient à des radiations inutiles [10].
- Sa chimie riche, ce qui permet d'avoir accès, en association avec les vecteurs appropriés, à une large gamme de radiopharmaceutiques spécifiques par exemple du squelette, du cœur, du cerveau ou de certaines souches de cellules cancéreuses [7].
- Sa faible radiotoxicité, sa disponibilité grâce à l'existence d'un générateur et son faible coût d'exploitation [15].

### 1.5.1 Propriétés nucléaires

Cet isomère nucléaire métastable est un produit de désintégration dont le noyau reste dans un état excité qui dure beaucoup plus longtemps que ce qui est typique. Le noyau finira par se désexciter jusqu'à son état fondamental par l'émission de rayons gamma ou d'électrons de conversion interne tout en réarrangeant les nucléons sans transmuter le technétium en un autre élément.

Le  $^{99m}\text{Tc}$  se désintègre principalement par émission gamma ( $^{99m}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc} + \gamma$ ). Environ 98,6% de ces désintégrations gamma se traduisent par des rayons gamma de 140,5 keV et les 1,4% restants sont des gammas d'une énergie légèrement supérieure à 142,6 keV [2].

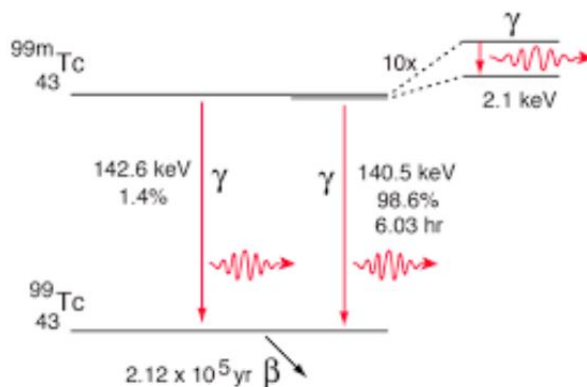


FIGURE 1.2 : Schéma de désintégration du  $^{99m}\text{Tc}$  et ses émissions [16].

## 1.6 La production du $^{99m}\text{Tc}$

En pratique, le  $^{99m}\text{Tc}$  est issu de la décroissance radioactive (désintégration bêta) de  $^{99}\text{Mo}$  fixé en milieu acide sur une colonne d'alumine. Cette colonne est placée dans une protection plombée constituant le générateur  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ .

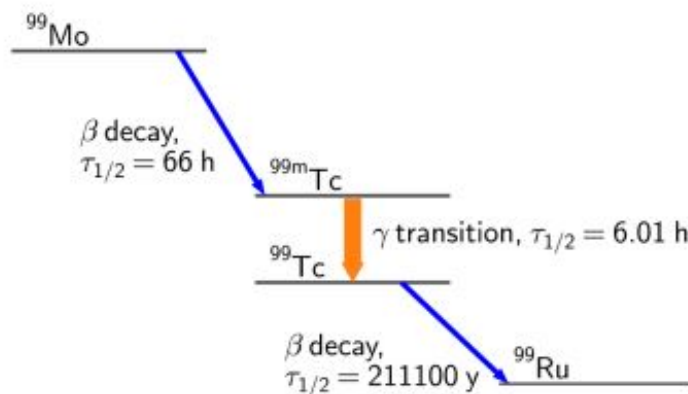


FIGURE 1.3 : Filiation du  $^{99m}\text{Tc}$  [17].

Il peut également être produit en petites quantités à partir de cyclotrons et d'accélérateurs : [18]

- Dans un cyclotron en bombardant une cible de Molybdène-100 avec un faisceau de protons pour produire du Technétium-99m directement.
- Dans un accélérateur linéaire pour générer du Molybdène-99 en bombardant un Molybdène-100 cible avec des rayons X à haute énergie.

### 1.6.1 Le générateur $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$

Le principe du générateur ( $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ ) a fait l'objet d'évolutions permanentes depuis son introduction en 1958 par Walter Tucker et Margaret Greens (Brookhaven National Laboratory). Il s'agit d'une relation décroissante entre le  $^{99}\text{Mo}$  en tant que radio-nucléide parent et le  $^{99m}\text{Tc}$  en tant que le radionucléide fils. Le  $^{99}\text{Mo}$  se désintègre en  $^{99m}\text{Tc}$  jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Les deux radionucléides de ce générateur sont séparés par la technique de chromatographie sur colonne utilisée dans la plupart des générateurs commerciaux de  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  [1].

Le système est constitué d'une colonne d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) chargée en  $^{99}\text{Mo}$  enfermée dans un conteneur de plomb [10], un réservoir de liquide d'éluion constitué par une solution stérile isotonique de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  (0.9%), un site de prélèvement constitué par une aiguille fixée en sortie de la colonne d'alumine. Le ( $^{99}\text{Mo}$ ) sous forme d'ion molybdate ( $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ ), se désintègre en ion pertechnétate ( $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ).

La pénétration de l'aiguille dans le bouchon d'un flacon sous vide entraîne une aspiration du liquide d'élué ( NaCl ) à travers la colonne ou un processus d'échange d'ions aura lieu entre le chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et des ions pertechnétate ( $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ) donnant du pertechnétate de sodium ( $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$ ) qui est entraîné par le liquide d'élué car le technétium  $^{99m}\text{Tc}$  n'a aucune affinité pour l'alumine du fait de sa charge unique, contrairement au molybdène pour lequel l'affinité est très forte et qui reste retenus sur la colonne et adsorbé par l'alumine [2] [13].

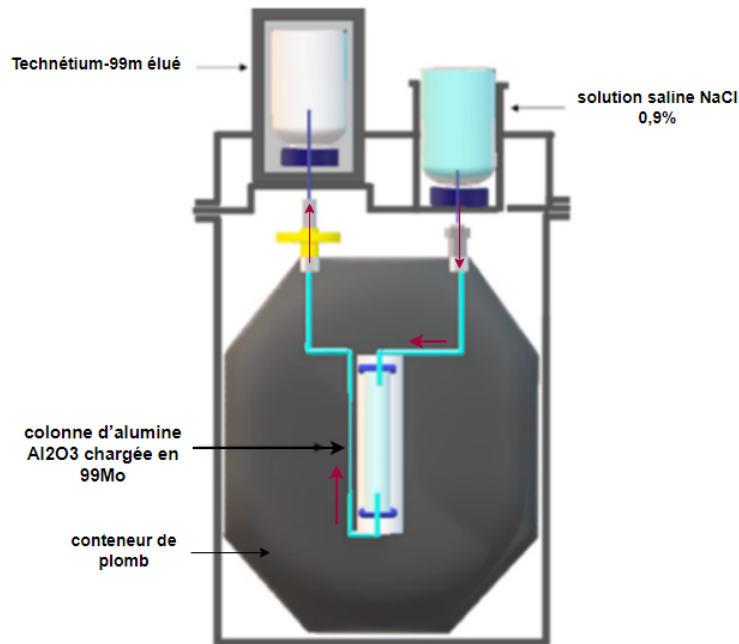


FIGURE 1.4 : Générateur  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  [19].

Un profil d'élué typique est donné à la figure 1.5 :

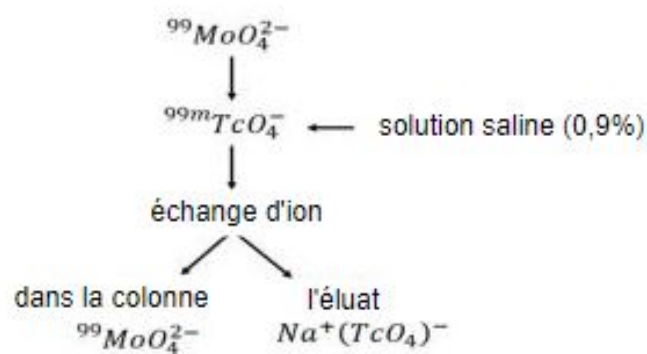


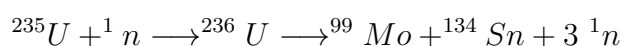
FIGURE 1.5 : Schéma expliquant la séparation dans un générateur  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  [2].

## 1.7 Méthode de production du Molybdène-99 ( $^{99}\text{Mo}$ )

### 1.7.1 Fission

La majorité du  $^{99}\text{Mo}$  produit à des fins médicales provient de la fission de cibles à base d'uranium hautement enrichi (UHE) comme l'alliage uranium-aluminium. La production de  $^{99}\text{Mo}$  est également possible à partir d'une cible basée sur l'uranium faiblement enrichi (UFE). Toutefois, cela réduirait le rendement de  $^{99}\text{Mo}$  à environ 20% de celui généré par l'UHE par rapport à la masse cible [2].

La réaction de fission pour la production du  $^{99}\text{Mo}$  est :



### 1.7.2 Activation neutronique

Le  $^{99}\text{Mo}$  est produit par l'irradiation neutronique des cibles stables de  $^{98}\text{Mo}$  (par exemple sous forme d'oxyde de molybdène naturel  $98\text{ MoO}_3$ ) placée dans un réacteur, il est techniquement faisable et utilisable avec presque n'importe quel réacteur de recherche [2].

Dans ce processus, les noyaux  $^{98}\text{Mo}$  capturent les neutrons et se transforment en isotope  $^{99}\text{Mo}$ . La réaction de capture est illustrée sur la figure 1.6 : [2]

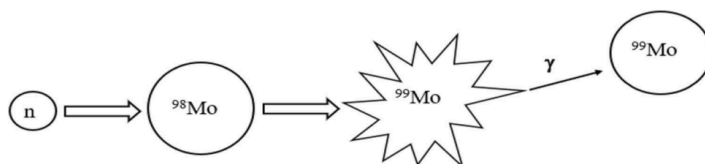


FIGURE 1.6 : L'activation neutronique de  $^{98}\text{Mo}$  pour générer  $^{99}\text{Mo}$  [2].

### 1.7.3 Méthodes alternatives de séparation du $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$

En plus des générateurs  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  basés sur la séparation chromatographique sur colonne à base d'alumine, qui est la technique de séparation la plus largement utilisée, il existe différentes méthodes alternatives pour séparer le  $^{99m}\text{Tc}$  du  $^{99}\text{Mo}$  :

- **Extraction par solvant**

Les procédés de séparation du  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  dans les systèmes d'extraction par solvant sont effectués dans des cellules chaudes bien blindées généralement installées à l'intérieur des locaux d'un établissement de recherche nucléaire sous la supervision

d'un personnel bien formé et qualifié. Il se compose essentiellement d'un appareil en verre-quartz ou en acier inoxydable dans lequel le  $^{99}\text{MoO}_3$  activé, est dissous dans un acide ou une base (HCl, NaOH) et mélangé avec un solvant organique tel que la méthyl-éthyl-cétone (MEK) pour concentrer préférenciellement le  $^{99m}\text{Tc}$  sur le  $^{99}\text{Mo}$ .

Une fois l'équilibre atteint, le solvant organique contenant le  $^{99m}\text{Tc}$  produit par désintégration est séparé de la phase aqueuse, tout en produisant une poudre blanche de sel de technétium. Ce sel soluble dans l'eau est ensuite dissous dans une solution saline physiologique stérilisée (0,9% NaCl) pour distribution aux utilisateurs dans les hôpitaux après que les procédures de contrôle de qualité appropriées aient été effectuées de manière satisfaisante [2].

- **Générateur de sublimation**

La séparation du  $^{99m}\text{Tc}$  et du  $^{99}\text{Mo}$  dans le générateur de sublimation est réalisée en soumettant le  $\text{MoC}_3$  activé à une température supérieure à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (traitement thermique) pour sublimer un oxyde de  $^{99m}\text{Tc}$  pour la collecte et la dissolution dans une solution saline physiologique. Alors que les systèmes de sublimation produisent  $^{99m}\text{Tc}$  du la plus haute pureté et la plus haute concentration de radioactivité, ils doivent être installés dans une cellule chaude blindée [2].

- **Gel-générateur de molybdate**

Plusieurs chercheurs ont proposé un générateur de gel à base de molybdate de zirconium obtenu facilement par la réaction  $(n, \gamma)$  du molybdène naturel [20][21]. Le générateur a été préparé à l'aide de Colonne de gel  $\text{Zr}^{99}\text{Mo}$  [2].

### 1.7.4 Comparaison entre les méthodes

Les générateurs de type chromatographique présentent plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes de séparation, notamment la taille compacte, la facilité de transport et la séparation  $^{99m}\text{Tc}$  à haut rendement et pureté [2]. Plus de 95% du  $^{99}\text{Mo}$  requis pour les  $^{99m}\text{Tc}$  provient de la fission de cibles d'uranium  $^{235}\text{U}$  [3]. Cette réaction de fission se traduit par une activité spécifique élevée de  $^{99}\text{Mo}$  ( $> 10000\text{ Ci/g Mo}$ ) [1]. Toutefois, ce processus génère de grandes quantités de déchets radioactifs et ne permet pas le retraitement des cibles d'uranium inutilisées, sans oublier les difficultés de traitement des produits de fission, les problèmes de sécurité et le vieillissement des réacteurs de recherche [1].

Des technologies de remplacement pour le générateur  $^{99m}\text{Tc}$  de fission utilisent l'activation neutronique du molybdène fourniraient une voie moins complexe, moins coûteuse et plus pratique pour la production et l'utilisation indigènes de  $^{99m}\text{Tc}$  mais donne une activité spécifique relativement faible ( $<10\text{ Ci / g Mo}$ ).

Notez que les techniques d'extraction par solvant et de séparation par sublimation sont également largement utilisées en Inde et en Thaïlande avec une faible activité spécifique tandis que le Kazakhstan et la Roumanie utilisent des générateurs de gel [2].

Le tableau 1.2 donne un exemple typique des différentes méthodes de séparation utilisées dans les générateurs  $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  pour séparer  $^{99m}\text{Tc}$ .

TABLEAU 1.2 : Différentes méthodes de séparation utilisées dans les générateurs  $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  [2].

Méthodes de séparation du $^{99}\text{Mo}$ et $^{99}\text{Tc}$	Efficacité de séparation de $^{99m}\text{Tc}$ (%)	Avantages	Désavantages
Processus de fission (chromatographie)	80-95	- activité spécifique élevée - portative	- couteuse - processus long et complexe - grandes quantités de déchets radioactifs - vieillissement des réacteurs
Activation neutronique (chromatographie)	80-95	- simple - portative - propre - pas très couteuse	- faible activité spécifique
Extraction par solvant	50-75	- faible coût - rendement de séparation élevé	- complexe - risque d'incendie
Générateur de sublimation	30-50	-aucun traitement chimique	- complexe - non suffisamment développé
Gel-générateur de molybdate	80-95	- simple - portative	- faible activité spécifique

## Conclusion

La demande croissante de  $^{99m}\text{Tc}$  et le problème inhérent associé à la production de  $^{99}\text{Mo}$  à partir de produits de fission ont accru l'intérêt pour des sources alternatives de  $^{99}\text{Mo}$  économiquement réalisables.

La production de  $^{99}\text{Mo}$  par activation neutronique, procédé sûr, économique et écologique, semble être la solution aux problèmes de fission.

Néanmoins, cette alternative est conditionnée par l'utilisation de matériaux adsorbants de haute capacité, largement supérieure à celle de l'alumine 2-20mg/g Mo afin de tenter d'améliorer l'activité volumique spécifique.



## Chapitre 2

# GÉNÉRALITÉS SUR LA NANOTECHNOLOGIE ET LES NANOADSORBANTS

### Introduction

La dernière décennie a témoigné des efforts sans précédent pour développer les nanomatériaux comme une nouvelle génération d'adsorbants de  $^{99}\text{Mo}$ . Les nanomatériaux ont des propriétés physicochimiques uniques qui dépendent non seulement de leur composition chimique, mais aussi de leur taille et de leur forme. Le nanomatériau a une taille ridiculement petite, une grande surface spécifique et une surface réactive largement distribuée. L'une des propriétés spécifiques des nanomatériaux est qu'ils ont un pourcentage élevé d'atomes de surface. Un grand rapport surface/volume augmente l'énergie de surface globale, augmentant ainsi la réactivité et la capacité d'adsorber fortement les ions métalliques dans la solution [1].

Le concept d'utilisation de nanomatériaux comme nouveau type d'adsorbant à haute capacité dans la chimie d'interface/de séparation, non seulement améliore le processus de séparation chromatographique de colonne, mais représente également un défi pour développer des générateurs de radionucléides innovants [22].

L'utilisation d'adsorbants à base de nanomatériaux dans la chromatographie en colonne pour les générateurs de radionucléides repose sur plusieurs caractéristiques, à savoir une excellente capacité d'adsorption; une grande surface pour obtenir une capacité d'adsorption élevée; une cinétique d'adsorption rapide; une sélectivité contre certains radionucléides; une meilleure stabilité radiologique, mécanique et thermique et la possibilité de la régénération et la réutilisation [23].

La recherche et le développement de nanomatériaux en tant qu'adsorbants au  $^{99}\text{Mo}$  produit par activation neutronique dans les générateurs  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  ont été réalisés par Chakravarty et autres. En synthétisant de la titane nanocristalline (TiP), de l'alumine nanocristalline ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et de la nano-zircone tétragonale (t- $\text{ZrO}_2$ ) qui sera le but de notre travail [23].

### 2.1 Nanotechnologie

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor, elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Il est clairement établi qu'à cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales. Ainsi, les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et optiques qui dépendent de la taille des nanostructures et peuvent différer du matériau massif. Ces propriétés nouvelles font des nanomatériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique [24].

Les nanotechnologies reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit.

Elles regroupent l'ensemble des techniques permettant de fabriquer, de caractériser et de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm) [24].

Il convient de définir un nanomatériau comme un matériau composé ou constitué complètement ou en partie de nano-objets dont l'une au moins des trois dimensions physiques est comprise entre 1 et 100 nm, qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Ces nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels [24].

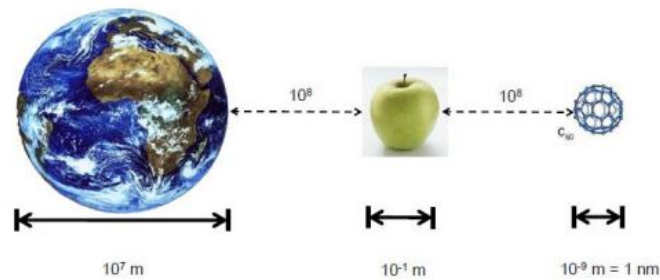


FIGURE 2.1 : Représentation de l'échelle nanométrique [24].

## 2.2 Différents nanomatériaux élaborés

Les nanomatériaux peuvent être classés en trois familles selon leurs formes d'utilisation : [25]

- **Nanomatériaux de dimension 1 (1D) :**  
Ils sont des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres sont significativement supérieures, comme les nano-feuillets.
- **Nanomatériaux de dimension 2 (2D) :**  
Comme les nanotubes ou nano fibres dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique.
- **Nanomatériaux de dimension 3 (3D) :**  
Désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique.

## 2.3 Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-matériaux, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nanomatériaux, sont classés en deux grandes catégories :

- Élaboration par voie physique.
- Élaboration par voie chimique.

### 2.3.1 Élaboration par voie physique

La plupart des méthodes physiques d'élaboration de nanomatériaux, sont basées sur le principe suivant : vaporisation à haute température du matériau ou de précurseurs, suivi d'une condensation sur une paroi froide. Plusieurs sources de chaleurs peuvent être utilisées : les fours classiques, les fours solaires, les lasers..., elles sont mises en œuvre en atmosphère oxydante, inerte ou réductrice [26].

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur produite par le matériau par chauffage (fusion ou sublimation) ou par bombardement (faisceau d'électrons, laser).

Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre, puis le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide.

Une autre voie d'obtention des nanopoudres consiste à utiliser l'action de microondes sur des poudres de tailles micrométriques. Cette méthode a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production en continu des poudres de toute nature [26].

### 2.3.2 Élaboration par voie chimique

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : La méthode Co-précipitation, la méthode hydrothermale et la méthode sol-gel.

#### 2.3.2.1 Méthode de Co-précipitation

La Co-précipitation à partir d'une solution est l'une des procédés les plus anciens pour la préparation des nanomatériaux.

Elle consiste en la préparation d'une solution aqueuse contenant le cation désiré, puis la mélanger avec une solution contenant l'agent précipitant. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage, séchage et puis traitement thermique pour aboutir au produit désiré.

Avec cette méthode deux étapes sont donc nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite, c'est la prépara-

tion d'une solution aqueuse contenant le cation désiré, puis la mélanger avec une solution contenant l'agent précipitant. Celle-ci permet soit l'obtention directe de l'oxyde attendu, soit l'obtention des précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu [26].

La méthode de Co-précipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. En plus, cette méthode a d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs et la bonne homogénéité. Cependant, elle est très sensible au pH, au temps d'agitation et à l'ordre d'introduction des réactifs dans la solution du précipitant [27].

En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique [26].

### 2.3.2.2 Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux ou non aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux directement à partir de solution. La définition du mot hydrothermal a connu plusieurs modifications dérivées des mots originaux grecs : « Hydros » signifie l'eau et « thermos » signifie la chaleur [27] [28].

La méthode hydrothermale nécessite des installations qui doivent fonctionner régulièrement et de manière fiable dans des conditions extrêmes de température et de pression. L'appareil hydrothermal approprié est l'autoclave, ou encore un réacteur ou une cuve sous pression, il se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions hydrothermales.

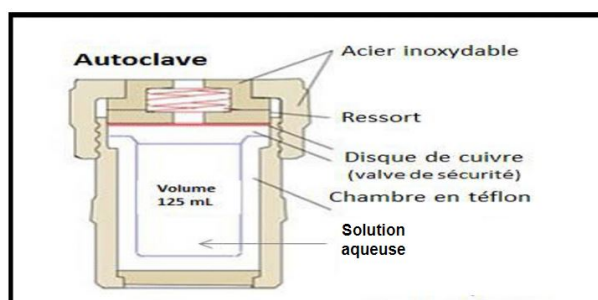


FIGURE 2.2 : Schéma du dispositif expérimental de synthèse [29].

### 2.3.2.3 Le procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel consiste en une réaction de polymérisation inorganique effectuée en solution à partir de précurseurs moléculaires en solution. Cette polymérisation met en jeu des réactions d'hydrolyse et de condensation, s'effectuant le plus souvent à température ambiante, qui aboutissent à une solution colloïdale en suspension appelée « sol ».

Le gel résultant d'une polycondensation est un solide amorphe et tridimensionnel de macromolécules gorgé de solvant et contenant des pores submicrométriques. Si les particules sont reliées par des forces physiques, le gel d'agrégats ramifiés est dit « colloïdal », et si la cohésion est due à des liaisons chimiques, le gel est appelé « polymérique ».

La structure et la morphologie de matériau dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chacune des réactions. Ces contributions sont assujetties aux conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau moléculaire (structure des précurseurs moléculaires, réactivités des alcoxydes) et externes (taux d'hydrolyse, nature du catalyseur, concentration de l'alcoxyde métallique, solvant, température et pH) [30].

## 2.4 Oxyde de Zirconium $ZrO_2$ , structure et stabilité

### 2.4.1 L'élément zirconium

C'est un métal dur de couleur argentée brillante, de transition du groupe 4 et de la période 5 de la classification périodique des éléments chimiques de Mendeleïev. Sa configuration électronique est  $[Kr]s^24d^2$ ; il a donc 4 électrons de valence et donc un état d'oxydation +IV. Il possède des propriétés physiques et chimiques uniques qui le rendent particulièrement adapté à un large éventail d'applications industrielles et scientifiques [31].

#### 1. Aspect et abondance :

Le zirconium est le vingtième élément le plus abondant de la croûte terrestre mais il n'est pas présent à l'état pur mais associé à des oxydes de silice ( $ZrSiO_4$ ) ou en tant qu'oxyde libre ( $ZrO_2$ ) et moins fréquemment de Baddeleyite [31].

#### 2. Propriétés chimiques :

Le métal est extrêmement résistant à l'oxydation du fait de la formation d'un film d'oxyde,  $ZrO_2$ , en présence d'humidité et qui est stable, cet oxyde n'est pas affecté par les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique) ou les bases. Du fait de sa résistance à la corrosion le zirconium est très utilisé dans l'industrie chimique comme agent anticorrosif. De même, en raison de ses excellentes propriétés aux tempéra-

tures élevées, et couplées à sa faible absorption des neutrons, il est utilisé dans la construction des réacteurs nucléaires [32].

### 3. Propriétés physiques :

Quelques propriétés physiques sont résumées dans le tableau 2.1 :

TABLEAU 2.1 : Quelques propriétés physiques du zirconium [32].

État ordinaire	solide
Point de fusion	1855 $C^{\circ}$
Point d'ébullition	4409 $C^{\circ}$
Rayon atomique	0,160 nm
Rayon ionique	0,080 nm
Masse volumique (à 20 $^{\circ}C$ )	6490 $kg.m^{-3}$
Température critique de supraconductivité	0,61 K
Résistance à la traction (à l'état recuit)	350-390 MPa

#### 2.4.1.1 Oxyde de Zirconium

Le dioxyde de zirconium ou zircone, « zirconia » en anglais, se voit le seul oxyde stable dérivé du métal Zr- $\alpha$ . C'est un composé inorganique considérée comme une céramique technique d'aspect opaque ou aussi transparente sous sa forme cristalline [33].

#### 2.4.2 Structure

A pression atmosphérique, la zircone existe sous trois formes cristallines : monoclinique, tétragonale et cubique. Il est également présent sous la forme orthorhombique lors de traitements à des pressions élevées [34].

- La phase monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>) :

A température et pression ambiantes, la phase thermodynamiquement stable de la zircone est la phase monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>), elle dérive de la structure fluorine, le cation  $Zr^{4+}$  est en coordinence 7 (i.e. l'atome central est lié à sept atomes aux sommets d'une bipyramide pentagonale).

- La phase tétragonale (t-ZrO<sub>2</sub>) :

Entre 1130 $^{\circ}C$  et 2300 $^{\circ}C$  la phase stable est la phase tétragonale (t-ZrO<sub>2</sub>) qui a aussi une structure de type fluorite distordue, elle est obtenue par une distorsion du réseau. Le cation  $Zr^{4+}$  en coordinence 8.

- La phase cubique :

Au-dessus de 2300  $^{\circ}C$  la zircone est cubique (c-ZrO<sub>2</sub>) avec une structure fluorite et présente un ion  $Zr^{4+}$  au centre d'un cube parfait de huit anions oxyde, que l'on peut considérer comme la somme de deux tétraèdres réguliers identiques.

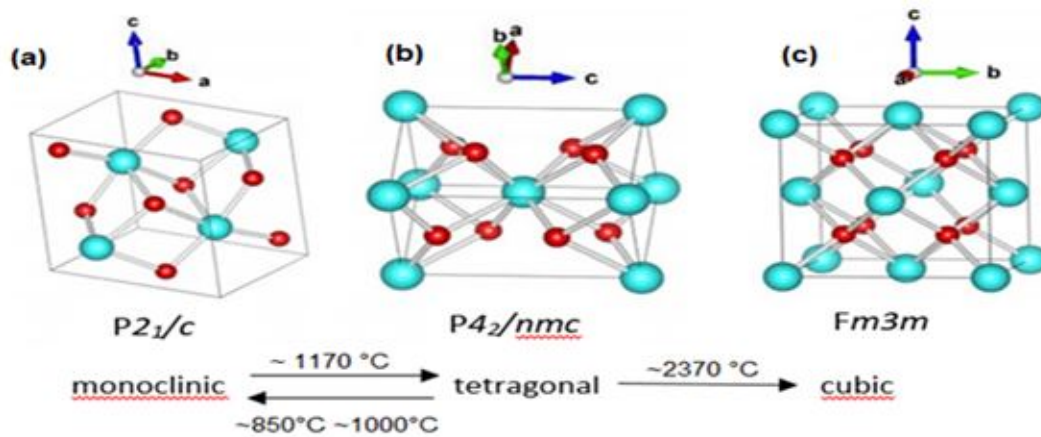


FIGURE 2.3 : Différentes structures cristalline des phases de la zircone  $\text{ZrO}_2$  [35].

### 2.4.3 Stabilité des matériaux nanométriques $\text{ZrO}_2$

Les corps minces présentent une opportunité pour la stabilisation à température ambiante des phases qui y sont originellement métastables. Les dimensions nanométriques de la matière sont à l'origine des phénomènes quantiques qui aboutissent à de nouvelles propriétés du matériau différentes de celles du massif. D'ailleurs, le rapport surface : volume est très élevé pour les nanocristaux ce qui influe remarquablement sur les propriétés liées à leur structure [32].

D'où, les effets de surface et d'interface sont prépondérants pour les nanomatériaux. La transformation structurale de la phase tétragonale à la phase monoclinique est à l'origine de différents mécanismes dans le cas de la zircone, on passe ainsi d'un réseau cubique à un réseau quadratique (c-q) puis d'un réseau quadratique à un réseau monoclinique (q-m).

La phase quadratique est la phase dont les propriétés sont généralement les plus intéressantes. Cependant, comme expliqué ci-dessus, elle n'est pas stable à température ambiante. Elle est donc stabilisée par différents moyens, notamment grâce à des dopants comme les oxydes d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), de cérium ( $\text{CeO}_2$ ), de magnésium ( $\text{MgO}$ ) et de calcium ( $\text{CaO}$ ). Ces stabilisants substituent les ions  $\text{Zr}^{4+}$  par des ions dopants tout en créant des lacunes d'oxygène afin de préserver la neutralité du matériau. Ils favorisent ainsi les structures cristallines symétriques comme la phase cubique ou la phase quadratique [36].

Des zircons associées à de l'alumine ou ayant un stabilisant chimique différent de l'oxyde d'yttrium sont aujourd'hui étudiées et devraient être prêtes à l'utilisation clinique dans un avenir proche [37].

La stabilité chimique du t- $\text{ZrO}_2$  peut être réalisée en utilisant des bases, telles que  $\text{NaOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$  [38][37].



## 2.5 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant », sa surface comprend les surfaces externes et internes engendrées par son réseau de pores et cavités [39].

Lorsque les molécules du fluide sont amenées en contact avec la surface du solide, quelques-unes de ces molécules vont se fixer et être maintenues à la surface par des forces qui dépendent de la nature chimique et physique à la fois du solide et des molécules du fluide. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [40].

L'adsorption est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En général, elle est utilisée pour éliminer des matières non désirables des solutions [41].

La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface spécifique du matériau, de la concentration de l'adsorbat, des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment du temps de contact) et de l'affinité de la surface de l'adsorbant pour l'adsorbat. Cette affinité (ou énergie de liaison) dépend elle-même de nombreux facteurs dont le pH et la température [42].

### 2.5.1 Types d'adsorption

Dans le processus d'adsorption, les molécules du fluide sont accumulées et fixées sur la surface solide par des forces d'interaction selon l'un des deux processus principaux : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [43].

#### 2.5.1.1 Adsorption physique

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques de type moléculaire, dites de van Der Waals, entre les molécules de fluide et les atomes, ou groupement d'atomes de la surface du solide. Elle est la forme la plus faible d'adsorption sur une surface solide et se caractérise par l'absence de liaisons chimiques fortes (covalente ou ionique) entre l'adsorbat et l'adsorbant [44] [45].

L'adsorption physique ou physisorption est généralement facilement réversible et se caractérise aussi par la rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide et par la réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température [46] [47].

### 2.5.1.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption intervient plus particulièrement dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, ou le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé, elle résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec un transfert d'électrons et donc des ruptures et des formations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [47] [48].

Ce phénomène se caractérise principalement par des potentiels d'interaction importants qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, proches de la valeur des liaisons chimiques. La liaison chimique est de type ionique ou covalente, elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono moléculaire. Cette liaison est spécifique ; elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [48] [49].

La chimisorption est aussi caractérisée par un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide, une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température et une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 KJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.

### 2.5.2 Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données.

1. Transfert de l'adsorbat du sein de la solution vers le film entourant le grain de l'adsorbant, cette étape peut être négligée sous l'effet d'une bonne agitation.
2. Transfert diffusionnel de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
3. La diffusion de l'adsorbat dans l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
4. Le passage du soluté à travers l'interface séparant le grain de la solution.
5. L'adsorption proprement dite [50].

### 2.5.3 Méthodes d'adsorption

Parmi les méthodes d'adsorption les plus courantes, on distingue :

- Adsorption statique, dite aussi adsorption en batch.
- Adsorption dynamique.

#### 2.5.3.1 Adsorption statique

Dans l'adsorption statique, qui est effectuée dans un espace clos, l'adsorbant finement divisé est introduit dans le fluide contenant l'adsorbat et bien mélangé afin d'avoir une répartition uniforme.

Cette technique est utilisée pour le traitement de solutions qui contiennent de petites quantités de produits, soit en vue de récupérer certaines substances, soit en vue de purifier les solutions.

L'appareillage d'une telle installation se compose habituellement : d'un mélangeur, nécessaire à la mise en contact du liquide avec l'adsorbant, et d'un séparateur (filtre) utilisé dans la séparation du liquide purifié et du solide usagé [50].

#### 2.5.3.2 Adsorption dynamique

L'adsorption dynamique consiste à faire traverser une couche (lit) d'adsorbant fixe, mobile ou fluidisé par un courant à traiter.

Une adsorption en lit fixe peut fonctionner en discontinu ou en pseudo continu. Les trois étapes d'un étage d'adsorption sont :

- Adsorption : Le gaz traverse la colonne et donc le lit d'adsorbant de haut en bas.
- Désorption : La désorption de l'adsorbat (ou la régénération de l'adsorbant) se réalise en portant l'adsorbant à des conditions favorables à la désorption, par chauffage ou en réduisant la pression totale ou partielle.
- Refroidissement : l'adsorbant est refroidi à la fin de l'opération dans un courant d'air froid, afin de pouvoir démarrer un nouveau cycle [50].

**Partie II :**  
**Partie expérimentale**

## Chapitre 3

# ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE L'OXYDE DE ZIRCONIUM

### Introduction

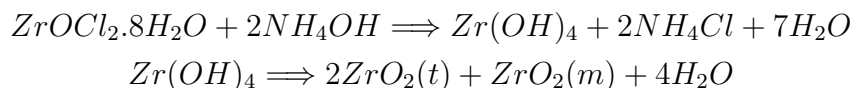
Ce chapitre présente le matériel et les méthodes auxquels nous avons eu recours tout au long de ce travail. Les protocoles de l'élaboration de l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées (FTIR, BET, DRX) ont été rapportées.

### 3.1 Élaboration de l'adsorbant

La synthèse de l'adsorbant  $ZrO_2$  s'est faite par deux méthodes : la méthode Co-précipitation et la méthode Hydrothermale ; le protocole de chacune d'entre elles est décrit dans ce qui suit :

#### 3.1.1 Synthèse d'adsorbant ( $ZrO_2$ ) par la méthode Co-précipitation

La première méthode de synthèse du  $ZrO_2$  est la méthode de Co-précipitation, elle a été effectuée par hydrolyse contrôlée du chlorure de zirconyle dans un milieu d'ammonium, selon la réaction suivante :



##### 3.1.1.1 Protocole expérimental

Le  $ZrO_2$  a été synthétisé par hydrolyse contrôlée du chlorure de zirconyle en présence d'ammoniaque.

Dans un bécher de 400ml, nous avons ajouté graduellement à la solution de chlorure de chlorure zirconyle  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (0.17M) préalablement préparée, une solution d'hydroxyde d'ammonium ( $NH_4OH$ ) 2.5M avec contrôle rigoureux de pH qui doit être maintenu entre 9 et 10. Le système est maintenu sous agitation vigoureuse pendant 30 minutes.



FIGURE 3.1 : Formation de l'hydrogel.

### Chapitre 3. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE L'OXYDE DE ZIRCONIUM

---

L'hydrogel résultant a été lavé avec une eau déionisée puis centrifugé jusqu'à ce qu'il soit exempt d'ions chlorure. La vitesse de centrifugation a été fixée à 3000 trs/minute pendant 15 minutes. Ce processus est répété 5 fois jusqu'à ce que le chlore soit complètement éliminé.



FIGURE 3.2 : Lavage de l'hydrogel par centrifugation.

L'hydrogel est mélangé de nouveau à la solution aqueuse d'ammonium tout en contrôlant le pH. Le système est porté sous reflux à 96°C pendant 24 heures.



FIGURE 3.3 : Synthèse de l'oxyde de zirconium par la méthode de Co-précipitation.

Par la suite, le gel obtenu a été lavé abondamment avec de l'eau déionisée de la même façon citée précédemment.

Le gel lavé a été séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures puis calciné à 500 °C pendant 5 heures.

Le produit obtenu est broyé dans un mortier en porcelaine puis tamisé à travers un tamis (porosité inférieur à 200  $\mu m$ ) pour obtenir une forme de poudre très fine.

L'adsorbant élaboré est par la suite conservé dans des flacons en verre pour les tests d'adsorption et les analyses requises.

Les différents essais de synthèse ont été réalisés dans un milieu basique à un pH 10 et 11.7.

### 3.1.2 Synthèse d'adsorbant ( $ZrO_2$ ) par la méthode Hydrothermale

La synthèse de l'oxyde de zirconium par la méthode Hydrothermale a été réalisée selon les étapes suivantes :

Au début, une masse de 8,096 g de chlorure de zirconyle dissoute dans 50 mL d'eau déionisée est mélangée avec 80 ml de solution aqueuse de  $NH_4 OH$  (5%) tout en contrôlant le pH qui doit être maintenu à (10.5).

Le mélange a été maintenu sous forte agitation pendant 30 minutes à une vitesse d'agitation de 850 tr/min. Ensuite, le produit a été lavé avec de l'eau déionisée pour élimination de toutes traces de chlore en effectuant plusieurs centrifugations (3000 tr/min pendant 15 min).

L'hydrogel obtenu a été ensuite mélangé à une solution d'hydroxyde de sodium 4M fraîchement préparée. Le mélange réactionnel est transféré dans le récipient en téflon de l'autoclave. Ce dernier, a été introduit dans une étuve est maintenu à une température de 110°C pendant 3heures. Le produit a été lavé abondamment avec de l'eau déionisée. Le gel obtenu a été séché à 60°C pendant 3 heures. La calcination du gel sec a été programmée pour 5heures à des températures de calcination de 300-400-500 et 600 °C. L'oxyde de zirconium obtenu a été broyé dans le mortier puis tamisé (0-200 $\mu m$ ).



FIGURE 3.4 : Autoclave doublé de téflon.

## 3.2 Caractérisation de L'adsorbant

Une connaissance précise des propriétés structurales contribue à une meilleure identification et quantification des matériaux et à une meilleure compréhension de mécanisme de rétention du molybdène. La détermination de ces propriétés nécessite l'association de plusieurs techniques analytiques qui permettent de caractériser l'adsorbant en jeu. Les techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont présentées ci-dessous.



### 3.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les produits à analyser. Elle repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50  $\mu m$ . Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2.5  $\mu m$ ) et en moyen infrarouge (de 2.5 à 50  $\mu m$ ). Lorsque le rayonnement infrarouge interagit avec la matière, il peut être absorbé, ce qui fait vibrer les liaisons chimiques du matériau, les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformations [51].

Le domaine du moyen infrarouge est riche en informations sur les structures des composés examinés. De ce fait, il est très utilisé comme procédé non destructif pour identifier les composés moléculaires organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte.

Selon le matériau analysé et des informations souhaitées, la spectroscopie infrarouge peut être complétée par d'autres techniques analytiques comme par exemple la spectroscopie UV-visible [51].

#### 3.2.1.1 Principe

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interférence le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [52].

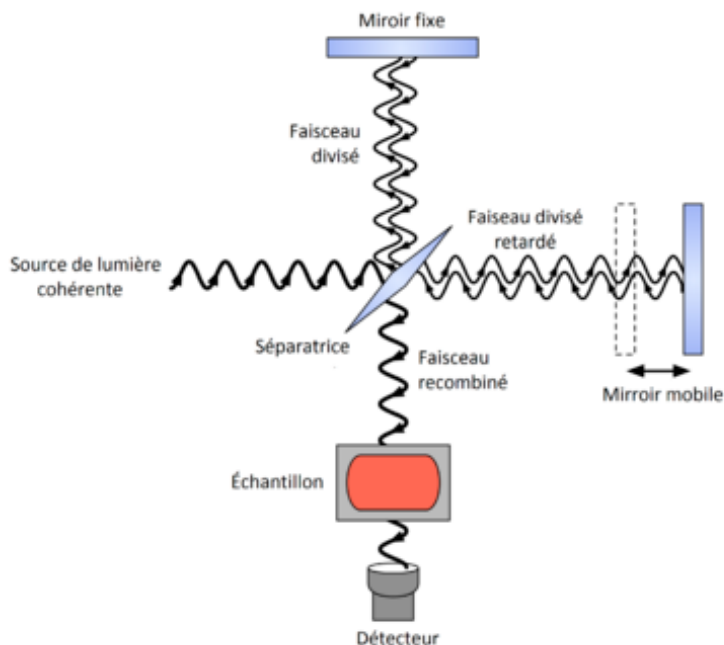


FIGURE 3.5 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre (FTIR) [53].

### 3.2.2 Technique d'analyse par la DRX

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet de caractériser les matériaux cristallins et d'étudier ses différentes phases.

Si l'analyse élémentaire permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques d'un matériau, la Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative par Diffraction aux Rayons X (DRX) permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la tension et les défauts des cristaux [54].

#### 3.2.2.1 Principe

Le principe est que les atomes cristallins font diffracter un faisceau de rayons X dans de nombreuses directions spécifiques. En mesurant les angles et les intensités de ces faisceaux diffractés, un cristallographe peut produire une image 3D de la densité des électrons dans le cristal. À partir de cette image de densité d'électrons, les positions moyennes des atomes dans le cristal peuvent être déterminées, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur désordre et diverses autres informations [55].

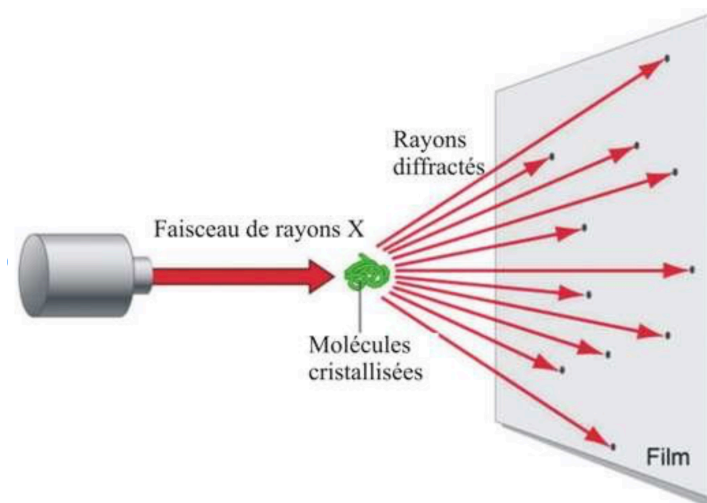


FIGURE 3.6 : Schéma du principe d'analyse DRX [56].

L'équipement utilisé est un diffractomètre X'Pert Pro MPD/ Panalytical (rayon du goniomètre 240 mm) équipé d'un détecteur PIXcel. Les spectres DRX ont été enregistrés dans le domaine angulaire allant de 10 à 90 °2 $\theta$ . Une anticathode de cuivre a été utilisée comme source de rayonnement.



FIGURE 3.7 : Diffractomètre X'PertPro MPD de Panalytical.

### 3.2.3 Mesure de la surface spécifique (modèle BET)

La théorie de Brunauer–Emmett–Teller (BET) est utilisée pour mesurer la surface spécifique des matériaux solides. Elle fournit des informations importantes sur leur structure physique car la surface d'un matériau influe sur la façon dont ce solide interagira avec son environnement. De nombreuses propriétés telles que les taux de dissolution, l'activité catalytique, la rétention d'humidité et la durée de conservation sont souvent corrélées à la surface du matériau [57].

### 3.2.3.1 Principe

Pour déterminer la surface, l'échantillon solide est refroidi, sous vide, à la température cryogénique (à l'aide d'azote liquide). L'azote gazeux (en tant qu'adsorbat typique) est administré à l'échantillon solide (adsorbant) par incréments contrôlés. Après chaque dose d'azote gazeux, la pression relative ( $P/P_0$ ) s'équilibre et le poids ( $W$ ) de l'azote adsorbé est déterminé. L'équation BET décrit strictement un tracé linéaire de  $1/((P_0/P)-1)$  par rapport à  $P/P_0$  qui, pour la plupart des solides, utilisant l'azote comme adsorbate, est limité à une région limitée de l'isotherme d'adsorption, habituellement dans la plage  $P/P_0$  de 0,05 à 0,35. A partir de ce graphique, le poids de l'azote ( $W_m$ ) constituant une monocouche de couverture de surface est déterminé. La surface totale de l'échantillon peut être calculée à partir de la pente et de l'interception du tracé BET à l'aide de l'équation BET et de la surface transversale moléculaire connue de la molécule d'azote [57].

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les protocoles adoptés pour l'élaboration de l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) par la voie coprécipitation et la voie hydrothermale. Nous avons aussi mis l'accent sur les différentes techniques de caractérisation de ce nanomatériau, à savoir : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Spectroscopie de la Diffraction des Rayons X (DRX) et la détermination de la surface spécifique par la méthode BET.

## Chapitre 4

# ADSORPTION DU MOLYBDÈNE SUR L'OXYDE DE ZIRCONIUM

## Introduction

Les essais d'adsorption du molybdène sur l'oxyde de zirconium ont été réalisés en mode batch en mettant en contact, dans un réacteur fermé, une masse ( $m$ ) d'oxyde de zirconium avec un volume ( $V$ ) d'une solution de Molybdate de sodium de concentration connue en molybdène ( $C$ ). Après ajustement du pH avec l'acide nitrique, le système adsorbant/adsorbant est mis sous agitation continue à 250 trs/min pendant un temps bien défini. Après adsorption, le filtrat est récupéré en utilisant des filtres seringue (0,22  $\mu\text{m}$ ).

Les ions molybdates présents dans les filtrats ont été dosés par spectrophotométrie UV-Visible. Le principe de ce dosage repose sur la détection du complexe formé par le molybdate avec l'acide thioglycolique 1% qui donne une coloration jaunâtre dont l'intensité est proportionnelle à la quantité du molybdate. Les concentrations en molybdène sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage préalablement établie en utilisant le logiciel des traitements des données UV WIN5 LAB.

### 4.1 Principe de la Spectrophotométrie UV-Visible

Lorsqu'un composé est exposé à des radiations lumineuses dans la région UV visible ( l'ultraviolet (UV) de 200-380 nm et le visible (VIS) de 380-800 nm), il peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse. On dit dans ce cas que la molécule a subi une excitation électronique du fait que certains électrons de la molécule sont projetés de leur état fondamental à un état excité de niveau d'énergie supérieur. Pour un composé donné, l'énergie nécessaire à une excitation électronique doit correspondre à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état fondamental et celle de l'état excité [58].

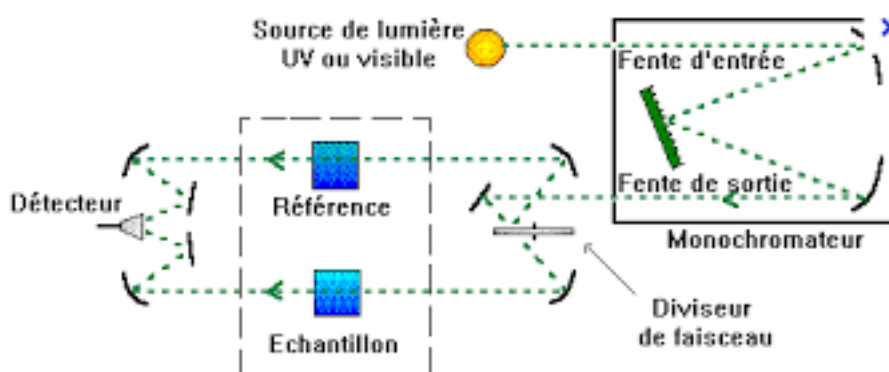


FIGURE 4.1 : Principe de fonctionnement D'un Spectrophotométrie UV-Visible [59].

Les données spectroscopiques UV-vis peuvent fournir des informations qualitatives et quantitatives sur un composé ou une molécule donnée. Indépendamment du fait que des

informations quantitatives ou qualitatives soient nécessaires, il est important d'utiliser une cellule de référence pour mettre à zéro l'instrument du solvant dans lequel le composé se trouve. Pour obtenir des renseignements quantitatifs sur le composé, il faudrait étalonner l'instrument en utilisant les concentrations connues du composé en question dans une solution avec le même solvant que l'échantillon inconnu. Si les renseignements nécessaires ne sont que la preuve qu'un composé se trouve dans l'échantillon à analyser, une courbe d'étalonnage n'est pas nécessaire; toutefois, si une étude de dégradation ou une réaction est effectuée et que la concentration du composé en solution est requise, Une courbe d'étalonnage est donc nécessaire [60].

Il existe une loi entre la quantité de rayonnement transmis par le milieu et la concentration des molécules présentes en solution : C'est la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption  $A$ , à une longueur d'onde  $\lambda$ , et la concentration  $C$  des molécules qui absorbent une partie du rayonnement, elle est le principe derrière la spectroscopie d'absorbance.

### 4.1.1 Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_{\lambda}^0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité  $I_{\lambda}$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_{\lambda}^0$ .

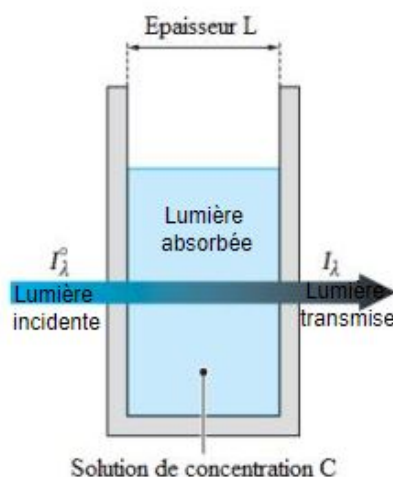


FIGURE 4.2 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert [61].

L'absorbance  $A$  (sans unité) est calculée comme suit :

$$A = \log\left(\frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}}\right) \dots \dots (4.1)$$

Selon la loi de Beer-Lambert pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de cette substance et à la

longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution) comme le montre la relation :

$$A = \epsilon_{\lambda}LC.....(4.2)$$

avec :

A : l'absorbance (sans unité) ;

$\epsilon_{\lambda}$  : le coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière à la longueur d'onde  $\lambda$  (L.mg-1.cm-1) ;

C : la concentration de la solution (mg.cm<sup>-1</sup>) ;

L : la longueur du trajet optique ou épaisseur de la cuve (cm).

Cette loi n'est valable que si :

- La lumière incidente est monochromatique.
- La solution à étudier parfaitement transparente mais colorée.

### 4.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage, un balayage spectral a été effectué à des longueurs d'ondes comprises entre 310 et 500 nm afin d'identifier la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  où l'absorbance pour le molybdène est maximale.

A cette longueur d'onde  $\lambda_{max}$ , la courbe d'étalonnage, qui présente les variations de l'absorbance en fonction de la concentration, a été établie par spectrophotométrie UV-visible à partir d'une série de solutions étalons de concentrations connues de 10 à 5mg/ml obtenues par dilution d'une solution mère ( $C_0=10\text{mg/ml}$  en molybdène).

Le dosage du molybdate, s'est effectué en ajoutant dans des fioles de 25 ml un volume des solutions à tester avec 300  $\mu\text{l}$  d'acide thioglycolique en milieu acétate puis complété avec de l'eau distillée.



FIGURE 4.3 : Solutions étalons de différentes concentrations (0-5 mg/ml).



### 4.3 Cinétique d'adsorption du molybdène sur l'oxyde de zirconium

L'étude cinétique permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour l'adsorption du molybdène sur l'oxyde de zirconium. Ce dernier correspond au temps d'équilibre à partir duquel la quantité adsorbée devient constante.

Pour déterminer ce paramètre, la variation de la quantité de molybdène adsorbée en fonction du temps de contact est étudiée. Les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

- Masse de l'adsorbant  $ZrO_2$  :  $m = 0.1g$  ;
- Concentration initiale de l'adsorbat :  $C = 10 \text{ mg/ml}$  ;
- Volume de la solution de molybdène  $Na_2MoO_4, 2H_2O$  :  $V = 10ml$  ;
- Temps de contact : de 1 à 20 min ;
- Vitesse d'agitation : 250 tr/min ;
- pH de la solution de molybdène : 4.5 ;
- Température :  $25 \pm 1 \text{ }^\circ C$ .

Plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés sous les mêmes conditions et à des intervalles de temps bien définis (1, 2, 3, 4, 6, 10, 15, 20 min). Au bout de chaque temps, une filtration est immédiatement réalisée pour effectuer le dosage et déterminer les concentrations ( $C_t$ ) par spectrophotométrie UV Visible en utilisant la courbe d'étalonnage.

Le calcul de la quantité de molybdène fixée sur l'oxyde de zirconium ( $Q_t$  en mg/g) a été déterminé par le biais de l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \dots\dots\dots(4.3)$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/ml) ;

$C_t$  : Concentration de l'adsorbat dans la solution à un temps t ;

V : Volume de la solution de molybdate de sodium (ml) ;

m : Masse de l'adsorbant oxyde de zirconium utilisée (g).

L'efficacité d'adsorption E est calculée par la relation :

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} 100 \dots\dots\dots(4.4)$$

avec

E : Efficacité d'adsorption (%);

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/ml);

$C_{eq}$  : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/ml).

## 4.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

En négligeant les résistances aux transferts de masse externes et internes. Deux modèles cinétiques ont été employés : Cinétique du pseudo 1<sup>er</sup> Ordre et Cinétique du pseudo 2<sup>eme</sup> ordre.

- Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de la cinétique de pseudo 1er ordre obéit à la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 \cdot (Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (4.5)$$

Avec :

$K_1$  : Constante de vitesse en  $min^{-1}$ ;

$Q_t$  : Capacité d'échange à l'instant t (mg/g);

$Q_e$  : Capacité d'échange à l'équilibre (mg/g).

De (4.5) :

$$\int_0^q t \frac{dQ_t}{(Q_e - Q_t)} = \int_0^t K_1 dt \dots \dots \dots (4.6)$$

Après intégration, nous trouvons :

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - K_1 \cdot dt \dots \dots \dots (4.7)$$

Le pseudo modèle de premier ordre de Lagergren est :

$$\log \frac{Q_t}{(Q_e - Q_t)} = \frac{K_1}{2,303} \cdot t$$

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption, nous traçons le graphe :

$$\log \frac{Q_t}{(Q_e - Q_t)} = f(t)$$

- Modèle de pseudo-deuxième ordre :

L'équation de la cinétique de pseudo 2<sup>eme</sup> ordre obéit à la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (4.8)$$

Avec :

$K_2$  : Constante de vitesse ( $g.mg^{-1}.min^{-1}$ );

$Q_t$  : Capacité d'échange à l'instant  $t$  ( $mg/g$ );

$Q_e$  : Capacité d'échange à l'équilibre ( $mg/g$ ).

De (4.8) :

$$\int_0^t \frac{dQ_t}{Q_t} = \int_0^t K_2(Q_e - Q_t)^2 \dots \dots (4.9)$$

Après intégration, nous trouvons :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} - \frac{1}{Q_e} = K_2 \cdot t$$

Le pseudo modèle de deuxième ordre est le suivant :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption, nous traçons le graphe :

$$\frac{t}{Q_t} = f(t)$$

## 4.5 Influence du pH initial de la solution

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Ce paramètre a été étudié en faisant varier le pH de la solution (adsorbant + adsorbât) entre 2.3 et 8.7 en utilisant l'acide nitrique .

Les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires suivantes :

- Masse de l'adsorbant  $ZrO_2$  :  $m = 0.1g$ ;
- Concentration initiale de l'adsorbat :  $C = 10 mg/ml$ ;
- Volume de la solution de molybdène  $Na_2MoO_4, 2H_2O$  :  $V = 10ml$ ;
- Temps de contact : 20 min ;
- Vitesse d'agitation : 250 tr/min ;
- pH de la solution de molybdène : 2.25 à 8.7;
- Température :  $25 \pm 1^\circ C$ .

## 4.6 Influence de la masse de l'adsorbant

Afin d'étudier la capacité sorptionnelle de l'oxyde de zirconium , des essais ont été réalisés en variant la masse de l'adsorbant mis en contact avec la solution de molybdate. Ces essais ont été réalisés sous les conditions opératoires suivantes :

- Masse de l'adsorbant  $ZrO_2$  : m =de 0.1 à 1.4 g ;
- Concentration initiale de l'adsorbat :  $C = 10$  mg/ml ;
- Volume de la solution de molybdène  $Na_2MoO_4, 2H_2O$  :  $V = 10$ ml ;
- Temps de contact : 20 min ;
- Vitesse d'agitation : 250 tr/min ;
- pH de la solution de molybdène : 4;
- Température :  $25 \pm 1^\circ C$ .

## Chapitre 5

# RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

## Introduction

Dans ce chapitre, nous avons rapporté les différents résultats obtenus lors de l'élaboration de  $ZrO_2$  par les deux voies de synthèse. La caractérisation de ces matériaux synthétisés par les différentes techniques requises a été également discutée. Les résultats de l'étude de la capacité sorptionnelle du molybdène sur l'adsorbant élaboré, ainsi que l'effet des différents paramètres d'adsorption comme le temps de contact, le pH du milieu et la masse de l'adsorbant ont été rapportés.

### 5.1 Caractérisation de $ZrO_2$

#### 5.1.1 Aspect et rendements

Le produit obtenu lors des différents essais est une poudre blanche, très fine. La moyenne des rendements de synthèse par les deux méthodes d'élaboration sont rapportés dans le tableau 5.1 :

TABLEAU 5.1 : Rendements de synthèse de  $ZrO_2$  les méthodes d'élaboration du Zirconium.

Voie de synthèse	Rendement $R_1$ (%)	Rendement $R_2$ (%)	Rendement moyen $R_{moy}$ (%)
Co-precipitation	82,42	84,36	83,39
Hydrothermale	99,30	96,56	97,93

Le rendement a été calculé par l'équation suivante :

$$R = \frac{m_f}{m_i} \cdot \frac{M_{ZrOCl_2,8H_2O}}{M_{ZrO_2}}$$

tel que :

- $m_f$  : Masse de  $ZrO_2$  obtenue.
- $m_i$  : Masse initiale du  $ZrOCl_2,8H_2O$ .
- $M_{ZrOCl_2,8H_2O} = 322,25$  g/mol.
- $M_{ZrO_2} = 123,21$  g/mol.

#### 5.1.2 Caractérisation par FTIR

L'analyse des adsorbants élaborés ainsi que le précurseur chlorure de zirconyl octahydraté a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Spectrum twoFT-IR .

L'analyse du spectre FTIR du précurseur, figure 5.1, montre la présence de trois bandes d'absorption :

- Une large bande d'absorption entre  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  relative à la contribution du groupement  $OH$  et la molécule  $H_2O$  dans la matrice.
- Une bande centrée vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de déformation des molécules  $H_2O$ .
- Une bande d'absorption entre  $1000-450\text{ cm}^{-1}$  relative à la liaison  $Zr-Cl$ .

Par ailleurs, l'analyse des échantillons de  $ZrO_2$  obtenus par la méthode Co précipitation et la méthode hydrothermale (figures 5.2 et 5.3) a montré l'absence des bandes d'absorption dans les intervalles  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  et à  $1600\text{ cm}^{-1}$  relative aux groupements  $OH$  de l'eau. Les bandes d'adsorption observées entre  $500-490\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux bandes d'adsorption de la liaison  $Zr-O-Zr$

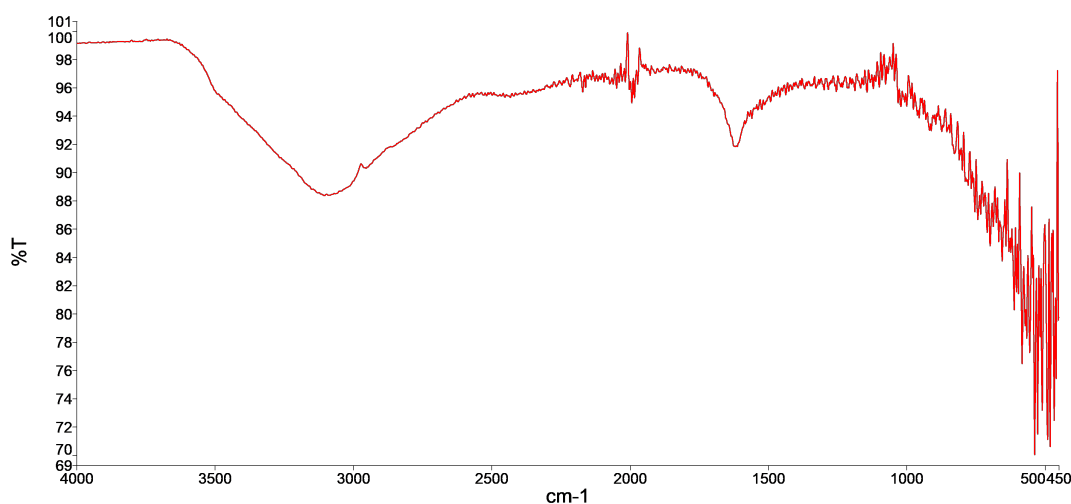


FIGURE 5.1 : Spectre FTIR du  $ZrOCl_2,8H_2O$ .

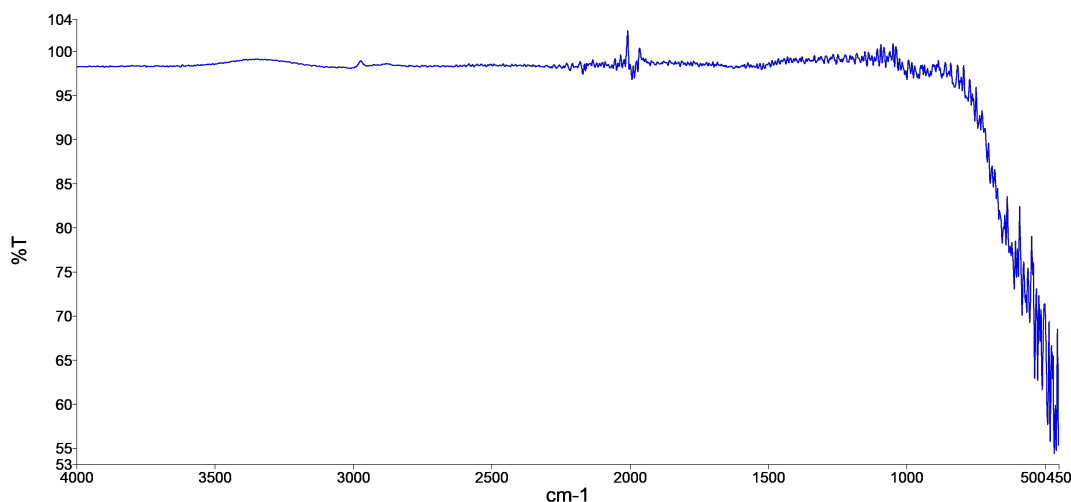


FIGURE 5.2 : Spectres FTIR du  $t-ZrO_2$  obtenu par méthode de Co précipitation

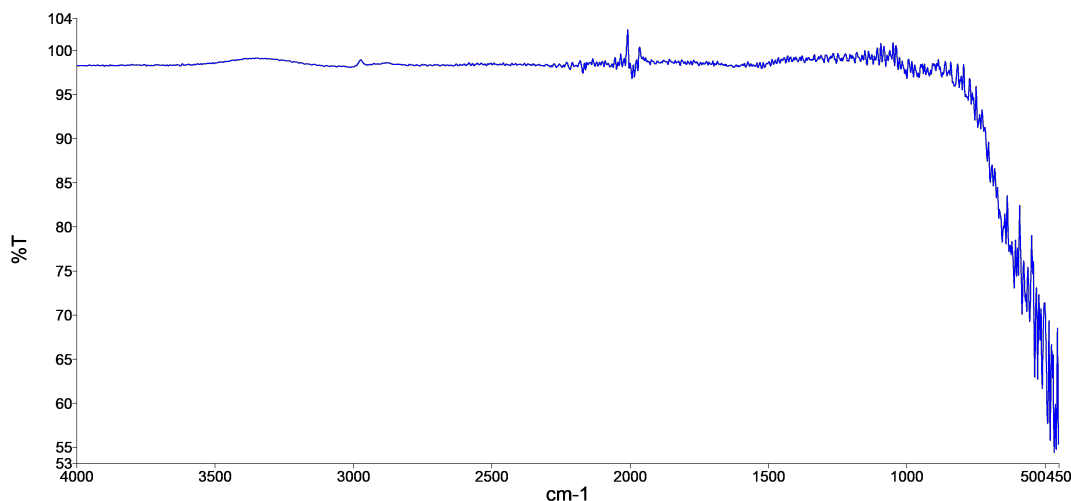


FIGURE 5.3 : Spectres FTIR du t-ZrO<sub>2</sub> obtenu par méthode hydrothermale

## 5.2 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique, mesurée par la méthode BET, des échantillons de ZrO<sub>2</sub> élaborés par Co-précipitation à un pH de 10 est de  $137 \text{ m}^2/\text{g}$  contrairement aux échantillons élaborés à un pH de 11.7 où la surface enregistrée est de  $175 \text{ m}^2/\text{g}$ . L'augmentation du pH du milieu réactionnel a permis d'améliorer la surface spécifique de l'adsorbant.

Dans le cas de la méthode hydrothermale, les valeurs de surfaces spécifiques enregistrées étaient respectivement 29.63- 70.47- 109.72 et  $25.407 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les températures de calcination de 300-400-500 et  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ainsi, la calcination à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  a conduit à une meilleure surface spécifique.

Vu les résultats enregistrés, les adsorbants élaborés par la méthode de co-précipitation ont été sélectionnés pour l'étude de l'adsorption du molybdène. Les surfaces spécifiques des adsorbants utilisés sont de  $175 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $137 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## 5.3 Caractérisation par DRX

Les différentes phases cristallines contenues dans les échantillons ont été identifiées au moyen des fiches d'une banque de données ICSD 2011 (ICDD International Centre for Data Diffraction, USA) intégrée au logiciel de traitement des spectres de diffraction par rayons-X, le X'Pert HighScore Plus (version 4.0 ; mars 2020).

L'analyse des spectres en comparaison au modèle standard de la phase tétragonale et phase monoclinique [62], a montré que le ZrO<sub>2</sub> élaboré par la méthode de co précipitation est constitué principalement de plus de 64.3% en phase cristalline quadratique



(tetragonale) et 35.7% en phase monoclinique avec une taille moyenne de cristallite de 4.36 nm.

Par ailleurs, l'oxyde de zirconium obtenu par la voie hydrothermale est composé d'une phase cristalline quadratique. La taille moyenne de cristallite de 8.07nm.

Ces résultats obtenus nous permettent de confirmer que les adsorbants élaborés sont des nanomatériaux.

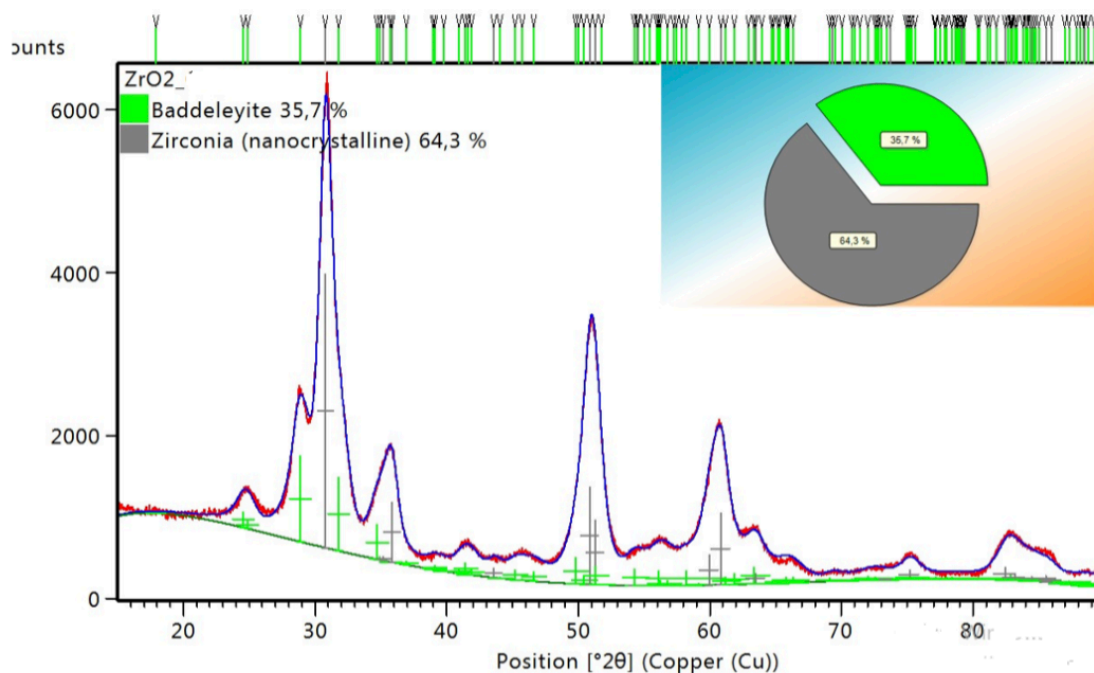


FIGURE 5.4 : Spectre DRX du ZrO<sub>2</sub> élaboré par la méthode de co précipitation.

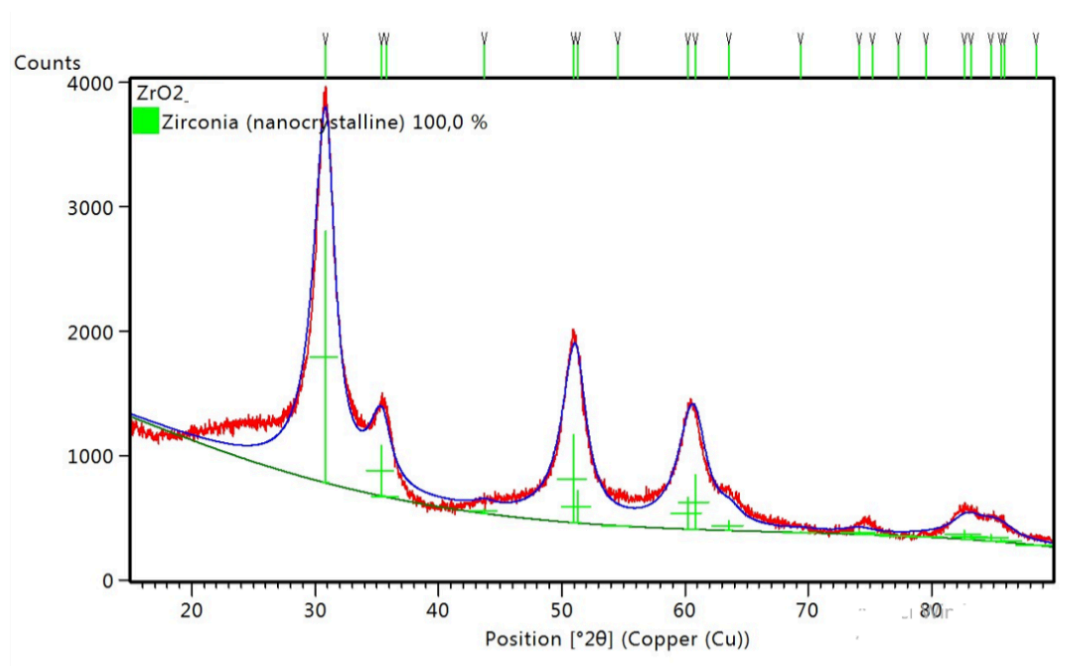


FIGURE 5.5 : Spectre DRX du ZrO<sub>2</sub> élaboré par la méthode hydrothermale.

## 5.4 Adsorption du molybdène

La détermination de la quantité de molybdène adsorbé sur le l'oxyde de zirconium élaboré a nécessité l'établissement de la courbe d'équilibre dans l'intervalle de concentration 0-5 mg/ml.

L'analyse du complexe molybdène- acide thioglycolique effectuée à des longueurs d'ondes comprises entre 310 et 500 nm a permis d'identifier la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  où l'absorbance est maximale. Cette dernière est estimée à 365 nm.

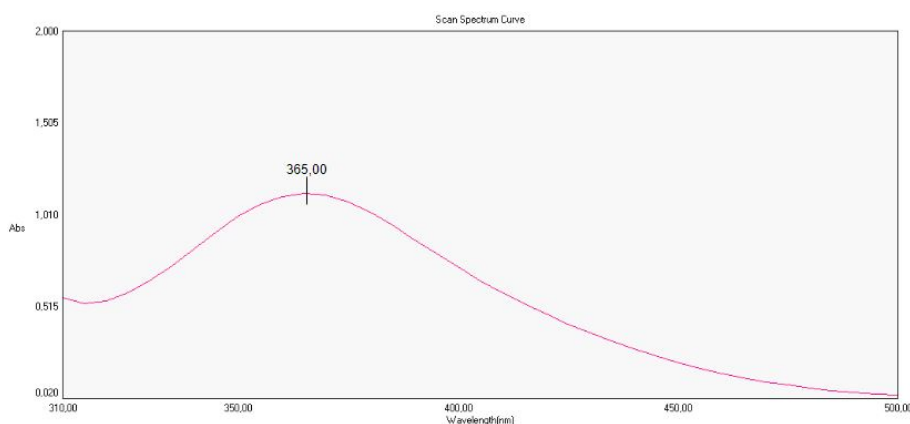


FIGURE 5.6 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption du complexe molybdène-acide thioglycolique.

La densité optique (D.O) correspondante à chaque solution de concentration donnée a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre UV-VIS à la longueur d'onde  $\lambda_{max}$ . La courbe d'étalonnage obtenue (figure 5.7) est linéaire et satisfait la loi de (Beer Lambert) avec un coefficient de corrélation ( $R^2=0,9960$ ).

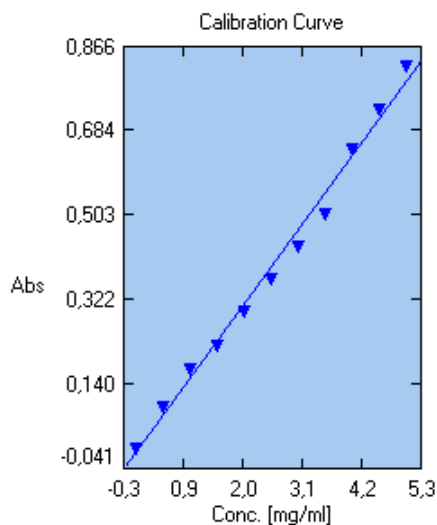


FIGURE 5.7 : Courbe d'étalonnage.

### 5.4.1 Étude cinétique

Les résultats de la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact sont rapportés sur la figure 5.4.

Au début de l'adsorption, la quantité adsorbée augmente rapidement. Ainsi le  $ZrO_2$  fixe le molybdène en un temps très court. Nous constatons donc qu'il existe une bonne affinité entre l'adsorbat et les sites actifs libres de l'adsorbant. La quantité adsorbée se stabilise par la suite, du fait de la saturation de la surface de l'adsorbant. L'équilibre est atteint au bout de 6 min avec une capacité d'adsorption de 70 mg/g.

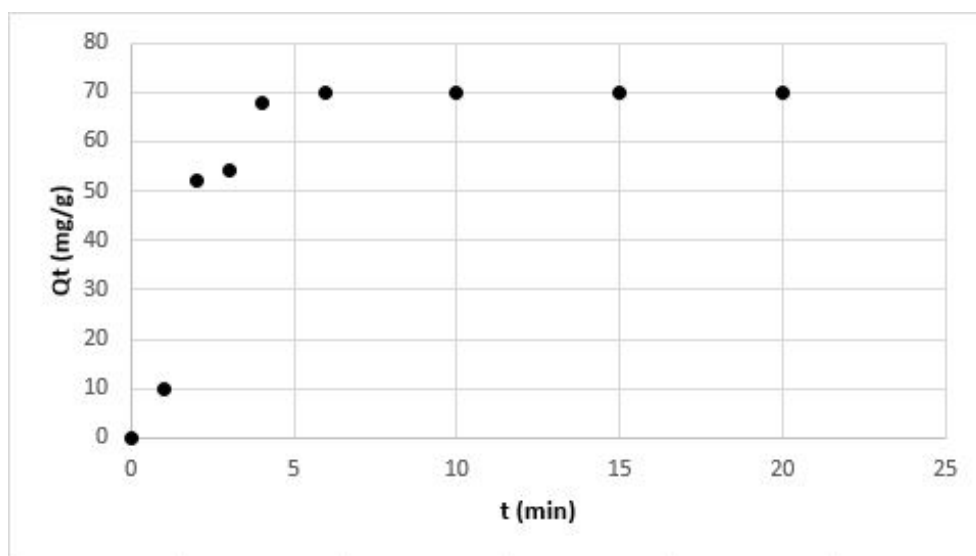


FIGURE 5.8 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact ( $m=0.1g$ ;  $V=10mL$ ;  $C_{Mo}=10mg/L$   $pH=4.5$ ;  $T=25^{\circ}C$ ;  $w=250tr/min$ ).

### 5.4.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption, les deux modèles du pseudo 1er ordre et du pseudo 2ème ordre ont été employés.

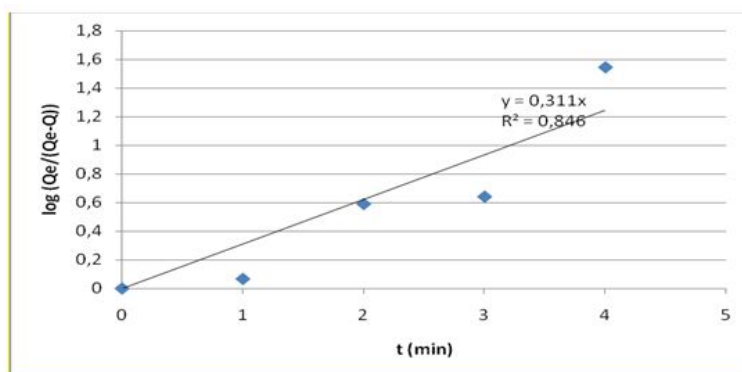


FIGURE 5.9 : Cinétique du pseudo 1<sup>er</sup> ordre de l'adsorption de molybdène sur  $ZrO_2$

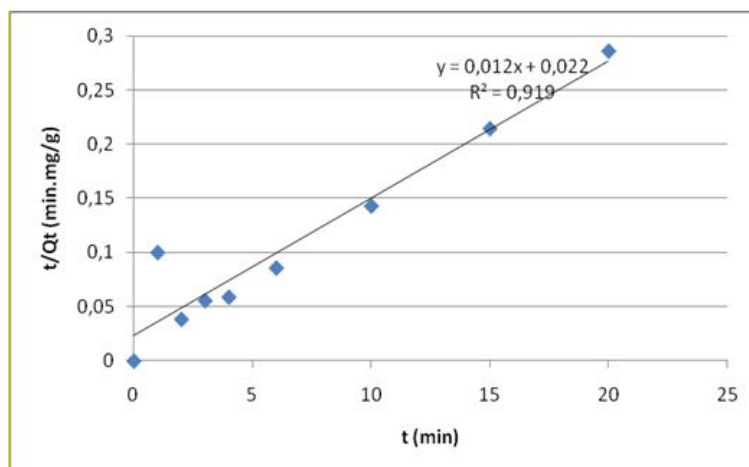


FIGURE 5.10 : Cinétique du pseudo 2<sup>me</sup> ordre de l'adsorption de molybdène sur ZrO<sub>2</sub>

L'adsorption des ions molybdates sur le ZrO<sub>2</sub> est décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre, avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0,919$ .

L'analyse des paramètres relatifs aux deux modèles cinétiques rapportés dans le tableau 5.2, indique une faible constante de vitesse  $k_2 = 7. 10^{-3} (g.mg^{-1}.min^{-1})$ . Ce qui confirme que la cinétique d'adsorption des ions molybdates est très rapide.

TABLEAU 5.2 : Paramètres des modèles du pseudo premier et pseudo deuxième ordre.

Pseudo premier ordre		Pseudo premier ordre		
$R^2$	$K_1(min^{-1})$	$R^2$	$K_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$	$Q_e$
0,846	0,7173	0,9197	0,007	0,7173

### 5.4.3 Influence du pH :

La figure 5.11 , représentant la variation de l'efficacité d'adsorption du molybdène en fonction du pH de (l'adsorbant-adsorbat), indique que l'efficacité d'adsorption du molybdène est plus importante en milieu acide.

Lorsque le milieu est acide, les groupes fonctionnels de l'adsorbant seront protonés par un excès de protons H<sup>+</sup>, où la surface acquiert une charge positive.

Étant donné que le molybdène est présent sous sa forme anionique, le milieu acide est le plus favorable pour son adsorption.

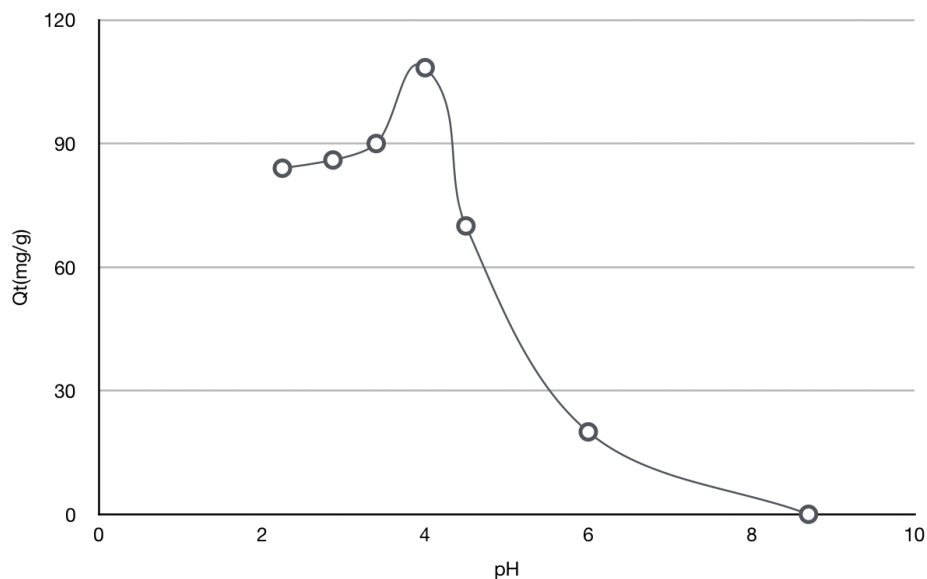


FIGURE 5.11 : Influence du pH sur l'adsorption du molybdène par l'oxyde de zirconium ( $m=0.1g$ ;  $V=10mL$ ;  $C_{Mo}=10mg/L$ ; temps de contact= $20min$ ;  $T=25^{\circ}C$ ;  $w=250tr/min$ ).

#### 5.4.4 Influence de la masse de l'adsorbant

La variation de la capacité d'adsorption en fonction de la masse la figure (5.12) montre que l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant pour 10 mL de solution aqueuse de molybdate.

Ceci s'explique par le fait que le nombre de sites actifs où les molécules de molybdène vont pouvoir se lier à l'oxyde de zirconium augmente avec la masse de l'adsorbant. Une masse de 1.4 mg a permis d'enregistrer une efficacité d'adsorption supérieure à 90%.

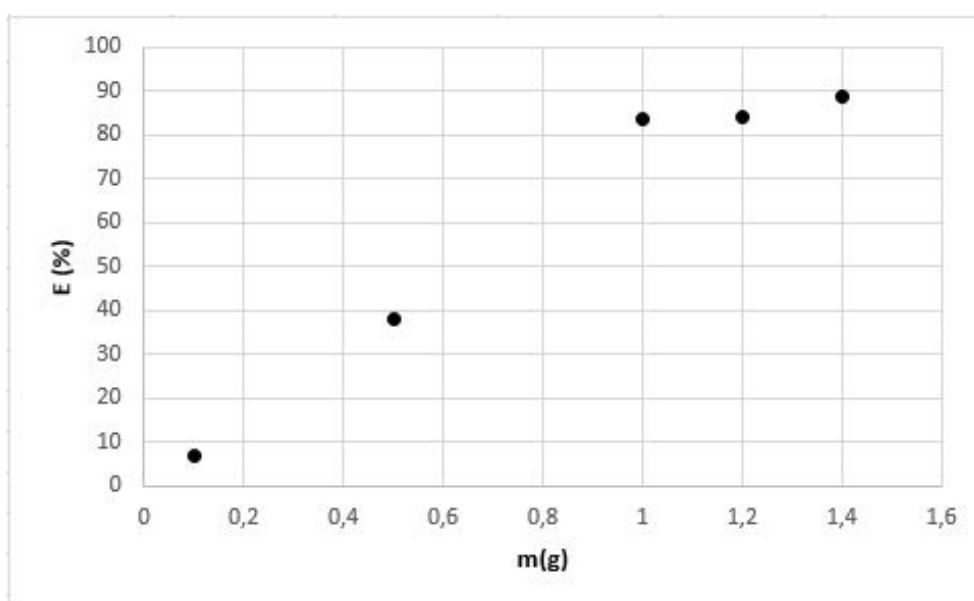


FIGURE 5.12 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'efficacité d'adsorption ( $V=10mL$ ;  $C_{Mo}=10mg/L$ ; temps de contact= $20min$ ;  $T=25^{\circ}C$ ;  $w=250tr/min$ ;  $pH=4$ ).

# Conclusion générale

Afin d'éviter une pénurie future de  $^{99}\text{Mo}$ , produit par fission dans des réacteurs, dont l'arrêt est programmé dans un proche futur ; et par là même, de pouvoir satisfaire la demande mondiale en  $^{99m}\text{Tc}$ , les nanoadsorbants constituent une nouvelle génération qui semblent avoir une perspective prometteuse en tant qu'adsorbants à haute capacité de molybdène en raison de leurs propriétés physiques (petite taille des particules permettant d'augmenter la surface spécifique ainsi augmenter la capacité d'adsorption des ions métalliques pour la fabrication de générateurs ( $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ ) par activation neutronique.

L'objectif de ce travail est l'élaboration du nanoadsorbant à base de d'oxyde de zirconium par deux voies de synthèse et l'évaluation de sa capacité d'adsorption en molybdène.

La caractérisation physicochimique est structurale de d'oxyde de zirconium a indiqué une meilleure surface spécifique ( $175 \text{ m}^2/\text{g}$ ) pour l'adsorbant élaboré par voie de co-précipitation dans un milieu basique.

La structure cristalline de d'oxyde de zirconium est constituée de 64,3% en phase tetragonale (t, $\text{ZrO}_2$ ) et 35,7% en phase monoclinique (m, $\text{ZrO}_2$ ) avec une taille moyenne de cristallite de 4.36 nm.

Les essais d'adsorption du molybdène sur l'oxyde de zirconium ont été réalisés en mode batch. L'étude de l'influence du temps de contact, masse initiale de l'adsorbant et pH (adsorbat/adsorbant) a montré que :

- L'adsorption du molybdène sur l'oxyde de zirconium est très rapide. L'équilibre est atteint au bout de six minutes avec une efficacité d'adsorption de 70mg/g. cette dernière est nettement supérieure à celle de l'alumine (0.2mg/g) ;
- Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour représenter les cinétiques d'adsorption du molybdène sur l'oxyde de zirconium ;
- L'adsorption du Molybdène est plus favorable en milieu acide ;

## Conclusion générale

---

- La masse d'adsorbant influe sur la capacité d'adsorption. Une masse de 1.4 mg a permis d'enregistrer une efficacité d'adsorption supérieure à 90%.

L'étude menée montre que le (t,ZrO<sub>2</sub>) pourrait constituer une alternative pour remplacer l'alumine. Toutefois, l'étude de l'adsorption doit être complétée par des tests d'adsorption dynamique pour pouvoir préparer des colonnes chromatographiques. Ces dernières seront utilisées pour la séparation du <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc.

# Bibliographie

- [1] MARLINA, M. RIDWAN, I. ABDULLAH et Y. YULIZAR, “Recent progress and future challenge of high-capacity adsorbent for non-fission molybdenum-99 (99Mo) in application of 99Mo/99mTc generator”, in *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, t. 2346, 2021, p. 030 003.
- [2] S. HASAN et M. A. PRELAS, “Molybdenum-99 production pathways and the sorbents for 99Mo/99mTc generator systems using (n,  $\gamma$ ) 99Mo : a review”, *SN Applied Sciences*, t. 2, n° 11, p. 1-28, 2020.
- [3] W. L. ARAUJO et T. P. CAMPOS, “A secular technetium–molybdenum generator”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, t. 782, p. 40-46, 2015.
- [4] ALLODOCTEURS, *Histoire de la découverte de la radioactivité. [En ligne]. [consulté le 11/04/2022]. Disponible à l'adresse : <https://www.allodocteurs.fr/archives-histoire-de-la-decouverte-de-la-radioactivite-3709.html>.*
- [5] J. TURNER, “Radiology Information for Consumers”, *Journal of Consumer Health on the Internet. [en ligne].*, t. 11, n° 4, p. 77-88, 2007. [consulté le 11/04/2022]. Disponible à l'adresse : <http://www.radiologyinfo.org>.
- [6] D. DESUZINGES, “Les Radiopharmaceutiques et la Radiopharmacie : Aspects réglementaires et techniques”, *[en ligne]. Ecole Nationale de la Santé Publique. Rennes, 2000. [consulté le 11/04/2022]. Disponible sur <https://documentation.ehesp.fr/memoires/2000/phisp/desuzinges.pdf>,*
- [7] V. ARDISSON, “Evaluation de nouveaux radiopharmaceutiques”, *[en ligne]. Thèse doctorat, faculté de Médecine de Grenoble – Université Joseph Fourier, 2007. [consulté le 15/04/2022]. Disponible à l'adresse : [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/39/120/39120211.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/120/39120211.pdf),*
- [8] ACADÉMIE235, *L'énergie nucléaire au service de la médecine. [en ligne]. [consulté le 20/04/2022]. Disponible sur l'adresse : <https://www.sfen.org/academie235/lenergie-nucleaire-au-service-de-la-medecine/>.*



- [9] I. I. A. E. AGENCY, *Radiation protection in diagnostic nuclear medicine*. [en ligne]. [consulté le 21/04/2022]. Disponible sur l'adresse : <https://www.iaea.org/resources/rpop/health-professionals/nuclear-medicine/diagnostic-nuclear-medicine>.
- [10] N. LEPAREUR, "Vectorisations active et passive de radiopharmaceutiques du technétium-99m et du rhénium-188 pour l'imagerie médicale et la thérapie", *Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR)*, 2003. [consulté le 15/04/2022]. Disponible à l'adresse : [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/39/120/39120211.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/120/39120211.pdf),
- [11] M. C. et M. VIDAL, *Radiopharmaceutiques - Chimie des radiotraceurs et applications biologiques*. 1998, EDP Sciences, 744 p, ISBN 9782868834607.
- [12] N. CONNOR, *Qu'est-ce que la demi-vie radioactive – demi-vie physique – définition*. [en ligne]. [Consultée le 28/04/2022]. Disponible à l'adresse : <https://www.radiation-dosimetry.org/fr/quest-ce-que-la-demi-vie-radioactive-demi-vie-physique-definition/>.
- [13] B. KESKES, "Synthese de nouveaux radiotraceurs pour le diagnostic de la tuberculose", [en ligne]. projet de fin d'étude, Université du 7 Novembre à Carthage, tunisie, Centre National des Sciences et Technologies Nucléaires (CNSTN), 2009. [consulté le 07/05/2022]. Disponible sur [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/40/028/40028958.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/028/40028958.pdf),
- [14] M. FARAGGI, "Modélisation de la dose délivrée par les électrons au niveau cellulaire : Application aux émissions électroniques des principaux radio-éléments utilisés en médecine nucléaire à visée diagnostique", *Thèse de doctora Physique. Génie biologique et médical : Paris 13, 1992, 270p*,
- [15] H. BELHADJ-TAHAR et M.-H. DARBIEU, "Application de la chimie de coordination du technétium 99 dans le domaine de la biologie et de la médecine", [en ligne]. *Actualité Chimique*, n° 11/12, p. 57-63, 2003. [consulté le 15/05/2022]. Disponible à l'adresse : <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2003-nov-dec-269-10-Belhadj.pdf>.
- [16] HYPERPHYSICS, *Technetium-99m*. [en ligne]. Disponible à l'adresse : <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/technetium.html>.
- [17] R. ISOTOPES, *Production of technetium-99m*. [en ligne]. [consultée le 18/05/2022]. Disponible à l'adresse : <https://radioactiveisotopes.weebly.com/production-of-technetium-99m.html>.
- [18] UNIVERSALIS, *De nouvelles techniques de production du technétium*. [en ligne]. [Consulté le 15/05/2022]. Disponible à l'adresse : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/technetium/>.

- [19] MDPI, *A Picture of Modern Tc-99m Radiopharmaceuticals : Production, Chemistry, and Applications in Molecular Imaging*. [en ligne]. [consulté le 16/05/2022]. Disponible à l'adresse : <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/12/2526/htm>.
- [20] A. L. V. P. L. JOÃO A. OSSO JUNIOR, "Preparation of a gel of zirconium molybdate for use in the generators of  $^{99}\text{No}$ - $^{99}\text{Tc}$  prepared with  $^{99}\text{Mo}$  produced by the  $^{98}\text{Mo}$  ( $n,\gamma$ )  $^{99}\text{Mo}$  reaction", [en ligne]. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 1998. [consulté le 18/05/2022]. Disponible sur [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/35/040/35040284.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/040/35040284.pdf),
- [21] D. M. GHANNADI, "Industrial-Scale Production of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  Generators for Clinical Use Based on Zirconium Molybdate Gel.Nuclear Technology", *Nuclear Technology*, t. 169, n° 3, p. 279-284, 2010.
- [22] A. DASH et R. CHAKRAVARTY, "Pivotal role of separation chemistry in the development of radionuclide generators to meet clinical demands", *RSC Advances*, t. 4, n° 81, p. 25, 2014.
- [23] R. CHAKRAVARTY et A. DASH, "Nanomaterial-based adsorbents : the prospect of developing new generation radionuclide generators to meet future research and clinical demands", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, t. 299, n° 1, p. 741-757, 2014.
- [24] N. ZERNIZ, "Thèse étude des propriétés physico-chimiques des poudres nanostructures à base de fer obtenues par broyage à haute énergie", [en ligne]. Thèse de doctorat, faculté des Sciences, département de Chimie, Annaba, 2016. [consulté le 20/05/2022]. Disponible à l'adresse <https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2016/11/These-Zerniz-Nawal.pdf>,
- [25] A. CARNE, C. CARBONELL, I. IMAZ et D. MASPOCH, "Nanoscale metal-organic materials", *Chemical Society Reviews*, t. 40, n° 1, p. 291-305, 2011.
- [26] A. BOULASSEL, "Synthèse par Coprécipitation et caractérisation des nanopoudres de l'oxyde de zinc .Etude de l'effet de dopage et de la température de calcination", [en ligne]. Thèse de doctorat, faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie, département de physique, Jijel, 2012. [consulté le 23/05/2022]. Disponible à l'adresse <http://dspace.univ-jijel.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/2579/530.4-02.pdf?sequence=1>,
- [27] M. B. ABDELLAH, "Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O", [en ligne]. Thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie , Oran, 2012. [consulté le 24/05/2022]. Disponible à l'adresse [http://www.univ-usto.dz/theses\\_en\\_ligne/doc\\_num.php?explnum\\_id=870](http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=870),

- [28] K. B. et M. YOSHIMURA., “Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing”, *Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. Noyes Publications, New Jersey, USA, p 1-52, ISBN 978-0-8155-1445-9, 2001.,
- [29] M.LACHAL, *Schéma du dispositif expérimental de synthèse hydrothermale : représentation d'un autoclave*, (2015). [en ligne]. [consulté le 25/05/2022]. Disponible à l'adresse : [https://www.researchgate.net/figure/2-Schema-du-dispositif-experimental-de-synthese-hydrothermale-representation-dun\\_fig7\\_283056690](https://www.researchgate.net/figure/2-Schema-du-dispositif-experimental-de-synthese-hydrothermale-representation-dun_fig7_283056690).
- [30] D. BOKOV, A. TURKI JALIL et CHUPRADIT, “Nanomaterial by sol-gel method : synthesis and application”, *Advances in Materials Science and Engineering*, t. 2021, 2021.
- [31] Z. I. ASSOCIATION, *Zirconium's essential role in nuclear engineering*. [en ligne]. [consulté le 26/05/2022]. Disponible à l'adresse : <https://www.zircon-association.org/zirconium's-essential-role-in-nuclear-engineering.html>.
- [32] S. LABIDI, “Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel : mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel”, [en ligne]. *Thèse de doctorat, Université Sorbonne Paris Cité, 2015*. [consulté le 28/05/2022]. Disponible à l'adresse <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02088363/document>,
- [33] ———, “Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel : mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel”, [en ligne]. *Thèse de doctorat, Université Sorbonne Paris Cité, 2015*. [consulté le 28/05/2022]. Disponible à l'adresse <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02088363/document>,
- [34] M. BOUCHNEB, “Synthèse sol-gel non-hydrolytique de catalyseurs stables pour l'hydrogénation en phase aqueuse de substrats biosourcé”, [en ligne]. *Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2019*. [consulté le 30/05/2022]. Disponible à l'adresse <http://www.theses.fr/2019MONT147>,
- [35] P. DUSHATELARD, *La zircone, avancée biotechnologique et recul clinique en implan-tologie orale*, (2020).
- [36] J. R. KELLY et I. DENRY, “Stabilized zirconia as a structural ceramic : an overview”, *Dental materials*, t. 24, n° 3, p. 289-298, 2008.
- [37] J. CHEVALIER et L. GREMILLARD, “Ceramics for medical applications : A picture for the next 20 years”, *Journal of the European Ceramic Society*, t. 29, n° 7, p. 1245-1255, 2009.
- [38] R. CHAKRAVARTY, A. DASH et M. VENKATESH, “Separation of clinical grade 188Re from 188W using polymer embedded nanocrystalline titania”, *Chromatographia*, t. 69, n° 11, p. 1363-1372, 2009.

- [39] R. M. BARRER, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic press, 1978.
- [40] G. C. BOND, M. A. KEANE, H. KRAL et J. A. LERCHER, “Compensation phenomena in heterogeneous catalysis : general principles and a possible explanation”, *Catalysis Reviews*, t. 42, n° 3, p. 323-383, 2000.
- [41] W. L. McCABE, J. C. SMITH et P. HARRIOTT, *Unit operations of chemical engineering*. McGraw-hill New York, 1993, t. 5.
- [42] G. CRINI, A. J. MONTIEL et P.-M. BADOT, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [43] J.-P. WAUQUIER, *Raffinage du pétrole (Le). Tome 1. Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication*. Editions Technip, 1998, t. 1.
- [44] O. BENTURKI, “Etude du développement de la texture poreuse de charbons actifs obtenus par activation de noyaux de jujube”, [en ligne]. *Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2008*. [consulté le 20/05/2022]. Disponible à l'adresse <https://repository.usthb.dz/xmlui/handle/123456789/1289>,
- [45] M. DORONIN, “Adsorption on interstellar analog surfaces : from atoms to organic molecules”, thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [46] A. MANCEAU, M. A. MARCUS et N. TAMURA, “Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques”, *Reviews in mineralogy and geochemistry*, t. 49, n° 1, p. 341-428, 2002.
- [47] E. KOLLER, *Aide-mémoire de génie chimique-4e éd.* Dunod, 2013.
- [48] L. SIGG, “Et Stumm W.(2000)”, *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3ème édition.* Dunod, Paris,
- [49] S. D. FAUST et O. M. ALY, *Adsorption processes for water treatment*. Elsevier, 2013.
- [50] M. CARREGA, *Aide-mémoire-Matières plastiques-2ème édition.* Dunod, 2009.
- [51] ROUESSAC et ALL, *Analyse chimique.* Dunod, 2004.
- [52] F. ROUESSAC et A. ROUESSAC, *Techniques instrumentales d'analyse chimique : en 23 fiches.* Dunod, 2011.
- [53] P. RICHTER, “Comparison of solar absorption FTIR measurements of CO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> with GEOS-Chem model simulations for the Polarstern cruise ANT XX-3”, 2013.
- [54] N. SASSANE, L. ALIMI, T. G. TEMAM, M. HASSANI et S. BOUKHEZAR, “Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier et diffraction des rayons X d'un matériau composite.”, in *6 èmes Journées Scientifiques Franco-Maghrébines*, 2019.

- [55] R. WANG-SHICK, *Molecular virology of human pathogenic viruses*, 2017. ISBN 978-0-12-800838-6.
- [56] Z. CHOUR, “Schéma du principe d’analyse DRX 2018. [en ligne]. [consulté le 10/06/2022]. Disponible à l’adresse [https://www.researchgate.net/figure/Schema-du-principe-danalyse-DRX-188\\_fig11\\_328926474](https://www.researchgate.net/figure/Schema-du-principe-danalyse-DRX-188_fig11_328926474)”,
- [57] M. NADERI, “Surface area : brunauer–emmett–teller (BET)”, in *Progress in filtration and separation*, Elsevier, 2015, p. 585-608.
- [58] S. MAHMOUDI, “Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques”, 2014.
- [59] A. GRATIEN, “Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques”, thèse de doct., Université Paris-Est, 2008.
- [60] P. M. RAJA, G. L. ESQUENAZI, K. D. WRIGHT et al., “Aqueous electromigration of single-walled carbon nanotubes and co-electromigration with copper ions”, *Nanoscale*, t. 10, n° 41, p. 19 628-19 637, 2018.
- [61] D. BENEDETTO et P. BREUIL, “Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible”, *Techniques de l’Ingenieur*, t. 2595, n° 1-20, doc-1, 2007.
- [62] L. BIHAN et ALL, *Physical Review, Serie3. B - Condensed Matter (18,1978-), 62, 8731 - 8737,(2000)*.