

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DÉVELOPPEMENT DES COMPOSITES BIOSOURCÉS MAGNÉTISABLES À BASE DE CHITOSANE-CELLULOSE POUR L'ADSORPTION DE MINÉRAUX CRITIQUES ET STRATÉGIQUES EN SOLUTIONS AQUEUSES

**THÈSE PRÉSENTÉ(E)
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES**

**PAR
BENDHIBA BADREDINE BERFAI**

MARS 2026

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES**Direction de recherche :**

Mihaela Cibian

Prénom et nom	directeur de recherche
---------------	------------------------

Bruno Chabot

Prénom et nom	codirecteur de recherche
---------------	--------------------------

Jury d'évaluation

(Selon le type de travail de recherche, deux à cinq membres de jury doivent être identifiés ci-dessous)

Simon Barnabé	Président
---------------	-----------

Prénom et nom	Fonction du membre de jury
---------------	----------------------------

François Brouillette	Membre interne
----------------------	----------------

Prénom et nom	Fonction du membre de jury
---------------	----------------------------

Jonathan Gagnon	Membre externe
-----------------	----------------

Prénom et nom	Fonction du membre de jury
---------------	----------------------------

Mihaela Cibian	Membre interne/ directeur de recherche
----------------	--

Prénom et nom	Fonction du membre de jury
---------------	----------------------------

Bruno Chabot	Membre interne/ codirecteur de recherche
--------------	--

Prénom et nom	Fonction du membre de jury
---------------	----------------------------

Thèse soutenue le 17 03 2026

Avant-propos

De l'Algérie au Canada, cette thèse est avant tout une histoire de persévérance. Derrière chaque expérience réussie, chaque résultat obtenu et chaque ligne écrite se cachent des années de travail, de doutes, de défis relevés et, surtout, une volonté inébranlable de ne jamais abandonner. Ce parcours n'a pas été simple, mais il m'a permis de grandir, de me dépasser et de donner un sens profond à tout ce que j'ai entrepris.

Mon intérêt pour la chimie est né d'une curiosité profonde : comprendre comment la matière réagit, se transforme et peut être maîtrisée pour servir l'innovation. Au fil des années, cette curiosité est devenue une véritable passion. J'ai choisi d'explorer un domaine exigeant et complexe : la conception de matériaux hybrides et de biocomposites fonctionnels, car il allie rigueur scientifique, créativité et impact concret. Ce sont des développements qui, à leur échelle, peuvent servir le monde et améliorer la vie de l'humanité. Rien n'a été facile dans ce parcours. Loin de mon pays, dans un environnement nouveau, j'ai dû affronter les obstacles, m'adapter, apprendre, échouer parfois, puis recommencer. Mais chaque difficulté surmontée a renforcé ma détermination. C'est cette même force intérieure qui m'a conduit à mener à bien ce projet doctoral sur le développement d'un module adsorbant tridimensionnel à base de biomatériaux pour la récupération des métaux critiques et stratégiques, des éléments au cœur des technologies modernes.

Plus qu'un simple travail de recherche, cette thèse est le reflet d'un parcours personnel marqué par la passion pour la science, la patience dans l'effort et la conviction que tout objectif est atteignable lorsque la volonté dépasse la peur de l'échec. Je garde de ces années le souvenir d'un apprentissage intense, d'une aventure humaine et scientifique qui m'a profondément forgé, et d'une certitude : le courage, la persévérance, la curiosité et la foi en Dieu sont, pour moi, les véritables moteurs de toute réussite; et chaque étape, le soutien de mes parents et de ma petite famille a été un appui discret, mais inébranlable, m'encourageant à persévérer, à garder confiance et à avancer malgré toutes les difficultés.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux professeurs Bruno Chabot et Mihaela Cibian. Je remercie le professeur Bruno Chabot, qui m'a accueilli dans son laboratoire, m'a soutenu même dans les moments les plus difficiles, et m'a guidé avec une patience et une bienveillance exceptionnelle. Il a toujours été présent pour répondre à mes questions, m'apporter ses conseils avisés et m'offrir tous les moyens nécessaires pour réussir. Son accompagnement a été déterminant dans l'aboutissement de ce projet et dans mon épanouissement en tant que chercheur. Je remercie également la professeure Mihaela Cibian, toujours disponible pour m'apporter aide et conseils quand j'en avais besoin. Leur encadrement m'a permis de progresser et d'approfondir mes connaissances dans un domaine à la fois passionnant et porteur d'avenir.

Je souhaite également adresser un remerciement tout particulier au professeur André Lajeunesse, qui a su voir en moi un potentiel inexploité et m'a offert sa confiance. Je n'oublierai jamais ses paroles : « Tu es une perle rare qui n'a pas encore trouvé sa place pour briller ». Cette confiance a été pour moi une source de motivation essentielle, me permettant d'atteindre ce stade de mon parcours.

Je remercie sincèrement l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I2E3) ainsi que l'École d'ingénierie et le Département de génie mécanique, le Département de biochimie, chimie, physique et science forensique et l'Université du Québec à Trois-Rivières pour leur soutien institutionnel et logistique, indispensables à la réalisation de ce projet doctoral.

Un merci chaleureux à Rima Hamel pour tous les moments partagés au cours de cette aventure, ainsi qu'à mes collègues de laboratoire, dont la collaboration, la disponibilité et l'entraide ont grandement facilité ce travail. Mes remerciements s'adressent également à Isabelle Boulan et Daniel Bégin, dont l'expertise et l'aide précieuse ont contribué au succès de ce projet. Je tiens aussi à remercier Kéziah Milette pour son soutien et son aide dans les analyses SEM-EDX, ainsi que Jocelyn Bouchard pour son assistance lors des analyses ICP. Aussi, j'exprime ma sincère gratitude à Dr. Daniel Chartrand (Laboratoire

de diffraction des rayons X, Université de Montréal) pour son appui et son expertise dans la réalisation des analyses PXRD.

Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance envers le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et le Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF), dont le financement a rendu possible la réalisation de ce travail.

Enfin, je dédie mes remerciements les plus chaleureux à mes parents, Diba et Touati, à mes sœurs, Roumissa, Asma, Bouchra et à mon frère Rayane, à Adam ainsi qu'à Delou, dont le soutien, la patience et les encouragements ont été essentiels tout au long de ce parcours exigeant.

Résumé

La récupération durable de minéraux critiques et stratégiques (MCS), notamment du cérium, constitue un défi crucial pour l'industrie et l'environnement, dû à la dépendance croissante aux technologies et à la pénurie de ces ressources. Le cérium trouve de nombreuses applications stratégiques comme les catalyseurs, les alliages métalliques et les appareils électroniques. Cependant, sa récupération efficace demeure un défi en raison des contraintes des méthodes conventionnelles, souvent coûteuses, non sélectives et non durables.

Cette thèse propose le développement de biocomposites tridimensionnels biosourcés pour l'adsorption sélective du cérium dans des solutions aqueuses issues de déchets électroniques. Dans un premier temps, des composites simples à base de chitosane et de cellulose ont été synthétisés et caractérisés, montrant un potentiel prometteur pour l'adsorption des ions Ce^{3+} . Dans un second temps, un biocomposite à trois couches (chitosane-cellulose-cellulose phosphorylée) a été développé afin d'améliorer la capacité d'adsorption et la sélectivité. Ce composite a atteint des capacités d'adsorption supérieures à 64 mg/g en 60 minutes, suivant une cinétique de pseudo-premier ordre et un modèle d'isotherme de Langmuir, avec une sélectivité pour les ions trivalents supérieure à celle des ions divalents. La régénération sur plusieurs cycles a montré que le composite conservait plus de 83% de sa capacité d'adsorption initiale, démontrant sa durabilité et son potentiel pour une utilisation répétitive. La récupération du cérium a été réalisée en plusieurs étapes : désorption contrôlée, concentration et précipitation. Enfin, pour faciliter la récupération et la manipulation du matériau, des nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 ont été déposées sur la surface du composite par dip-coating, donnant naissance à un module adsorbant 3D magnétique, combinant une capacité d'adsorption supérieure à 77 mg/g en 120 minutes, ainsi qu'une bonne sélectivité et un bon potentiel de recyclabilité. Les techniques de caractérisation ont permis de confirmer la fonctionnalisation, la morphologie et la stabilité du composite.

Ces résultats montrent que les composites élaborés offrent une solution novatrice, performante et durable pour la récupération sélective du cérium et d'autres MCS. Ils contribuent au progrès des technologies de valorisation des biomatériaux et s'alignent sur

les objectifs d'une économie circulaire, en favorisant une utilisation plus écologique et durable des ressources critiques et stratégiques.

Janvier 2026

Mots-clés: Cérium, terres rares, métaux critiques et stratégiques, chitosane, adsorption, cellulose, nanoparticules magnétiques.

Table des Matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	iv
Résumé.....	vi
Table des Matières	viii
Liste des Figures	xiii
Liste des Tableaux.....	xvi
Liste des équations	xviii
Liste des Abréviations.....	xx
 Chapitre 1 - Introduction.....	 1
1.1 Contexte.....	1
1.2 Originalité de la recherche.....	2
1.3 Objectifs.....	4
1.4 Hypothèse de recherche.....	4
1.5 Organisation de la thèse.....	5
 Chapitre 2 - Revue de littérature	 6
2.1 Les déchets électroniques et les MCS.....	6
2.1.1 Le cycle de vie des métaux critiques et stratégiques (MCS).....	11
2.2 Les terres rares	12
2.2.1 Propriétés fondamentales des terres rares.....	15
2.2.2 Propriétés électroniques des terres rares.....	16
2.2.3 Propriétés magnétiques des terres rares.....	18
2.2.4 Le cérium.....	19
2.2.5 Technologies de récupération des métaux critiques, stratégiques et terres rares.....	23
2.3 L'adsorption	25

2.3.1	Théorie de l'adsorption.....	26
2.3.2	Les adsorbants traditionnels	28
2.4	Le chitosane	29
2.4.1	Les propriétés physiques et chimiques du chitosane	30
2.4.2	Les nanofibres de chitosanes	31
2.5	La cellulose	33
2.5.1	La cellulose phosphorylée	34
2.6	Les nanoparticules magnétiques (NPM) et les composites avec des NPM.....	36
2.7	L'électrofilage.....	40
2.7.1	Les paramètres de l'électrofilage.....	41
2.8	Limites des approches antérieures	42
Chapitre 3 - Matériels et méthodes		45
3.1	Plan expérimental	45
3.2	Matériaux	46
3.3	Méthodologie	48
Chapitre 4 - Article 1.....		49
4.1	Avant-propos	49
4.2	Résumé.....	50
4.3	Abstract.....	51
4.4	Introduction.....	52
4.5	Materials and methods	55
4.5.1	Materials	55
4.5.2	Methods	55
4.5.2.1	Phosphorylation of cellulose fibers	55
4.5.2.2	Handsheet preparation.....	56
4.5.2.3	Preparation of polymer solutions for electrospinning	56
4.5.2.4	Fabrication of a 3D composite sorbent material	56
4.5.2.5	Characterization of the 3D composite material.....	57
4.5.2.6	Strength properties of the KP:PKP handsheet	58

4.5.2.7	Structural integrity of the 3D composite material in aqueous solution.....	58
4.5.2.8	Adsorption.....	58
4.6	Results and discussion	59
4.6.1	Characterization of 3D composite material	59
4.6.1.1	Scanning electron microscopy (SEM-EDX).....	59
4.6.1.2	Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	61
4.6.1.3	Total charge.....	63
4.6.2	Effect of PK/PKP ratios on strength properties of the composite central core part.....	64
4.6.3	Structural integrity of the 3D composite material in aqueous solution	65
4.6.4	Adsorption capacity of the 3D composite material	67
4.7	Conclusion	73
Chapitre 5 - Article 2.....		75
5.1	Avant-propos	75
5.2	Résumé.....	76
5.3	Abstract.....	77
5.4	Introduction.....	79
5.5	Materials and methods	81
5.5.1	Materials	81
5.5.2	Methods	82
5.5.2.1	Preparation of the three-layer bio-based composite adsorbent	82
5.5.2.2	Characterization of the three-layer bio-based composite adsorbents	83
5.5.2.3	Adsorption experiments	85
5.5.2.4	Desorption and regeneration studies	89
5.5.2.5	Recovery of cerium.....	90
5.6	Results and discussion	91
5.6.1	Characterization of the three-layer bio-based composite adsorbent.....	91
5.6.2	Effect of phosphorus content on total surface charge density of the three-layer bio-based composite adsorbent	93

5.6.3	Effect of electrospinning time on the three-layer bio-based composite pore size and permeability.....	94
5.6.4	Zeta potential	95
5.6.5	Adsorption study.....	96
5.6.5.1	Effect of electrospinning time and phosphate content on adsorption capacity.....	96
5.6.5.2	Adsorption kinetics	98
5.6.5.3	Adsorption isotherms	99
5.6.5.4	Thermodynamic analysis	101
5.6.5.5	Comparative analysis of Cerium(III) removal effectiveness with various materials	102
5.6.5.6	Selectivity of the three-layer bio-based composite adsorbent in the presence of other metallic ions	103
5.6.6	Regeneration and reusability of the three-layer bio-based composite adsorbent	104
5.6.6.1	Desorption and concentration of cerium	104
5.6.6.2	Adsorption-desorption cycle	106
5.7	Conclusions.....	107
Chapitre 6 - Article 3.....		110
6.1	Avant-propos	110
6.2	Résumé.....	111
6.3	Abstract.....	112
6.4	Introduction.....	113
6.5	Experimental.....	116
6.5.1	Materials	116
6.5.2	Synthesis of the bio-based magnetic composite adsorbent.....	116
6.5.2.1	Preparation of the three-layer bio-based composite adsorbent	116
6.5.2.2	Plasma treatment	117
6.5.2.3	Magnetite synthesis.....	117
6.5.2.4	Dip coating with Fe ₃ O ₄ nanoparticles	118
6.5.3	Characterization of the bio-based magnetic composite adsorbent.....	118
6.5.3.1	Morphology.....	118

6.5.3.2	Strength properties of the KP:PKP handsheet	119
6.5.3.3	Zeta potential.....	119
6.5.4	Adsorption experiments.....	120
6.5.5	Adsorption kinetics.....	121
6.6	Results and discussion	121
6.6.1	Preparation and characterization of the bio-based magnetic composite adsorbent	121
6.6.1.1	Preparation of the composite.....	121
6.6.2	Characterization.....	122
6.6.2.1	Scanning electron microscopy (SEM-EDX).....	122
6.6.2.2	Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	124
6.6.2.3	Powder X-ray Diffraction (PXRD) Analysis	125
6.6.3	Thermal stability (TGA).....	127
6.6.4	Strength properties of the KP:PKP handsheet.....	128
6.6.5	Adsorption performance of the bio-based magnetic composite adsorbent	130
6.6.5.1	Effect of contact time and pH	130
6.6.5.2	Adsorption kinetics	132
6.6.5.3	Possible mechanisms of Ce ³⁺ adsorption by the bio-based magnetic composite adsorbent.....	134
6.6.5.4	Comparative analysis of rare earths removal effectiveness with various magnetic materials.....	135
6.7	Conclusion	137
Chapitre 7 - Conclusions.....		140
Bibliographie.....		143
Annexe 1		174

Liste des Figures

Figure 2-1	Génération mondiale des DEEE entre 2015 et 2025	7
Figure 2-2	Évolution de la demande pour les minéraux essentiels pour la transition énergétique 2018-2050 adaptée de [14]	8
Figure 2-3	Demande mondiale d'oxydes de terres rares en 2019 et 2025 par application finale (en tonnes métriques) adaptée de [32]	14
Figure 2-4	Une représentation de la maille unitaire de CeO ₂ adapté de [58].....	21
Figure 2-5	Les formules chimiques de la chitine, du chitosane et de la cellulose, adaptées de [92].....	30
Figure 2-6	Une représentation schématique de la cellulose, adaptée de [120].	33
Figure 2-7	Une représentation schématique des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires des chaînes de cellulose adapté de [120].	34
Figure 2-8	Une représentation schématique du mécanisme proposé pour la phosphorylation de la cellulose avec H ₃ PO ₄ en présence d'urée, adapté de [133]	35
Figure 2-9	Représentation schématique du banc d'essai d'électrofilage adapté de [97].	40
Figure 3-1	Représentation schématique du plan expérimental de l'étude	45
Figure 4-1	The experimental setup used to make the 3D composite adsorbent material.	57
Figure 4-2	SEM micrographs and EDX elemental mapping of representative 3D composite material samples: a) SEM of the 3D composite material cross-section, b) SEM of an enlargement section of the 3D composite material, c) SEM of the top layer of the 3D composite material, d) EDX of the phosphorylated fibers in the central core part of the 3D composite material, e) EDX of the electrospun chitosan nanofibers on top of the 3D composite material.	60
Figure 4-3	FTIR spectra of unmodified Kraft pulp (KP), phosphorylated Kraft pulp (PKP), electrospun chitosan nanofibers (Cs1), and electrospun chitosan nanofibers layer on the external surfaces of the 3D composite material after immersion in water adjusted at pH 6.8, at 25 °C during 4 h (Cs2).....	61
Figure 4-4	Effect of PK/PKP ratios on strength properties of Composite Central Core part.	64
Figure 4-5	Photographic images of the 3D composite material (ratio 60:40) immersed in water at different Ph; a) pH 1.4, b) pH 3.6, c) pH	

	5.8, d) pH 6.8, e) pH 7.6, f) pH 9.2, g) pH 11.0. Stirring rate = 150 rpm. Immersion time = 8 h.	66
Figure 4-6	Adsorption capacity of the 3D composite material: a) effect of time, b) effect of initial Ce^{3+} concentration, and c) effect of pH.....	68
Figure 5-1	SEM micrographs and EDX elemental mapping of representative bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40: a) SEM of the cross-section of the bio-based composite, b) EDX mapping of the composite before adsorption, c) EDX mapping of the composite after adsorption, d) SEM imaging combined with EDX scanning analysis of the cross-section after adsorption.....	91
Figure 5-2	a) Average diameter of the chitosan nanofibers electrospun onto the KP:PKP handsheet (ratio 60:40), b) SEM image of the top surface of the three-layer bio-based composite adsorbent.	93
Figure 5-3	Effect of pH on the zeta-potential of the three-layer bio-based composite and determination of the point of zero charge (PZC), the material's isoelectric point (IEP).	95
Figure 5-4	Effect of electrospinning and phosphorylation on the adsorption capacity of the three-layer bio-based composite samples with phosphorus content of 0% (KP:PKP ratio of 100:0), 2.5% (80:20), 2.5% (80:20) + 75 min of chitosan electrospinning, 5% (60:40), and 5% (60:40) + 75 min of chitosan electrospinning. ($C_0 = 100$ mg/L, adsorbent mass = 50 mg, temperature = 25 °C, pH = 6.8, contact time = 60 min.).	96
Figure 5-5	Fitting of experimental data to adsorption kinetics pseudo first- and pseudo second-order models. Tests were conducted using three-layer bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40. ($C_0 = 100$ mg/L, adsorbent mass = 50 mg, temperature = 25°C, pH = 6.8, contact time = 60 min.).	99
Figure 5-6	Non-linear fitting of experimental data: a) Langmuir isotherm model, b) Freundlich isotherm models at 25 °C, 45 °C, and 60 °C. Tests were conducted using three-layer bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40. ($C_0 = 50-300$ mg/L, adsorbent mass = 50 mg, pH = 6.8, contact time = 120 min.).....	100
Figure 5-7	a) Desorption efficiency of cerium ions and mass loss of the adsorbent using various eluents, b) Effect of cerium oxidation states on solution color developed by Arsenazo III reagent. Tests were conducted using three-layer bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40.....	105
Figure 5-8	Adsorption-desorption cycles of the three-layer bio-based composite adsorbent. Tests were conducted using three-layer bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40.....	106

Figure 6-1	The experimental setup used to make the bio-based magnetic composite adsorbent.	122
Figure 6-2	(a-b) Optical laser images before and after Fe ₃ O ₄ deposition; (c-d) 3D topography maps before and after Fe ₃ O ₄ deposition; (e-f) SEM images of the cross-section and surface with Fe ₃ O ₄ ; (g-h) EDX spectra of the cross-section and surface with Fe ₃ O ₄	123
Figure 6-3	FTIR spectra of: Fe ₃ O ₄ nanoparticles (red line); the central core (KP/PKP) (green line);, the three-layer bio-based composite (KP/PKP/chitosan) (olive line);, and the bio-based magnetic composite (KP/PKP/chitosan@Fe ₃ O ₄) (blue line), and Fe ₃ O ₄ nanoparticles.....	124
Figure 6-4	PXRD patterns of: a) non-magnetic samples (KP, KP/PKP, and KP/PKP/cChitosan composites) and b) magnetic samples (pure Fe ₃ O ₄ and KP/PKP/cChitosan@Fe ₃ O ₄ composite).	127
Figure 6-5	Thermogravimetric analysis (TGA) curves and their derivatives (DTG) DTG analyses of the studied materials.	128
Figure 6-6	Adsorption capacity of the magnetic composite (KP/PKP/Chitosan@Fe ₃ O ₄) for Ce(III) ions: a) effect of contact time, b) effect of pH, c) comparison with the adsorption capacities of the other composites (KP/PKP and KP/PKP/Chitosan); d) Effect of pH on the zeta-potential of the magnetic composite (KP/PKP/Chitosan@Fe ₃ O ₄) and determination of the point of zero charge (PZC), the material's isoelectric point (IEP).....	132
Figure 6-7	Fitting of experimental data to the adsorption kinetics pseudo-first and pseudo-second order models. Tests were conducted at 25 °C and pH 6.5 using magnetic composite samples.	133

Liste des Tableaux

Tableau 2-1	Résumé des éléments de terres rares et de leurs utilisations courantes [30]	13
Tableau 2-2	Les éléments des terres rares	16
Tableau 2-3	Structure électronique des terres rares.....	17
Tableau 2-4	Les températures de Curie et le type de magnétisme des terres rares adapté de [46].	19
Tableau 2-5	Résumé des utilisations courantes du cérium.....	23
Tableau 2-6	Équations des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre	27
Tableau 2-7	Modèles d'isothermes d'adsorption.....	27
Tableau 2-8	Quelques tentatives pour l'adsorption et la récupération des éléments des terres rares en utilisant des polymères.	32
Tableau 2-9	Quelques tentatives récentes pour l'adsorption et la récupération des éléments des terres rares en utilisant des nanoparticules magnétiques de 2021 - 2025.....	37
Tableau 2-10	Effets des paramètres de l'électrofilage sur la morphologie des nanofibres [167].....	41
Tableau 3-1	Liste des réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ce projet.....	47
Table 4-1	Total charge of unmodified, modified, mixtures of unmodified and modified pulps Kraft pulps, and the 3D composite material.	63
Table 4-2	Adsorption capacity of various chitosan/cellulose adsorbents.....	72
Table 5-1	Total surface charge density and phosphorus content of handsheet samples at various KP:PKP ratios	93
Table 5-2	Effect of electrospinning time on mean pore size and water flux	94
Table 5-3	Summary of kinetic model parameters for cerium ion adsorption onto the bio-based composite with a KP:PKP ratio of 60:40	99
Table 5-4	Summary of isotherm parameters for cerium ion adsorption on a three-layer bio-based composite sample with a KP:PKP ratio of 60:40	100
Table 5-5	Parameters of thermodynamic analysis	102
Table 5-6	Comparative analysis of adsorption capacity of various sorbent materials	102
Table 5-7	Summary of selectivity tests for cerium vs. other metals on a three-layer bio-based composite sample with a KP:PKP ratio of 60:40	104

Table 6-1	Summary of the Strength properties of the composite central core part.....	129
Table 6-2	Summary of kinetic model parameters for cerium ion adsorption onto the bio-based magnetic composite	134
Table 6-3	Adsorption capacity of various magnetic sorbent materials for rare earth ions.	136

Liste des équations

$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	(Equation 2-1)	27
$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$	(Equation 2-2)	27
$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	(Equation 2-3)	27
$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	(Equation 2-4)	27
$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	(Equation 2-5)	27
$q_e = K_F C_e^{1/n}$	(Equation 2-6)	27
$\Delta G = -RT \ln(k_L)$	(Equation 2-7)	28
$\ln Kc = -\Delta H^\circ RT + \Delta S^\circ R$	(Equation 2-8)	28
$q_t = \frac{C_0 V_0 - \sum_1^{i-1} C_i V - C_i [V_0 - (i-1)V]}{m}$	(Equation 4-1)	59
$J = \frac{V}{A \times t}$	(Equation 5-1)	84
$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{P}$	(Equation 5-2)	84
$q_t = \frac{C_0 V_0 - \sum_1^{i-1} C_i V - C_i [V_0 - (i-1)V]}{m}$	(Equation 5-3)	85
$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$	(Equation 5-4)	86
$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	(Equation 5-5)	86
$\Delta G^\circ = -RT \ln k_c$	(Equation 5-6)	86
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$	(Equation 5-7)	87
$k_c = \frac{C_s}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e}$	(Equation 5-8)	87

$\ln k_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	(Equation 5-9)	87
$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	(Equation 5-10)	87
$q_e = K_F C_e^{1/n}$	(Equation 5-11)	88
$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$	(Equation 5-12)	89
$K_{REE} = \frac{q_{e,REE}}{q_{e,M}}$	(Equation 5-13)	89
$DE = \frac{C \times V}{q \times m} \times 100\%$	(Equation 5-14)	90

Liste des Abréviations

CD	Cyclodextrine
CDMC	Chitosane modifié chimiquement
DEEE	Déchets d'équipements électriques et électroniques
e-déchets	Déchets électroniques
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
EMCN	Nanoparticules de chitosane magnétiques modifiées par l'éthylène diamine
ETR	Éléments des terres rares
E-WASTE	Electronic waste
GES	Gaz à effet de serre
HSAB	Hard and soft (Lewis) acids and bases
IRTF	Infra-Rouge à Transformation de Fourier
LED	Light Emitting Diode
MCS	Minéraux critiques et stratégiques
MEB	Microscopie électronique à balayage
Mt	Mégatonne
NPM	Nanoparticules magnétiques
PEO	Polyéthylène oxyde
pH	Potentiel d'hydrogène
RMN- ¹ H	Résonance magnétique nucléaire du proton
T _c	Température de Curie
TEMPO	2,2,6,6-Tétraméthylpiperidine-1-oxyl
TOC	TEMPO-oxidized cellulose
TR	Terres rares
UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte

Les déchets électroniques sont définis comme des déchets constitués de tout appareil électronique défectueux ou désuet. Parmi eux figurent notamment les ordinateurs, les téléphones mobiles et d'autres appareils électroniques. Ce sont à la fois des déchets dangereux mais précieux. D'une part, la croissance de l'utilisation mondiale des appareils électroniques génère une augmentation considérable de la quantité de ces déchets; cela pose des problèmes économiques et des risques pour l'environnement et la santé humaine. C'est pourquoi on parle de la dangerosité de ces déchets. D'autre part, ce sont des déchets dits « précieux » car ils contiennent une grande variété de substances recyclables, comme des plastiques, du verre et des métaux, dont notamment des éléments de terres rares. Ces derniers sont actuellement considérés comme des minéraux critiques et stratégiques (MCS) par plusieurs pays dont le Canada, ainsi que par certaines provinces ou régions, notamment le Québec. En effet, leur récupération, leur recyclage et leur réutilisation sont proposés pour valoriser ces éléments dans une approche d'économie circulaire visant à mieux utiliser la matière première, à réduire l'impact environnemental des chaînes de production et à réduire nos besoins en ressources naturelles.

En 2024, la quantité de déchets électroniques générés à l'échelle mondiale s'est élevée à près de 65 millions de tonnes. Les prévisions prévoient une hausse pouvant faire passer ce chiffre au-delà de 82 millions de tonnes d'ici 2030, ce qui traduirait une croissance considérable. Malheureusement, plus de 80 % de ces déchets demeurent non recyclés, entraînant une perte considérable de matières premières critiques et une pollution environnementale croissante [1]. Ces métaux critiques et stratégiques traversent un cycle de vie qui commence par leur extraction minière, généralement très polluante, puis par leur transformation et leur intégration dans divers produits technologiques. Ce cycle se conclut par leur perte à l'étape des déchets, souvent sans ou avec peu de récupération. L'élaboration de stratégies de récupération contribue à finaliser ce cycle dans une perspective durable. Dès les années 2010, l'importance des MCS a été reconnue par

diverses institutions internationales, telles que l'UE, les États-Unis et le Canada, qui ont établi des listes de minéraux critiques en fonction de leur importance économique et de leur risque d'approvisionnement. Au Québec, la Politique énergétique 2030 et la Stratégie québécoise sur les minéraux critiques sont des priorités [2]. Plus spécifiquement, le cérium, qui est au cœur de cette étude, connaît une utilisation croissante dans les technologies écologiques (catalyseurs, systèmes d'épuration, dispositifs optiques), et la demande mondiale pour cet élément augmente. La croissance continue rend nécessaire le développement de méthodes plus performantes et moins polluantes pour en assurer la récupération.

Sur le plan pratique, la revue de la littérature (Chapitre 2) présente de nombreuses tentatives de recyclage de ces déchets et de récupération de ces métaux précieux. Cependant, ces efforts généreraient des problèmes environnementaux et pour l'homme, en raison de l'absence de plans scientifiques précis et de connaissances. Cependant, certains pays développés ont adopté des technologies pour récupérer ces métaux. Les matériaux solides sont traités dans des raffineries de métaux au moyen d'étapes de lixiviation acide afin de les dissoudre en solution. Par la suite, des techniques hydrométallurgiques sont utilisées pour récupérer les métaux précieux. Toutefois, ces procédés sont énergivores et coûteux. De plus, la récupération des métaux est incomplète et génère des résidus parfois toxiques. Des efforts importants en matière de recherche doivent ainsi être déployés pour développer des technologies performantes de recyclage et d'épuration des effluents contenant ces métaux. La mise au point de ces technologies constitue un défi majeur mais permettra d'assurer la durabilité des ressources mondiales dans un contexte d'économie circulaire.

1.2 Originalité de la recherche

Depuis quelques années, les déchets électroniques sont considérés comme l'une des sources de pollution majeures, ciblés par les gouvernements et les chercheurs dans le monde, en raison de la croissance accélérée de l'utilisation des appareils électroniques et, par conséquent, de l'augmentation de la quantité de déchets qui en résulte. Ces déchets se distinguent nettement des autres polluants, car ils contiennent une proportion significative

de minéraux critiques et stratégiques, d'importance économique majeure pour différents secteurs clés de l'économie du Québec, dont la transition énergétique, qui s'amorce vers une économie faible en carbone. Le choix du cérium comme élément cible repose sur sa présence abondante dans certains flux de déchets électroniques et industriels, son importance stratégique pour les technologies propres, ainsi que sur le manque actuel de procédés économiques, sélectifs et durables pour sa récupération en solution aqueuse.

Malgré les efforts déployés pour recycler et valoriser ces matériaux, le domaine reste à développer, et des solutions technologiques de récupération et de valorisation efficaces, mais peu nocives pour l'environnement, doivent être mises au point rapidement. L'adsorption s'avère une approche ayant fait ses preuves pour capter des métaux critiques et stratégiques en milieu aqueux. Plusieurs études ont été menées pour développer un matériau adsorbant pour récupérer certains éléments des terres rares de solutions aqueuses, mais elles ont été confrontées au coût élevé de production, à une forte consommation d'énergie, à la génération de sous-produits et à la difficulté de régénérer les adsorbants pour une réutilisation à long terme. Par conséquent, il est primordial d'orienter les efforts de recherche vers la mise au point de matériaux adsorbants capables de surmonter ces contraintes techniques. Pour ce faire, nous proposons de développer un nouveau matériau adsorbant à quatre composantes, composé de chitosane, de cellulose et de cellulose phosphorylée, ainsi que de nanoparticules magnétiques, afin de récupérer les terres rares en solution aqueuse par filtration. À notre connaissance, il s'agit d'une approche novatrice basée sur les caractéristiques spécifiques de ces éléments constituant le matériau, ce qui explique l'originalité de ce travail.

Plusieurs raisons / avantages justifient la nécessité d'entreprendre cette étude :

- L'adsorbant sera moins coûteux grâce à la disponibilité des matières premières et à la simplicité de la technique d'électrofilage. Il sera facile à récupérer grâce à ses propriétés magnétiques. Il sera également efficace grâce à la capacité d'adsorption du chitosane et de la cellulose phosphorylée. Il sera doté d'une résistance mécanique adéquate, assurée par la cellulose. De plus, il est peu toxique et respectueux de l'environnement.

- Le projet s'inscrit dans le cadre de la valorisation des matériaux lignocellulosiques, de la valorisation des déchets et de la bioéconomie circulaire, fondée sur l'utilisation et la valorisation de la biomasse renouvelable, l'épuration des eaux et la protection de l'environnement.

Ce projet répond aussi à des enjeux environnementaux, notamment la diminution de la pollution due aux déchets électroniques et économiques, grâce à l'utilisation de matériaux renouvelables, peu coûteux et scientifiques, et à l'élaboration de matériaux innovants, efficaces et régénérables pour la récupération des MCS, ainsi que pour le traitement des eaux.

1.3 Objectifs

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce projet consiste à développer un matériau composite biosourcé à base de chitosane, de cellulose-cellulose phosphorylée et de nanoparticules magnétiques, en utilisant la technique d'électrofilage, afin de récupérer des métaux critiques et stratégiques (MCS) en solution aqueuse.

Les objectifs spécifiques sont :

- Concevoir un composite hybride à base de chitosane, de cellulose et de cellulose phosphorylée, ainsi que de nanoparticules magnétiques, par électrofilage.
- Caractériser le composite et réaliser des essais d'adsorption en cuvette de MCS en solution aqueuse sous différentes conditions opératoires.
- Réaliser une étude de modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption du processus.
- Étudier l'efficacité de récupération des MCS et la réutilisabilité du composite par des essais d'adsorption/désorption.
- Mettre au point une technique de concentration des MCS récupérées.

1.4 Hypothèse de recherche

Les hypothèses formulées dans le cadre de cette recherche sont les suivantes :

- Le composite biosourcé, composé de cellulose, de cellulose phosphorylée, de chitosane et de nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 possède des sites actifs (groupes phosphate, amines, Fe_3O_4) permettant l'adsorption efficace du cérium(III) en solution aqueuse.
- La présence de nanoparticules magnétiques dans le composite facilite la récupération du matériau par séparation magnétique après adsorption.
- Le composite peut être utilisé sur plusieurs cycles d'adsorption/désorption avec une perte minimale de performance, permettant la récupération du cérium.

1.5 Organisation de la thèse

Cette thèse est organisée en trois articles de recherche et se compose de huit chapitres. Le premier chapitre se concentre sur le contexte général, les particularités de cette recherche et les objectifs de l'étude. Le second chapitre, axé sur la revue de la littérature, met l'accent sur les résidus électroniques, les métaux critiques et stratégiques, ainsi que sur les terres rares et le cérium qui constituent le centre de notre recherche. Il expose également les principes théoriques de l'adsorption et présente les diverses technologies actuelles employées pour adsorber les métaux lourds issus des déchets électroniques. Ce chapitre fournit également une explication approfondie des caractéristiques et des propriétés du chitosane, de la cellulose et de la cellulose phosphorylée, ainsi que des nanoparticules magnétiques, qui constituent les principaux matériaux utilisés dans le cadre de cette recherche. Il présente également la méthode d'électrofilage utilisée pour obtenir des nanofibres à partir du chitosane. Au troisième chapitre, nous détaillerons les produits utilisés, le plan expérimental et la méthode appliquée. Les articles scientifiques présentant les résultats de la thèse seront détaillés dans les chapitres 4, 5 et 6. Le chapitre 7 présente les conclusions. Finalement, la dernière partie présente les références bibliographiques.

Chapitre 2 - Revue de littérature

2.1 Les déchets électroniques et les MCS

Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE, E-WASTE) sont l'un des types de déchets en croissance rapide dans le monde, en raison de l'augmentation importante de la demande des consommateurs pour ces technologies, ainsi que de l'obsolescence programmée, de la numérisation massive et de la courte durée de vie des produits technologiques. La production de déchets électroniques s'est élevée à 54 mégatonnes (Mt) en 2019, soit 7,8 kg par personne et par an [3]. L'Australie, la Chine, l'Union européenne, le Japon, l'Amérique du Nord et la République de Corée produisent la majorité des DEEE mondiaux. En 2019, la plupart des déchets électroniques ont été générés en Asie (24,9 Mt), tandis que le continent qui en génère le plus, en kg par habitant, est l'Europe (16,2 kg par habitant) [4]. Aux États-Unis et au Canada, chaque personne produit environ 20 kg de déchets électroniques [5], et la croissance mondiale annuelle prévue était de 3 à 5 %, soit le triple de celle des autres types de déchets [6]. En 2023, ce volume a dépassé 62 Mt, puis 65 Mt en 2024, avec une projection d'environ 82 Mt d'ici 2030 si aucune mesure structurelle n'est prise [7-9]. Plus de 80 % des déchets électroniques produits dans le monde ne sont toujours pas recyclés, ce qui contribue à la perte de matériaux critiques et à une pollution transfrontalière significative.

Outre les appareils électroniques grand public, tels que les téléphones, les ordinateurs ou les appareils ménagers, on trouve de multiples sources secondaires de MCS stratégiquement intéressantes pour la récupération. Cela inclut les catalyseurs usés de l'industrie automobile et pétrochimique, qui contiennent des terres rares comme le cérium et le lanthane, les aimants permanents issus des moteurs électriques et éoliens, les résidus industriels tels que les boues de polissage chimico-mécanique, ainsi que les poussières métallurgiques issues des procédés de fonderie. Il a été observé que certains de ces flux présentent des concentrations en MCS supérieures à celles des minerais primaires, ce qui en démontre la pertinence dans le cadre d'une économie circulaire [10]. La Figure 2-1 présente la génération mondiale des DEEE entre 2015 et 2025.

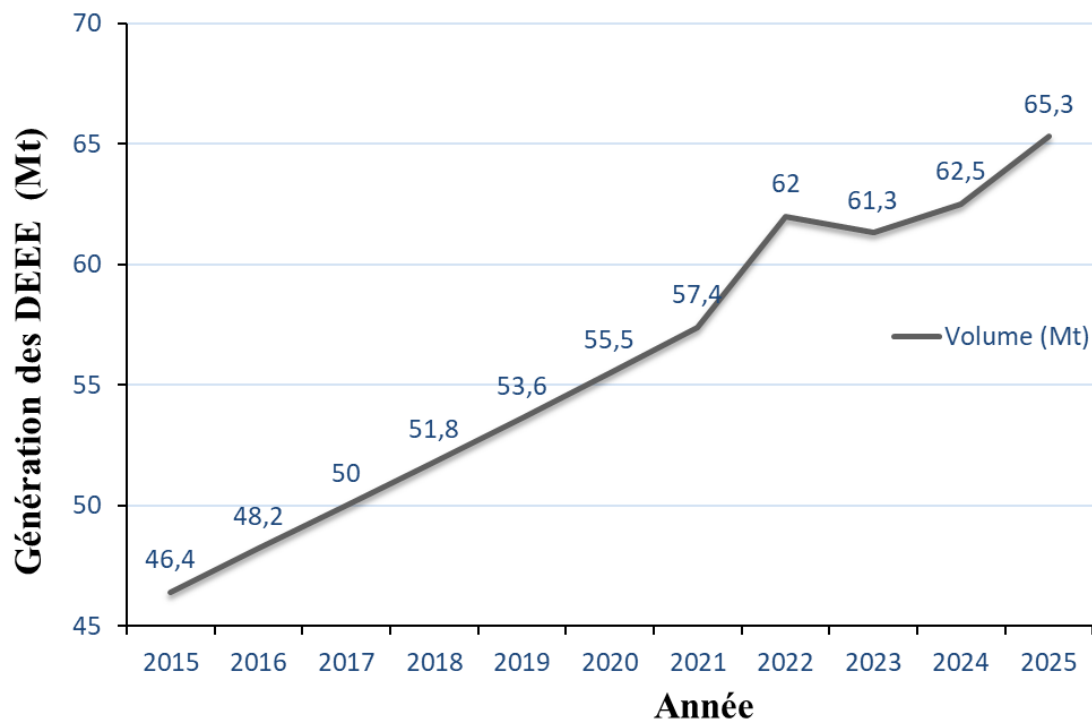


Figure 2-1 Génération mondiale des DEEE entre 2015 et 2025

La production de déchets électroniques peut entraîner des risques pour la santé humaine et l'environnement [11]. Ainsi, le gouvernement du Québec a souligné que « la transition énergétique vers une économie faible en carbone entraînera une hausse de la demande de minéraux critiques et stratégiques ». Le gouvernement s'est appuyé sur un rapport de la Banque mondiale qui démontre que « la lutte contre les changements climatiques et l'utilisation des technologies à faibles émissions de gaz à effet de serre (GES) contribuent à cette augmentation énorme de la demande » [2] comme le montre la Figure 2-2.

Les DEEE, qui contiennent des métaux clés tels que les terres rares, le cobalt, le lithium et le cérium, sont indispensables au développement de technologies écologiques telles que les éoliennes, les batteries Li-ion et les moteurs électriques [12]. Leur disponibilité est donc un enjeu stratégique essentiel, à la fois sur les plans environnemental et géopolitique, en particulier pour les pays développés qui dépendent des chaînes d'approvisionnement internationales [13].

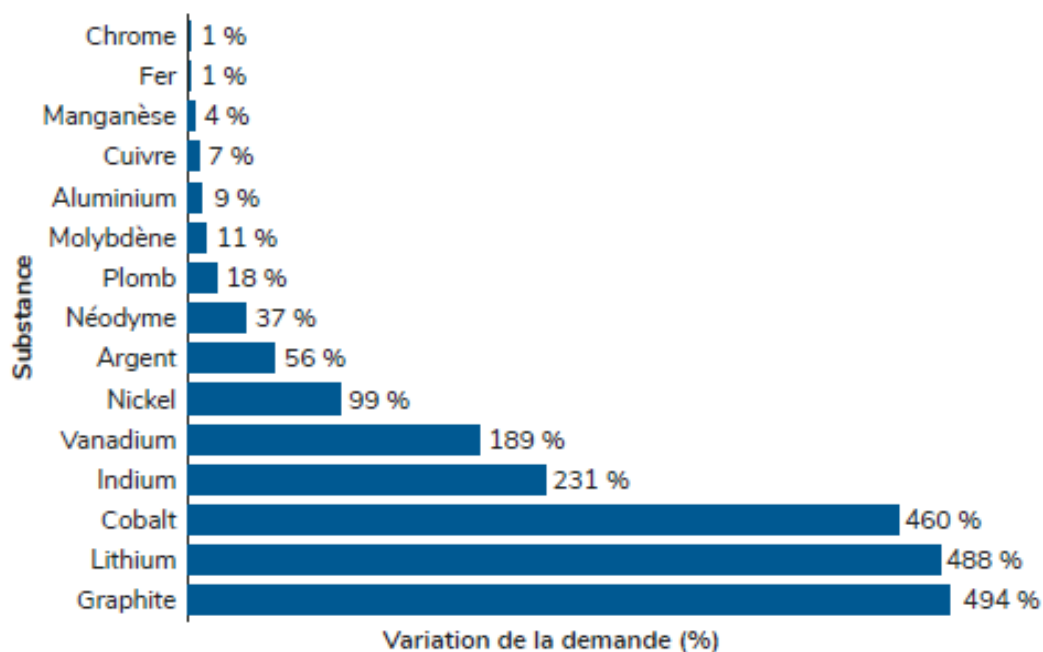


Figure 2-2 Évolution de la demande pour les minéraux essentiels pour la transition énergétique 2018-2050 adaptée de [14]

Des mesures doivent être prises pour répondre à cette demande et faire face à des problèmes tels que le recyclage. Les déchets électroniques comprennent les appareils électroniques et électriques tels que les ordinateurs, les téléphones portables et les appareils électroménagers. La majorité de la population mondiale possède un téléphone portable [15] et l'augmentation de l'accès aux technologies numériques dans les pays en développement va amplifier cette tendance dans les années à venir. En 2025, on compte entre 4,69 et 4,88 milliards d'utilisateurs de smartphones [16, 17]. Le recyclage d'une seule tonne de téléphones portables pourrait permettre de récupérer 130 kg de cuivre, 3,5 kg d'argent, 0,34 kg d'or et d'autres métaux [6]. La récupération de ces métaux explique le revenu annuel de 65 milliards de dollars en 2020, soit trois fois plus que la production des mines d'argent dans le monde [5] alors qu'en 2022 le recyclage des métaux précieux issus des DEEE est estimé à 91 milliards USD ou le cuivre a la plus grande valeur à 19 milliards, suivi par le fer avec 16 milliards, l'or à 15 milliards, le nickel à 14 milliards, l'aluminium à 11 milliards et le palladium à 8 milliards [18]. Des actions réelles démontrent le potentiel économique et écologique du recyclage par exemple, Le Royaume-Uni a lancé en 2024 une usine capable de gérer 4000 tonnes de cartes de circuits imprimés annuellement, permettant la récupération d'environ 0,5 tonne d'or, 1000 tonnes de cuivre, 2,5 tonnes

d'argent et 50 kg de palladium via des techniques novatrices menées à température ambiante [19, 20].

Ainsi, le recyclage des déchets électroniques contenant des MCS et qui sont utilisés dans le domaine de l'aviation et de l'aérospatial, les télécommunications, les énergies renouvelables comme l'énergie solaire, l'électrification des transports, le stockage de l'énergie, l'électronique, le domaine médical et même dans l'industrie militaire, permettrait de réduire la pollution et la consommation d'énergie et de ressources naturelles. De plus, elle constitue un moyen de créer de la richesse en se basant sur les principes de l'économie circulaire vu la valeur élevée des métaux comme les terres rares, l'or, le palladium et le platine sur le marché mondial.

Les politiques internationales récentes, telles que le Critical Raw Materials Act [21] ou les investissements considérables du Canada dans le Plan canadien pour les minéraux critiques, mettent en évidence la valeur stratégique du recyclage des MCS issus de flux secondaires, tels que les DEEE. C'est pour cette raison qu'en mars 2021, le Canada a publié une liste de 31 minéraux critiques, jugés essentiels à son développement économique et stratégique. Cette liste, élaborée en collaboration avec les provinces, territoires, l'industrie minière et les communautés autochtones, inclut notamment l'aluminium, l'antimoine, le bismuth, le césium, le chrome, le cobalt, le cuivre, la fluorine, le gallium, le germanium, le graphite, l'hélium, l'indium, le lithium, le magnésium, le manganèse, le molybdène, le nickel, le niobium, les métaux du groupe du platine, la potasse, les terres rares, le scandium, le tantale, le tellure, l'étain, le titane, le tungstène, l'uranium, le vanadium et le zinc. Cette liste a été mise à jour en 2024 avec l'ajout de trois nouveaux minéraux : le fer, le phosphore et le silicium. Selon le Bulletin d'information sur le commerce des minéraux (Natural Resources Canada, publié en décembre 2024) [22], la valeur des exportations canadiennes de minéraux critiques a diminué de 13% en 2023, pour atteindre 50,3 milliards de dollars, principalement en raison de la baisse des prix de la potasse, de l'aluminium et du nickel. Les importations ont également reculé de 14%, s'établissant à 21,1 milliards de dollars, l'aluminium représentant la plus grande part des flux commerciaux. Bien que le Canada soit le quatrième producteur mondial et le deuxième exportateur d'aluminium, il demeure fortement dépendant des importations de

bauxite et d'alumine, principalement en provenance du Brésil, qui représentaient 73 % des importations en 2023. Ses principaux partenaires commerciaux sont les États-Unis (59 % des exportations), suivis de la Chine, du Brésil et de la Norvège. Malgré cette dynamique, la balance commerciale a diminué de 11 % en 2024, ce qui reflète la sensibilité du marché canadien aux fluctuations des prix mondiaux et l'importance stratégique de ces ressources [21].

Selon le gouvernement du Québec [2], ces MCS sont nécessaires pour les grandes politiques du Québec, telles que la Stratégie gouvernementale de développement durable, le Plan directeur en transition, innovation et efficacité énergétique du Québec 2018-2023, la Politique énergétique 2030 et la Politique de mobilité durable 2030. Cependant, le coût d'extraction des minéraux augmente constamment. En 2023, par exemple, le Québec a joué un rôle majeur dans le commerce des minéraux au Canada, avec des exportations nationales s'élevant à 35,46 milliards de dollars, soit 30,6 % du total des exportations. Les exportations totales de la province se sont élevées à 35,73 milliards de dollars, tandis que les importations ont atteint 21,09 milliards de dollars, soulignant l'importance stratégique du Québec dans le secteur minéral canadien. Ces chiffres montrent que, malgré l'importance du Québec dans le commerce des minéraux en général, le secteur demeure fortement dépendant des importations, ce qui souligne la nécessité de renforcer la production locale et les chaînes de valeur de ces ressources stratégiques. L'économie circulaire doit donc être encouragée car elle est au cœur du Plan québécois de valorisation de ces MCS. Le concept d'économie circulaire propose des stratégies visant une utilisation optimale des ressources disponibles. Il se concentre sur la récupération et le recyclage des matériaux contenant des métaux critiques et stratégiques, afin de donner une deuxième vie et de répondre à la demande en matières premières, tout en encourageant le développement durable, au bénéfice de l'économie canadienne et de l'environnement. Au Québec, de multiples projets novateurs se mettent en place pour développer des écosystèmes circulaires liés aux déchets électroniques. Parmi ces efforts, on note des expérimentations pionnières de recyclage automatisé de terres rares issues de circuits imprimés et d'aimants permanents défectueux. Parallèlement, les technologies de tri intelligent et de récupération sélective par extraction écologique, comme la biosorption,

continuent de se développer afin d'être intégrées à des processus durables au sein des chaînes de recyclage.

2.1.1 Le cycle de vie des métaux critiques et stratégiques (MCS)

Les métaux critiques et stratégiques (MCS) sont devenus essentiels à la production de diverses technologies modernes, qu'il s'agisse d'équipements électroniques, d'énergies vertes ou même de l'industrie aérospatiale. Cependant, ces métaux ne sont pas illimités : leur extraction, leur utilisation et leur traitement en fin de vie soulèvent de véritables enjeux, tant du point de vue environnemental que socio-économique [22, 23].

Le cycle de vie des MCS débute par leur extraction dans des gisements, souvent rares, répartis sur quelques territoires clés dans le monde. Cette phase initiale est complexe et lourde en termes d'impact, car l'extraction minière mobilise beaucoup d'énergie, engendre des déchets et, parfois, des pollutions importantes, comme l'illustre la suite d'incidents industriels. Par exemple, 814 millions de litres d'eau résiduelle provenant de l'usine de phosphate de Piney Point, en Floride, ont entraîné la mort de 1 600 tonnes de poissons. De même, l'effondrement d'un barrage de bauxite en Hongrie a provoqué dix décès et la contamination d'une superficie de 1 400 hectares [24]. La capacité de recyclage demeure restreinte ; en 2023, seulement 7,3 % des besoins annuels de l'UE étaient couverts, alors que la demande globale de lithium et de platine est prévue pour croître de 18 % et de 30 %, respectivement, entre 2020 et 2030 [23]. En outre, la faible teneur en ces métaux dans les minerais en complique l'extraction. Après leur extraction, ces métaux nécessitent une purification et une transformation à l'aide de procédés industriels complexes, souvent émetteur d'émissions énergétiques. Ces processus visent à obtenir des matériaux hautement purifiés, conformes aux exigences techniques des applications finales. Ces processus métallurgiques constituent également une source importante d'émissions et de résidus. Néanmoins, ils restent essentiels pour garantir la qualité et l'efficacité des produits.

La gestion de la fin de vie des produits contenant des MCS est une phase essentielle, souvent largement sous-utilisée. Effectivement, ces métaux sont généralement présents dans des déchets complexes et à faible teneur, ce qui en complique la récupération.

Cependant, le recyclage des MCS constitue une option indispensable pour minimiser la dépendance aux ressources primaires, réduire l'impact environnemental et promouvoir une économie circulaire durable. Les avancées technologiques et les politiques d'encouragement visent à favoriser l'évolution de chaînes de recyclage plus performantes et rentables. Finalement, il est indispensable de maîtriser le cycle de vie des métaux stratégiques et critiques afin d'en assurer la disponibilité à long terme, tout en réduisant les effets liés à leur utilisation. Cela nécessite une approche globale qui prend en compte toutes les phases d'extraction, de transformation, d'utilisation et de recyclage et s'appuie sur l'innovation technologique, la collaboration internationale et la responsabilité écologique. Le défi est d'autant plus important que la demande de ces métaux ne cesse de croître, portée par la transition énergétique et le développement des technologies de pointe.

2.2 Les terres rares

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) définit les éléments des terres rares (ETR) comme les 15 lanthanoïdes, ainsi que Sc et Y [25]. Les terres rares sont considérées comme des métaux stratégiques, en raison de leurs propriétés remarquables qui les rendent indispensables dans de nombreuses applications liées aux nouvelles technologies. Le Tableau 2-1 présente les éléments de terres rares et leurs utilisations les plus courantes, notamment dans l'industrie aérospatiale (Sc), les capteurs (Y), les catalyseurs (La, Ce), les lentilles (Pr), les aimants (Nd, Sm, Dy, Ho et Tm), les lampes luminescentes et fluorescentes (Pm, Eu, Gd, Tb et Lu) et les fibres optiques (Er et Yb) [26]. Ils peuvent aussi être utilisés dans la production de lasers, de superaimants, de turbines, de batteries, de LED, de téléphones portables [30, 31], d'écrans de télévision, de scanners à rayons X [27-29]. La production mondiale des éléments des terres rares est d'environ 130 000 tonnes métriques par an, avec, en 2014, un marché des ETR d'une valeur d'environ 2 051 millions de dollars US [30]. La demande mondiale pour ces éléments a augmenté en raison de leur utilisation multiple dans diverses technologies. La Chine a produit 80 % de la production mondiale d'ETR en 2019 [31] et environ 70 % de la production mondiale en 2021, une part qui est restée élevée malgré les efforts de diversification ailleurs et les terres rares sont utilisées comme un outil puissant par la

Chine dans les guerres commerciales contre d'autres pays comme les États-Unis et ses alliés.

Tableau 2-1 Résumé des éléments de terres rares et de leurs utilisations courantes [30]

Éléments	Utilisations
La	Optique, batteries, catalyse
Ce	Applications chimiques, coloration, catalyse
Pr	Aimants, éclairage, optique
Nd	Aimants, éclairage, lasers, optique
Pm	Utilisation limitée en raison de la radioactivité, peinture et les batteries.
Sm	Aimants, lasers, masers
Eu	Lasers, TV couleur, éclairage, applications médicales
Gd	Aimants, lasers, rayons X, applications informatiques, applications médicales
Tb	Laser, éclairage
Dy	Aimants, lasers
Ho	Laser
Er	Lasers, sidérurgie
Tm	Génération de rayons X
Yb	Lasers, l'industrie chimique
Lu	Applications médicales, l'industrie chimique
Sc	Alliages en ingénierie aérospatiale, éclairage
Y	Lasers, supraconducteurs, filtres micro-ondes, éclairage

La Figure 2-3 présente un aperçu de la demande mondiale d'oxydes de terres rares en 2019 et en 2025, par application finale (en tonnes métriques) [32]. Cependant, les déchets électriques et électroniques (e-déchets) constituent une source secondaire de terres rares, prometteuse pour l'avenir.

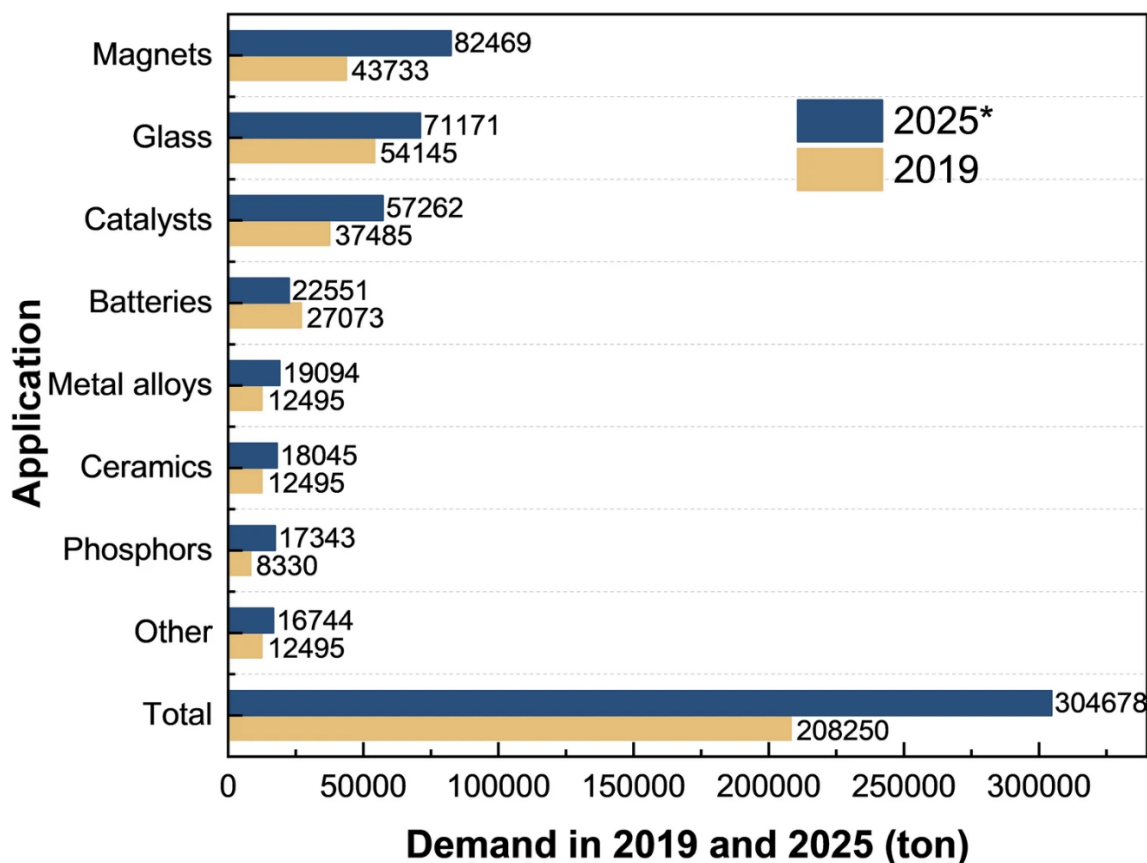


Figure 2-3 Demande mondiale d'oxydes de terres rares en 2019 et 2025 par application finale (en tonnes métriques) adaptée de [32]

Ce développement industriel et économique accéléré implique l'utilisation fréquente d'éléments issus des terres rares dans de nombreuses technologies. Par conséquent, ces métaux rejetés par les industries et même par les hôpitaux se retrouvent de plus en plus dans les eaux usées, les rivières, les lacs et les eaux de mer, ce qui peut entraîner, par la suite, des effets négatifs et dangereux sur les écosystèmes environnementaux et même sur la santé humaine [33-36]. Une étude menée par Liu et al. a montré des anomalies marquées de cérium et de gadolinium dans des lacs artificiels, suggérant une influence humaine sur leur teneur. L'étude a fait appel à des éléments traces tels que le cérium et le gadolinium pour évaluer l'influence des stations d'épuration, des hôpitaux, des usines et des pratiques agricoles sur les lacs en milieu urbain [37]. De plus, une étude de Han et al. a examiné la répartition spatiale des éléments de terres rares dans les eaux de surface et les sédiments d'un lac d'eau douce en Chine. Les résultats ont révélé une teneur relativement faible en éléments de terres rares dans l'eau du lac ; néanmoins, on a constaté une progression de

l'enrichissement en éléments de terres rares légers au fil des années, due aux impacts conjugués des processus naturels et des interventions humaines [38]. MacMillan [35] a collecté des échantillons dans 39 lacs de l'est du Canada et a confirmé, après analyse, l'existence d'ETR tels que le cérium et le gadolinium dans les eaux. Ces recherches indiquent que les métaux rares, tels que le cérium et le gadolinium, pourraient se trouver dans les milieux aquatiques urbains, même si leurs concentrations varient selon les sources d'origine humaine et les procédés géochimiques locaux.

Une recherche récente met en évidence que, malgré une hausse rapide de la demande de ces métaux essentiels, le recyclage demeure insuffisant pour répondre à cette demande croissante [39]. Cela accentue la dépendance aux ressources primaires et accroît les conséquences environnementales [40]. Le recyclage des ETR est considéré comme une méthode efficace pour répondre aux besoins énergétiques mondiaux, et la récupération de ces éléments dans les eaux devient cruciale. Il y a donc un intérêt à proposer de nouveaux procédés de récupération des terres rares plus efficaces que ceux actuellement utilisés. L'objectif est de répondre à une forte hausse de la demande en matières premières, de faire face au monopole de certains pays, qui entraîne une raréfaction et, par conséquent, une hausse des prix, et de traiter les eaux pour préserver l'environnement. Bien que la production de déchets électroniques à l'échelle mondiale soit en hausse, le recyclage des terres rares demeure très limité.

2.2.1 Propriétés fondamentales des terres rares

Les terres rares (TR) sont composées de la famille des lanthanoïdes ($Z = 57-71$), ainsi que de Sc ($Z = 21$) et de l'yttrium ($Z = 39$). Les masses atomiques des lanthanoïdes augmentent avec le numéro atomique, passant de 138,9 pour le lanthane ($Z = 57$) à 175,0 pour le lutétium ($Z = 71$). Pour les classer, les lanthanoïdes de faible numéro atomique (La, Ce, Pr et Nd) sont appelés terres rares légères, et ceux de numéro atomique élevé (Tb, Dy, Ho, Tm, Er, Yb et Lu) sont des terres rares lourdes. La classification des lanthanoïdes intermédiaires (Eu, Gd et Sm) varie selon les auteurs [41].

L'yttrium est l'élément le plus léger de sa famille, mais est généralement classé parmi les TR lourdes, puisqu'il y est préférentiellement associé dans les gisements. Le scandium est

classé dans l'une ou l'autre de ces deux catégories, mais il ne se concentre que rarement dans les mêmes gisements. Plusieurs articles décrivent la délimitation de ces deux sous-familles entre le samarium et l'euporium (Tableau 2-2) [42, 43].

Tableau 2-2 Les éléments des terres rares

Terres rares légères						Terres rares lourdes									
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	21
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
138,9	140,1	140,9	144,2	146,9	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0	45,0
															39
															Y
															88,9

Malgré ce qu'indique leur nom, les terres rares ne sont pas vraiment rares [44]. Le cérium, le néodyme et le lanthane sont les terres rares les plus abondantes. Les autres sont moins abondants dans la croûte terrestre, notamment le thulium et le lutécium. La rareté des terres rares tient au fait que les minerais contenant ces éléments présentent généralement une faible teneur et que leur extraction à l'état pur est très compliquée, car ces éléments sont difficiles à séparer [26, 43].

2.2.2 Propriétés électroniques des terres rares

Pour comprendre les propriétés chimiques et physiques d'un élément, nous devons d'abord en connaître la structure électronique. Les lanthanoïdes se distinguent des autres éléments du tableau périodique de Mendeleïev, en premier lieu, par leur structure électronique. Ils ont la propriété d'avoir des couches f complètement ou partiellement remplies (sauf pour le lanthane, qui a des couches f vides). Ils sont donc appelés « éléments f » et se caractérisent par le remplissage des sous-couches 4f. De plus, les métaux de transition peuvent être définis comme des métaux qui forment un ou plusieurs ions stables, possédant des électrons dans des orbitales d. Selon cette définition, le scandium et l'yttrium font partie du bloc d mais pas des métaux de transition. Ils sont classés comme des terres rares en raison de leur configuration électronique proche de celle des lanthanides [42, 43, 45]. Les configurations électroniques des terres rares, à leurs états fondamentaux et dans leurs états ioniques les plus stables, sont présentées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 Structure électronique des terres rares

Terres rares (Z)	Configuration électronique	État d'oxydation le plus stable	Configuration électronique de l'état le plus stable
Sc (21)	[Ar] 3d ¹ 4s ²	3	[Ar] 3d ⁰
Y (39)	[Kr] 4d ¹ 5s ²	3	[Kr] 4d ⁰
La (57)	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ⁰	3	[Xe] 4f ⁰
Ce (58)	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹	3	[Xe] 4f ¹
Pr (59)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ³	3	[Xe] 4f ²
Nd (60)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁴	3	[Xe] 4f ³
Pm (61)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁵	3	[Xe] 4f ⁴
Sm (62)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁶	3	[Xe] 4f ⁵
Eu (63)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁷	3	[Xe] 4f ⁶
Gd (64)	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ⁷	3	[Xe] 4f ⁷
Tb (65)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁹	3	[Xe] 4f ⁸
Dy (66)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁰	3	[Xe] 4f ⁹
Ho (67)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹¹	3	[Xe] 4f ¹⁰
Er (68)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹²	3	[Xe] 4f ¹¹
Tm (69)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹³	3	[Xe] 4f ¹²
Yb (70)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁴	3	[Xe] 4f ¹³
Lu (71)	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹⁴	3	[Xe] 4f ¹⁴

Concernant la série des lanthanides, le remplissage commence par le lanthane ($Z = 57$, sous-couche 4f vide), où un électron occupe la première orbitale 5d, qui est plus basse en énergie que l'orbitale 4f. Après, le remplissage des orbitales 4f est progressif jusqu'à l'ytterbium et le lutécium dans lesquels la sous-couche 4f est pleine.

Le rayon d'un ion est un paramètre qui peut affecter les propriétés de ce dernier. Pour les terres rares, les rayons ioniques de cette famille sont très proches, variant de 0,75 Å à 1,22 Å. Les lanthanoïdes présentent un phénomène particulier, la *contraction lanthanidique*. Ce phénomène est associé à la diminution des rayons ioniques en passant d'un numéro atomique à des numéros atomiques plus élevés dans la série des lanthanoïdes, où l'élément qui a le plus grand rayon ionique est le lanthane et le lutécium a le plus petit [46, 47].

La configuration des électrons dans la structure atomique confère aux terres rares des propriétés intéressantes, dont les principales sont leurs propriétés électroniques, optiques et magnétiques, ce qui les rend propices à de multiples applications (catalyse, dispositifs optoélectroniques, aimants, lasers, etc.).

2.2.3 Propriétés magnétiques des terres rares

Les terres rares sont principalement utilisées pour leurs propriétés magnétiques dans les aimants. Ils se retrouvent dans de nombreux produits, tels que les disques durs, les écouteurs et les moteurs de voiture. Ces propriétés magnétiques dépendent fortement du nombre d'électrons 4f non appariés. Lorsque ces électrons sont non appariés, ils génèrent un moment magnétique. Ainsi, plus le nombre d'électrons 4f non appariés est élevé, plus le moment magnétique de l'élément est important, ce qui renforce les propriétés magnétiques du matériau. Les éléments de cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium et thulium possèdent des électrons 4f non appariés. Ils sont plus forts en matière de magnétisme que les autres éléments de la même famille. Par contre, le scandium, l'yttrium, le lanthane, le lutécium et l'ytterbium sont faibles magnétiquement parce qu'ils n'ont pas d'électrons 4f non appariés [47, 48].

La température de Curie (T^c) est la température critique à laquelle un matériau perd son ferromagnétisme et devient paramagnétique. Les températures de Curie de la plupart des éléments des terres rares sont généralement basses, ce qui fait que ces métaux à température ambiante présentent un paramagnétisme. Le Tableau 2-4 présente les températures de Curie et le type de magnétisme de quelques terres rares. Le gadolinium fait exception, avec une structure plus simple que celle des autres éléments, où les quatre spins sont alignés dans une direction parallèle. La température de Curie de ce dernier est de 292 K (19 °C) ; il est donc ferromagnétique [46, 47, 49].

Tableau 2-4 Les températures de Curie et le type de magnétisme des terres rares adapté de [46].

	Tc (Température de Curie) (K)	Type de magnétisme
La	/	Paramagnétique
Ce	/	Paramagnétique
Pr	/	Paramagnétique
Nd	/	Paramagnétique
Pm	Inconnu	Inconnu
Sm	/	Paramagnétique
Eu	/	Paramagnétique
Gd	293	Ferromagnétique
Tb	220	Paramagnétique
Dy	89	Paramagnétique
Ho	20	Paramagnétique
Er	20	Paramagnétique
Tm	32	Paramagnétique
Yb	/	Paramagnétique
Lu	/	Paramagnétique
Y	/	Paramagnétique

2.2.4 Le cérium

Le cérium, dont le symbole chimique est Ce et qui porte le numéro atomique 58, est un métal rare appartenant à la série des lanthanides et se trouve dans le bloc f du tableau périodique. C'est le lanthanide le plus répandu et il possède des propriétés distinctives qui le distinguent des autres éléments de cette catégorie [50]. À température ambiante, le cérium se présente comme un métal malléable et ductile, avec une densité de 6,77 g/cm³. Dans sa phase γ (la forme du cérium à pression normale et à température ambiante.), il adopte une structure cristalline cubique à faces centrées (FCC). Sous haute pression, il subit une transition vers une structure orthorhombique (phase α qui apparaît sous haute pression ou à basse température), accompagnée d'un phénomène de collapsus de volume caractéristique. Ce comportement est lié aux électrons 4f, dont la localisation et la redistribution influencent fortement la structure et les propriétés du métal [51].

Le cérium est le premier métal de la série des lanthanides à présenter une occupation significative des états 4f. Cette configuration électronique particulière lui confère des propriétés électroniques remarquables, telles qu'une forte hybridation entre les bandes 4f

et spd, et une fluctuation notable de l'état de valence des électrons 4f. Ces caractéristiques sont à l'origine de son comportement unique en matière de conduction électrique et de magnétisme. Par exemple, dans sa phase α , les électrons 4f du cérium sont considérés comme itinérants, ce qui entraîne une forte hybridation avec les bandes spd et une fluctuation marquée de l'état de valence des électrons 4f [52-54].

Le cérium, souvent relégué à l'arrière-plan face à des éléments plus médiatisés tels que le néodyme ou le dysprosium, joue néanmoins un rôle crucial dans le domaine des terres rares. C'est le lanthanide le plus répandu dans la croûte terrestre, représentant environ 0,0046 % de la masse lithosphérique [55]. Son importance ne se limite pas à cette abondance. Ce qui fait la différence du cérium par rapport aux autres lanthanides, ce sont ses propriétés électroniques uniques, notamment sa capacité à alterner de manière réversible entre les états d'oxydation +3 et +4. Ce comportement redox, assez inhabituel chez les terres rares, est central à ses diverses applications technologiques, notamment dans les secteurs de la catalyse, de l'optique, de l'énergie et de l'environnement [56].

Le cérium est principalement utilisé sous forme d'oxyde CeO_2 , qui possède une structure fluorite cubique (FCC) où chaque atome de Cérium est coordonné à 8 atomes d'oxygène. Le composé Ce_2O_3 , plus réduit, présente une structure hexagonale avec une coordination à 7 oxygènes. Les phases intermédiaires CeO_{2-x} contiennent des lacunes d'oxygène, ce qui favorise les cycles $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et confère au matériau une forte activité catalytique, notamment dans les catalyseurs automobiles et les systèmes de dépollution [56]. Il est également utilisé dans les alliages métalliques légers pour l'aéronautique et l'automobile, dans les abrasifs destinés au polissage de haute précision, ainsi que dans la production de verres spéciaux dotés de propriétés de filtration UV. De plus, des recherches récentes soulignent l'attention grandissante portée aux matériaux hybrides contenant du CeO_2 pour des usages biomédicaux, grâce à leurs propriétés antioxydantes et à leur biocompatibilité [57].

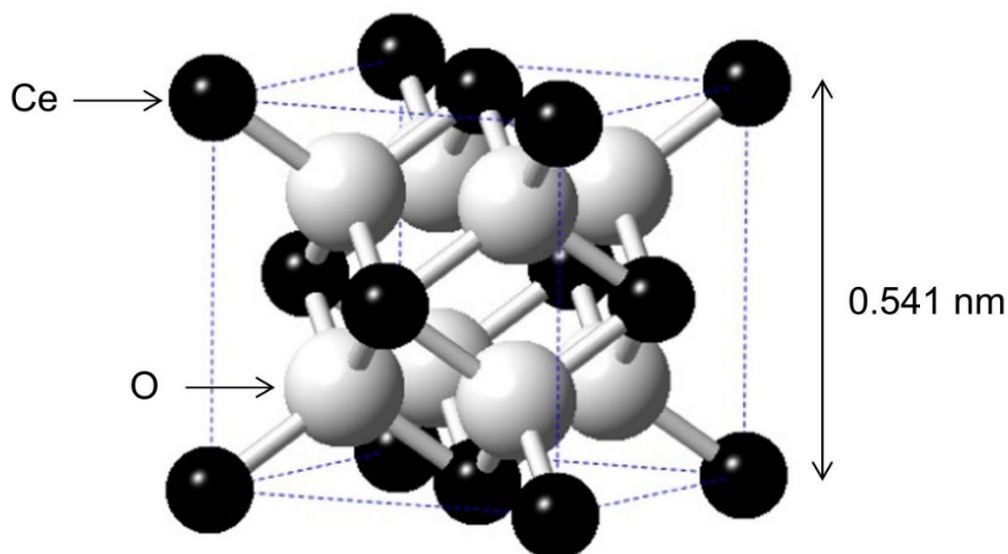


Figure 2-4 Une représentation de la maille unitaire de CeO_2 adapté de [58].

Néanmoins, malgré son abondance relative, le cérium est souvent classé comme un métal critique dans de nombreuses feuilles de route stratégiques aux niveaux national et international. Cette contradiction manifeste résulte de sa dépendance géographique prononcée pour son approvisionnement, dont plus de 90 % de la production mondiale vient de la Chine, un pays qui contrôle non seulement l'extraction minière, mais surtout le raffinage et la séparation des terres rares [55]. Une recherche publiée en mai 2025 examine les courants récents des exportations chinoises de terres rares, y compris le cérium, ainsi que les limitations établies en avril 2025, et leur influence sur la disponibilité mondiale des aimants permanents à base de terres rares. Cette recherche met l'accent sur les dangers géopolitiques liés à la dépendance envers la Chine pour l'approvisionnement en terres rares et met en évidence l'intensification des tensions dans le commerce international [59].

Dans ce contexte, l'extraction du cérium à partir de sources secondaires se présente non seulement comme une solution économiquement viable, mais aussi comme un moyen stratégique pour garantir l'accès à cette ressource essentielle. Les résidus du polissage chimico-mécanique, les catalyseurs usés, les poussières industrielles et les déchets électroniques représentent des sources secondaires potentiellement riches, encore sous-exploitées [55]. Les études récentes encouragent donc des méthodes de récupération plus sélectives, qui consomment moins d'énergie, adaptées à des matrices complexes et

compatibles avec des stratégies circulaires. Des progrès notables ont été réalisés en hydrométallurgie, où les paramètres de lixiviation (pH, sélection du solvant, température) sont désormais optimisés afin d'améliorer le taux de récupération du Ce tout en réduisant la coextraction d'autres éléments. Par ailleurs, la montée en puissance des matériaux adsorbants à base de biopolymères fonctionnalisés, tels que la cellulose modifiée ou le chitosane, ouvre des perspectives innovantes pour la récupération sélective du cérium. Ces biopolymères peuvent être associés à des nanoparticules magnétiques, notamment de type Fe_3O_4 , afin de former des composites hybrides présentant une forte affinité pour les ions Ce^{3+} , tout en étant facilement séparables des milieux aqueux par simple séparation magnétique. Plusieurs travaux récents soulignent le potentiel de ces matériaux, comme ceux de Guo et al., qui ont mis en évidence une capacité d'adsorption accrue des composites $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{cyclodextrine}$ par rapport aux nanoparticules nues. La structure poreuse et la richesse fonctionnelle de ces composites favorisent les interactions spécifiques avec les ions cibles, notamment dans des conditions légèrement acides compatibles avec les matrices de déchets industriels [60].

La mise en place de ces technologies dans des systèmes de traitement modulaires, développés pour divers environnements industriels, pourrait, à long terme, faciliter la réalisation de solutions de valorisation durables et rentables. De plus, ces approches s'insèrent pleinement dans une perspective d'économie circulaire. Elles contribuent à réduire la dépendance aux importations de matières premières, à limiter les effets environnementaux liés à l'exploitation minière et à établir de nouvelles chaînes de valeur en lien avec les matériaux essentiels. Dans l'ensemble, le cérium, outre sa complexité chimique, démontre de façon exemplaire les défis multidimensionnels associés aux matériaux stratégiques contemporains, entre rareté apparente et abondance dissimulée, dépendance géopolitique et possibilité de circularité, inertie industrielle et accélération des avancées technologiques. Le Tableau 2-5 présente un résumé succinct des utilisations courantes du cérium dans des applications.

Tableau 2-5 Résumé des utilisations courantes du cérium

Utilisation	Description	Secteur d'application
Catalyseurs automobiles	Utilisé dans les convertisseurs catalytiques pour réduire les émissions polluantes.	Automobile
Polissage de verre	Cérium oxyde (CeO_2) employé comme abrasif pour polir le verre, les écrans et les optiques.	Industrie du verre et électronique
Alliages légers	Amélioration des propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium.	Aéronautique, automobile
Stockage d'énergie	Matériau pour électrodes de batteries rechargeables et de supercondensateurs.	Énergie renouvelable et électronique
Verres et céramiques	Additif pour filtrer les rayons UV et améliorer la stabilité thermique.	Matériaux optiques et céramiques
Phosphores et matériaux luminescents	Usage dans les écrans et lampes fluorescentes pour améliorer la luminescence.	Éclairage et affichage
Traitement de l'eau	Agent adsorbant pour éliminer certains contaminants, notamment des métaux lourds.	Environnement et traitement des eaux

2.2.5 Technologies de récupération des métaux critiques, stratégiques et terres rares

L'urgence de mettre en place des techniques de récupération durables et performantes est mise en évidence par l'épuisement progressif des ressources minérales et par le rôle croissant des métaux stratégiques et critiques dans les technologies avancées. Ces métaux, en particulier les terres rares, sont essentiels dans divers domaines industriels, tels que la production d'aimants à haute performance, de catalyseurs chimiques, de composants électroniques ou encore de systèmes énergétiques renouvelables. Leur extraction initiale est fréquemment néfaste, consommatrice d'énergie et géographiquement concentrée, augmentant ainsi leur sensibilité aux conflits géopolitiques et aux variations des marchés. Ainsi, l'évaluation des ressources secondaires, comme les déchets électroniques ou les résidus industriels, s'est transformée en un enjeu stratégique au sein de la communauté scientifique et industrielle. [61]. Les méthodes traditionnelles d'extraction reposent principalement sur les techniques pyrométallurgiques et hydrométallurgiques. La pyrométallurgie utilise la chaleur pour extraire les métaux, et bien qu'efficace pour traiter de grandes quantités de minerais, elle présente des contraintes environnementales

significatives, notamment en matière d'énergie et de rejets polluants tels que des gaz toxiques, des poussières contenant des métaux lourds et des résidus solides contaminés. Par ailleurs, face à la complexité croissante des matrices de déchets contemporains, le traitement par fusion ou calcination devient de plus en plus délicat, et il devient difficile d'isoler des métaux aux propriétés physico-chimiques comparables, comme c'est le cas des terres rares. L'hydrométallurgie, en revanche, utilise des solutions chimiques pour dissoudre et récupérer les métaux ; elle est plus sélective et moins énergivore, mais génère des effluents chimiques [62]. L'hydrométallurgie, qui recourt à des solutions aqueuses pour la solubilisation et l'extraction des métaux, présente une sélectivité accrue et un impact environnemental réduit. Néanmoins, ces méthodes requièrent un suivi strict des conditions chimiques afin de prévenir les incidents de coprécipitation ou de contamination croisée, et produisent des déchets nécessitant une gestion rigoureuse. La séparation des terres rares constitue un défi technique considérable, car ces éléments présentent des propriétés chimiques très similaires. Cela implique fréquemment l'emploi de techniques chromatographiques ou d'extraction sophistiquées, riches en réactifs et en énergie [63]. En réponse à ces contraintes, les travaux de recherche se tournent vers des solutions novatrices et globales visant à allier efficacité, sélectivité, durabilité et la minimisation de l'impact sur l'environnement. Les matériaux adsorbants fonctionnalisés jouent un rôle central parmi ces éléments. L'emploi de composites hybrides, fusionnant des biopolymères tels que la cellulose ou le chitosane avec des nanoparticules magnétiques, notamment Fe_3O_4 , constitue un progrès significatif. Ces substances tirent parti d'une surface spécifique élevée, d'interactions chimiques spécifiques (liaisons de coordination) et de la facilité de séparation magnétique pour faciliter l'extraction ciblée des ions métalliques dans des matrices complexes. L'amélioration des propriétés d'adsorption, la sélectivité envers les métaux ciblés, ainsi que la stabilité et la capacité de réutilisation des adsorbants sont considérablement accrues grâce à la fonctionnalisation des surfaces adsorbantes. Ces éléments sont essentiels à leur utilisation dans l'industrie [64]. De plus, les méthodes biohydrométallurgiques utilisant l'action métabolique de micro-organismes, capables de solubiliser ou de précipiter des métaux, constituent une option écologique à faible consommation d'énergie [65]. Malgré le besoin d'ajustements pour une application à grande échelle, ces techniques biomimétiques s'intègrent pleinement dans l'optique d'une

économie circulaire, permettant l'extraction de métaux, même à partir de matrices faiblement concentrées ou variées [66]. Les méthodes électrochimiques se distinguent également par une option prometteuse, offrant une maîtrise précise des procédures d'extraction et de purification. Ces technologies permettent de viser précisément des ions métalliques par des actions électrodynamiques (utilisent un champ électrique pour déplacer et concentrer les ions métalliques), réduisant l'utilisation de produits chimiques et facilitant le recouvrement en milieu aqueux. L'incorporation de ceux-ci dans des processus de traitement en plusieurs étapes pourrait donc optimiser les rendements globaux [67]. Pour finir, les approches hybrides, qui intègrent diverses méthodes complémentaires, telles que l'adsorption magnétique associée à une séparation électrochimique, semblent être la solution d'avenir pour relever les défis complexes liés à la récupération des métaux critiques. Ces méthodes présentent des avantages significatifs en termes d'efficacité, de sélectivité et de durabilité, tout en réduisant au minimum les impacts environnementaux et les coûts opérationnels. Pour synthétiser, la compétence en extraction de métaux stratégiques, critiques et terres rares exige une démarche pluridisciplinaire qui fusionne les progrès technologiques, des techniques sophistiquées et les enjeux économiques et environnementaux. L'obstacle réside dans la création de systèmes solides, financièrement rentables et sensibles aux enjeux environnementaux, afin d'assurer une gestion durable des ressources essentielles au progrès technologique futur.

2.3 L'adsorption

Pour récupérer et séparer les TRs des solutions aqueuses, diverses technologies, telles que l'extraction par solvant, l'extraction en phase solide, la précipitation chimique, la biosorption, la floculation, l'extraction par échange d'ions, la filtration sur membrane, la coagulation et l'adsorption classique sur différents matériaux, ont été utilisées [33, 68]. Même avec ces technologies de traitement, le recyclage des TRs reste un défi en raison d'un faible rendement, d'une récupération insuffisante, d'un temps de traitement relativement long, d'un coût élevé et de la génération de résidus polluants [69]. Cette situation incite à développer des méthodes alternatives plus durables. L'adsorption assistée par des matériaux biosourcés ou des nanocomposites a montré un potentiel accru, avec des capacités d'adsorption intéressantes.

L'adsorption est un procédé efficace pour l'élimination des métaux lourds [70, 71]. Ce phénomène de surface se produit lorsqu'un soluté gazeux ou liquide (adsorbat) s'accumule à la surface d'un solide ou d'un liquide (adsorbant) en raison d'affinités chimiques ou physiques. Contrairement à l'absorption, l'adsorption se produit à la surface [72]. On peut diviser l'adsorption en deux catégories; la physisorption et la chimisorption [73]. Dans le cas de l'adsorption physique (physisorption), la fixation de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant s'effectue par des interactions faibles, telles que des liaisons électrostatiques, des liaisons de van der Waals ou des liaisons hydrogène. Le processus, en ce cas, est rapide par rapport à la chimisorption. Elle est favorisée par de basses températures et réversible. Ce phénomène inverse s'appelle la désorption. Cependant, dans le cas de l'adsorption chimique (chimisorption), la fixation de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant s'effectue par des interactions fortes, telles que des liaisons covalentes, des échanges d'ions ou des liaisons de complexation. La réaction, dans ce cas, est lente, irréversible, et favorisée à de hautes températures [72-75]. La surface spécifique, le pH du milieu, le solvant utilisé, la température du milieu et les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat (propriétés physiques et chimiques, pH, concentration, porosité, groupes fonctionnels, etc.) sont des facteurs susceptibles d'influencer le processus d'adsorption [72, 73]. De plus, des recherches récentes ont montré que l'ajout de groupes phosphate ou d'amine à un adsorbant à base de chitosane peut accroître la sélectivité et l'affinité pour les MCS [76, 77].

2.3.1 Théorie de l'adsorption

L'adsorption repose essentiellement sur différents aspects théoriques, tels que la cinétique, les isothermes et la thermodynamique. La cinétique est associée à la vitesse d'adsorption de l'adsorbat (contaminant) sur l'adsorbant (surface solide). L'étude de la cinétique recourt à des modèles fondés sur l'ordre de réaction apparent de l'adsorption, notamment les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. Le modèle de pseudo-premier ordre repose sur l'approximation selon laquelle le taux d'adsorption dépend du nombre de sites d'adsorption inoccupés, tandis que le modèle de pseudo-deuxième ordre repose sur l'hypothèse que l'adsorption dépend du carré de la différence entre le nombre de sites d'adsorption disponibles sur un adsorbant et le nombre de sites occupés [73]. Le Tableau 2-6 présente les équations et les paramètres de ces deux modèles.

Tableau 2-6 Équations des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre

Modèle	Équation Non-linéaire	Équation Linéaire	Paramètres	
Pseudo-premier ordre	$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$ (Equation 2-1)	$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$ (Equation 2-2)	$k_1 = -2.303$ x pente	$q_e = \exp$ (ord. origine)
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$ (Equation 2-3)	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (Equation 2-4)	$k_2 = \text{pente}^2 /$ ord. Origine	$q_e =$ 1/pente

Les isothermes d'adsorption permettent d'établir des relations entre les propriétés d'adsorption et les données d'équilibre. Ces isothermes sont utilisés pour estimer la capacité d'adsorption maximale d'un adsorbant pour un adsorbant spécifique. Différents modèles existent pour évaluer cette performance. Les deux principaux modèles sont ceux de Langmuir et de Freundlich. Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que la capacité d'adsorption maximale correspond à une adsorption monocouche, où il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, et que l'énergie d'adsorption est homogène sur toute la surface de couverture. Dans le modèle de Freundlich, l'hypothèse repose sur la sorption sur une surface hétérogène, et la quantité adsorbée augmente à l'infini avec la concentration [73, 75, 78]. Le Tableau 2-7 présente les équations de ces deux modèles.

Tableau 2-7 Modèles d'isothermes d'adsorption

Isotherme	Équation	Paramètres
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (Equation 2-5)	q_m : Limite théorique de l'adsorption lorsque la surface monocouche est entièrement recouverte (mg/g). K_L : Constante de Langmuir (L/mg).
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (Equation 2-6)	K_F : Constante de Freundlich, (mg/g). n : Une mesure de la nature et de la force du processus d'adsorption et de la distribution des sites actifs liés à l'hétérogénéité de surface.

Lors de l'adsorption, la thermodynamique joue un rôle important. Les paramètres thermodynamiques déterminent le degré de spontanéité du processus et sa faisabilité en s'appuyant sur le calcul de l'énergie libre de Gibbs et du changement d'entropie. Le

changement d'énergie libre de Gibbs de l'adsorption (ΔG) est déterminé par l'équation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln(k_L) \quad (\text{Equation 2-7})$$

R est la constante universelle des gaz (8,314 J/mol·K), T est la température absolue (K) et k_L est la constante de Langmuir.

Le changement d'enthalpie de l'adsorption (ΔH) et le changement d'entropie de l'adsorption (ΔS) peuvent être obtenus respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de van't Hoff exprimée comme suit:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Equation 2-8})$$

Où K_c est la constante d'équilibre d'adsorption et T est la température absolue (K).

Les valeurs négatives de ΔG indiquent que l'adsorption est un processus spontané et favorable, où aucun apport d'énergie extérieure n'est requis. Des valeurs négatives de ΔH indiquent que le processus d'adsorption est exothermique, tandis que des valeurs positives indiquent qu'il est endothermique. La valeur négative de ΔS indique que le désordre diminue à l'interface solide-solution pendant l'adsorption, tandis que la valeur positive de ΔS indique le contraire.

2.3.2 Les adsorbants traditionnels

Les adsorbants traditionnels couramment utilisés sont : les zéolites, le gel de silice, le charbon actif et les polymères. Chaque matériau adsorbant présente ses propres caractéristiques et, plus précisément, une bonne porosité et une grande surface spécifique, ce qui permet d'atteindre le maximum d'adsorption avec une cinétique rapide. De nombreuses études ont recouru à des adsorbants traditionnels pour adsorber les métaux lourds. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement grâce à sa structure poreuse et à sa grande surface spécifique, qui lui permet d'adsorber les contaminants organiques et les métaux lourds. En plus de ces caractéristiques, le charbon actif est stable et les conditions d'utilisation sont faciles, mais il est coûteux [71]. Parmi les matériaux adsorbants durables figurent les résines échangeuses d'ions. Elles sont couramment

utilisées pour la récupération de métaux lourds, car elles sont sélectives, présentent une très grande porosité et une bonne rapidité d'échange d'ions [79]. Les inconvénients de cette technique sont la faible perméabilité en colonne d'adsorption et le coût élevé.

Les adsorbants traditionnels, tels que la zéolite, l'argile et le charbon actif, présentent une capacité d'adsorption élevée pour les solutions à forte concentration ionique [80, 81]. Par contre, ils ne sont généralement pas appropriés pour les solutions diluées d'ions métalliques en raison de leur faible force d'extraction. Des matériaux innovants, tels que les fibres fonctionnalisées et les composites à base de polymères, sont désormais envisagés, car ils offrent une meilleure sélectivité, une meilleure perméabilité et une meilleure régénéralité pour les terres rares [82].

Par conséquent, des adsorbants à haute affinité, sélectifs aux TRs et faciles à récupérer sans générer de polluants secondaires sont nécessaires pour résoudre ces problèmes émergents de contamination et de récupération des terres rares. En réponse aux problèmes précédemment posés, le présent projet de recherche est mis de l'avant afin de développer un nouveau biomatériau adsorbant vert à base de chitosane, de cellulose et de nanoparticules magnétiques, adapté à la récupération des terres rares.

2.4 Le chitosane

Le chitosane a été choisi en fonction de plusieurs critères, tels que le coût de la matière première, la capacité d'adsorption du matériau et son impact potentiel sur l'environnement. En outre, les polymères renouvelables dérivés de la biomasse attirent une attention particulière pour la récupération des TRs car ils possèdent des groupes chélateurs de surface contenant de l'oxygène et de l'azote et sont biodégradables [83, 84]. Ils peuvent éliminer efficacement divers composés organiques et inorganiques [85]. Pour ces raisons, on a choisi le chitosane, qui est l'un des polymères biodégradables naturels les plus abondants, c'est un dérivé de la chitine, le second biopolymère le plus abondant sur Terre après la cellulose [86]. Il s'agit également d'un déchet de l'industrie de la pêche. En raison de l'abondance et de la disponibilité de ce déchet, il constitue une solution moins coûteuse que les adsorbants disponibles sur le marché [87, 88].

2.4.1 Les propriétés physiques et chimiques du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide aminé naturel, semi-cristallin à l'état solide, composé d'unités de β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose. On l'obtient par désacétylation de la chitine (Le chitosane est obtenu par désacétylation de la chitine, consistant à retirer partiellement les groupes acétyle (-COCH₃) pour former un polymère soluble et biodégradable), ou de la poly(β -(1-4)-N-acetyl-D-glucosamine), qui est le deuxième polymère le plus abondant sur Terre. Leur structure moléculaire est semblable à celle de la cellulose. Ils ne diffèrent que par les groupements fonctionnels au niveau des groupements en position C2, des groupements hydroxyle pour la cellulose et des groupements amine pour le chitosane [89-91]. La Figure 2-5 présente les formules chimiques de la chitine, de la cellulose et du chitosane.

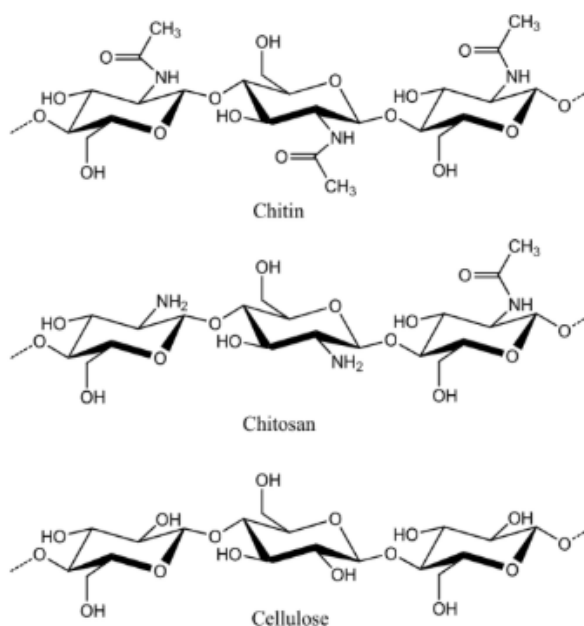


Figure 2-5 Les formules chimiques de la chitine, du chitosane et de la cellulose, adaptées de [92].

Le chitosane est un biopolymère non toxique, biodégradable et biocompatible qui convient à l'élimination des métaux en solution aqueuse grâce à ses groupes fonctionnels amines et hydroxyles qui servent de sites de chélation capturant les ions métalliques par formation de liaisons de coordination. [87, 93-95]. Il est réactif et soluble dans les acides faibles [96]. L'adsorption des métaux est régie par divers mécanismes, tels que la chélation et

l'attraction électrostatique, qui dépendent du pH, de la composition de la solution et du type d'ions métalliques. Les recherches ont montré que le chitosane est très efficace pour l'élimination des ions métalliques, car il présente un fort potentiel de chélation des métaux lourds [97, 98].

Selon la théorie des acides et des bases durs et mous de Pearson (HSAB) [99], les acides durs interagissent fortement avec les bases dures, Dans notre cas, les cations TR^{3+} sont considérés comme des acides durs et ont tendance à se coordonner avec des parties fonctionnelles de type base dure tel que le (NH_2) [100, 101]. La littérature récente indique que la cristallinité, la densité des groupes amine et le degré de désacétylation influencent directement la capacité d'adsorption des ions TR [102] et que la protonation des groupes NH_2 à $pH < 4$ favorise l'adsorption électrostatique d'autres ions, tandis que la complexation chimique domine à pH près de 7 - 8, améliorant la capacité totale d'adsorption des cations TR^{3+} [103].

2.4.2 Les nanofibres de chitosanes

Les matériaux formés de nanofibres constituent une option intéressante en raison de leur porosité élevée, de leur perméabilité et de leur grande surface spécifique [29, 104-106]. L'électrofilage, est une méthode très efficace pour produire des nanofibres à partir de biopolymères car ces matériaux possèdent une grande surface et une capacité d'adsorption élevée. L'électrofilage, largement utilisé ces dernières années pour sa simplicité et son faible coût en laboratoire, produit efficacement des nanofibres, mais son passage à l'échelle industrielle reste coûteux et limité [29, 77, 107-109]. À ce jour, une variété de polymères a été électrofilée et appliquée à l'adsorption des terres rares [110]. Morillo Martín [29] a développé un matériau adsorbant à base de nanofibres électrofilées capable de récupérer sélectivement les ions $Eu(III)$ et $Y(III)$ à partir de solutions aqueuses contenant $Eu(III)$, $Y(III)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ et $Pb(II)$, avec une capacité d'adsorption élevée.

Le Tableau 2-8 résume quelques travaux expérimentaux dans ce domaine.

Tableau 2-8 Quelques tentatives pour l'adsorption et la récupération des éléments des terres rares en utilisant des polymères.

Composants de l'adsorbant	Terres rares	Modèle d'adsorption	Modèle Cinétique	Capacité d'adsorption (mg/g)	Cycles de régénération	Réf.
Nanofibres de polyethylene terephthalate/ acide diglycolique	Nd ³⁺ Ce ³⁺	Langmuir	Pseudo-2e ordre	135 pour Ce 123 pour Nd	/	[111]
Adsorbant magnétique à base de polymère synthétique	Nd ³⁺ Tb ³⁺	Langmuir	Pseudo-2e ordre	97.48% and 95.67%	/	[112]
Copolymères à base de styrène synthétisés par polymérisation RAFT	Tb ³⁺	Langmuir	Pseudo-2e ordre	145,65	/	[113]
Polymère organique poreux à base de phosphazène magnétique	Ce ³⁺ Nd ³⁺ Eu ³⁺ Gd ³⁺	Langmuir	/	145,5 pour Ce 164,2 pour Nd 150,0 pour Eu 158,2 pour Gd	/	[114]
Nanofibres de polystyrene diglycolic acid (PS-DGAnf)	Nd ³⁺ Ce ³⁺	Langmuir	/	152.5 pour Ce 146.2 pour Nd	Quatre cycles	[115]
Nanofibres de Poly(acrylic acid)/Silice hydrogel électrofilé	La ³⁺ Eu ³⁺ Tb ³⁺	Langmuir	Pseudo-2e ordre	232 pour La 268 pour Eu 250 pour Tb	/	[116]
Nanofibres du Cyanex 272- Polyacrylonitrile	Eu Y	Langmuir	Pseudo-2e ordre	200 pour Y 400 pour Eu	90 % après quatre cycles	[29]
Polymères naturels (cellulose /thiourée)	Eu Sd	Langmuir	Pseudo-2e ordre	27 pour Eu 73 pour Sd	/	[33]

2.5 La cellulose

Les polysaccharides sont des substances de masse moléculaire élevée, résultant de la condensation de nombreux sucres [117]. Ils apparaissent comme une solution biodégradable prometteuse qui remplace les matériaux toxiques et non biodégradables. Au cours des dernières années, l'emploi des polysaccharides a considérablement progressé. La cellulose est le polymère le plus abondant sur terre et elle est disponible à faible coût. De plus, c'est un polymère renouvelable, doté de bonnes propriétés mécaniques et d'une bonne stabilité chimique. Grâce à toutes ces propriétés, la cellulose est utilisée dans des applications très diverses, telles que les papiers, les textiles, les pâtes, l'industrie alimentaire et les matériaux de construction [118, 119].

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités de D-glucopyranose avec des fonctions hydroxyles aux positions 2, 3 et 6, reliées entre elles par des liaisons β -1,4. Le polymère se représente comme une répétition consécutive de l'unité cellobiose, d'une longueur de 1,3 nm, avec deux extrémités différentes : l'une est appelée extrémité réductrice, qui présente un carbone anomérique libre en C1, et l'autre est appelée extrémité non réductrice, due à une fonction alcool libre en C4. La Figure 2-6 présente la formule chimique de la cellulose.

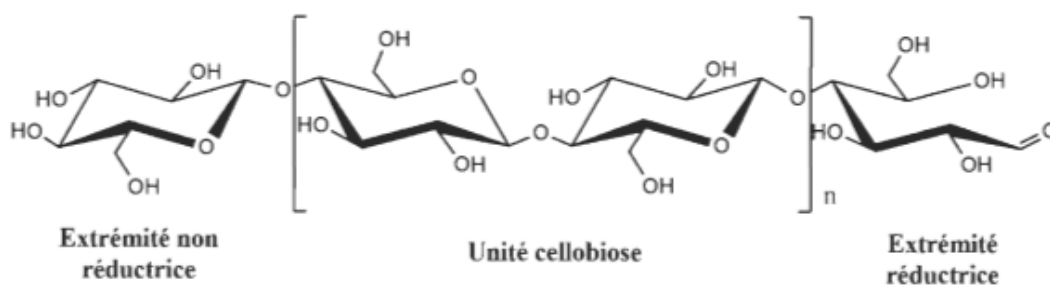


Figure 2-6 Une représentation schématique de la cellulose, adaptée de [120].

L'hydrolyse totale de la cellulose produit des molécules de glucose, et les modifications de sa structure résultent de réactions conduisant à son hydrolyse ou à son oxydation [121-123]. Les hydroxyles permettent la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires et

intermoléculaires (Figure 2-7), responsables des fortes interactions entre les chaînes cellulaires.

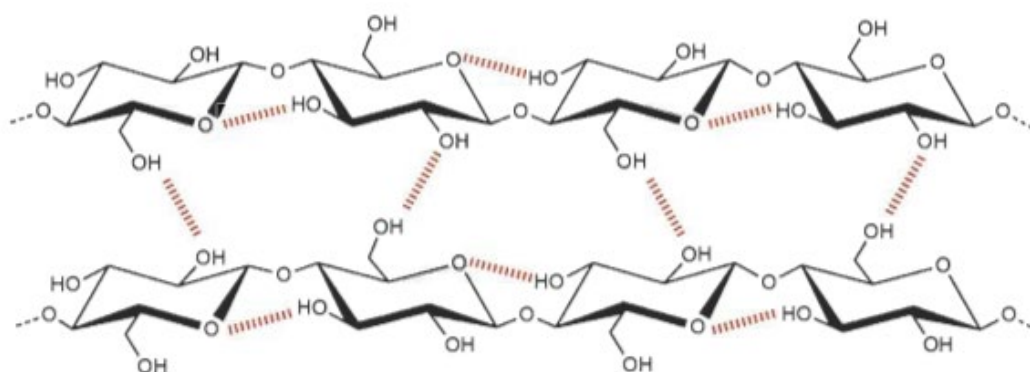


Figure 2-7 Une représentation schématique des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires des chaînes de cellulose adapté de [120].

Ces liaisons ont une influence significative sur les propriétés de la cellulose. Par exemple, l'insolubilité dans l'eau et dans la plupart des solvants, la réactivité des groupes hydroxyle, la cristallinité, et surtout la rigidité et les propriétés mécaniques remarquables du polymère proviennent de son système de liaisons hydrogène. La structure de la cellulose est semi-cristalline, composée d'une zone cristalline (ordonnée) qui donne à la cellulose sa résistance mécanique et le potentiel de renforcement des fibres, et d'une zone amorphe qui est responsable, par exemple, du gonflement de la cellulose dans les solvants. Le comportement chimique de la cellulose est donc lié à cette zone désordonnée [121, 124, 125].

2.5.1 La cellulose phosphorylée

Les hydroxyles confèrent à la cellulose une forte réactivité chimique et permettent diverses transformations, telles que l'estérification et l'éthérification [126]. La phosphorylation, qui introduit des groupements phosphate, est au cœur de ces ajustements. Elle a le potentiel d'augmenter la capacité de la cellulose à échanger des ions avec des ions métalliques [127]. Cette modification peut être effectuée dans des environnements hétérogènes ou homogènes, avec divers réactifs phosphorés, et s'applique directement à la cellulose d'origine ou à ses dérivés. L'intégration de l'urée dans le système contribue à

réduire la décomposition des fibres, à maximiser leur expansion et à préserver la structure cristalline de type I (voir Figure 2-8) [128, 129]. Dans l'histoire, la phosphorylation a été utilisée pour créer des dérivés insolubles destinés à servir de retardateurs de flamme ou d'échangeurs cationiques, ainsi que des dérivés solubles utilisés comme agents épaississants, additifs pour le secteur biomédical ou pour la séparation biochimique [130]. Ainsi, la phosphorylation de la cellulose peut modifier ce polymère naturel en un matériau fortement fonctionnalisé, adapté à capter efficacement les ions métalliques. Cette fonctionnalisation améliore considérablement la capacité d'adsorption par rapport à la cellulose native grâce à l'ajout de groupements phosphates qui créent des sites anioniques à charge négative [131]. Des recherches récentes ont montré que la cellulose phosphorylée présente des capacités d'adsorption notables, grâce à des interactions électrostatiques avec les groupes phosphate [77]. Cette performance est comparable à celle des meilleurs adsorbants à base de carbone activé. L'efficacité de l'adsorption est influencée par le degré en phosphorylation, la surface spécifique des fibres et le pH de la solution [131, 132]. Grâce à ces caractéristiques, la cellulose phosphorylée se présente comme un matériau prometteur pour l'extraction de métaux essentiels, tels que le cérium, dans des solutions aqueuses. Toutefois, aucune recherche n'a encore été menée sur un matériau composite tridimensionnel multicouche associant un cœur de mélange de fibres cellulose et de fibres Kraft phosphorylées à des nanofibres de chitosane électrofilées en surface. Un tel matériau favoriserait non seulement la conservation de l'intégrité structurale des fibres phosphorylées en milieu aqueux, mais aussi l'optimisation de l'adsorption grâce à la complémentarité entre les sites actifs des fibres celluloses et phosphorylées et ceux des nanofibres.

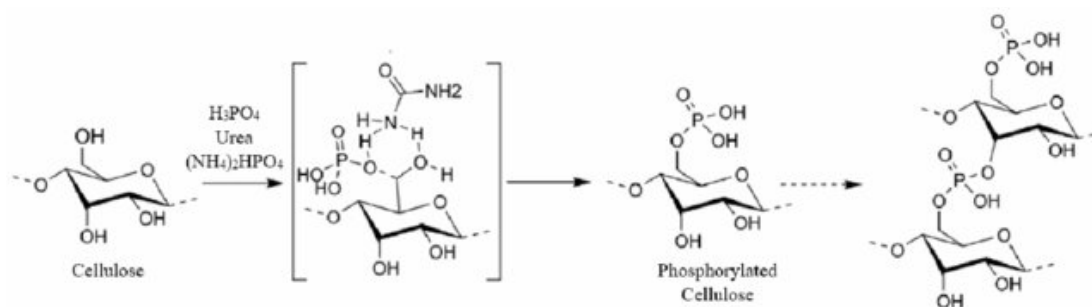


Figure 2-8 Une représentation schématique du mécanisme proposé pour la phosphorylation de la cellulose avec H_3PO_4 en présence d'urée, adapté de [133]

2.6 Les nanoparticules magnétiques (NPM) et les composites avec des NPM

Plusieurs chercheurs ont synthétisé différents composites comprenant des particules magnétiques, du charbon actif, des polymères et d'autres matériaux pour la séparation de métaux précieux à partir de solutions, grâce à des capacités d'adsorption élevées et à une cinétique d'adsorption rapide [134]. Des revues récentes soulignent l'émergence croissante des composites à base de NPM fonctionnalisés, combinant des polymères pour la récupération des terres rares. La plupart des particules magnétiques sont constituées d'éléments magnétiques tels que le fer, le nickel, le cobalt, ainsi que leurs oxydes et alliages, qui présentent des propriétés ferromagnétiques ou superparamagnétiques [135, 136]. Récemment, des nanoparticules magnétiques (NPM) d'une taille comprise entre 1 et 200 nm ont suscité beaucoup d'attention pour des applications liées à la récupération de métaux précieux [137].

Parmi les nanoparticules magnétiques les plus connues figurent la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite (Fe_2O_3) et l'oxyde de cobalt (Co_3O_4). Cette nouvelle application est attribuée à leur nature superparamagnétique ainsi qu'à leurs propriétés physiques et chimiques uniques, notamment leur résistance à la corrosion et leur grande surface spécifique, ce qui se traduit par une capacité d'adsorption plus élevée [135]. Le Tableau 2-9 résume quelques tentatives d'adsorption et de récupération des éléments des terres rares à l'aide de nanoparticules magnétiques (isothermes, cinétiques, capacité d'adsorption et réutilisabilité). Selon la revue de Hua [137], les nanoparticules magnétiques présentent une capacité d'adsorption relativement faible pour les métaux lourds dans les milieux aqueux. Ces adsorbants inorganiques souffrent souvent d'un manque de groupes chélateurs à la surface. Ils présentent une faible sélectivité vis-à-vis des ions métalliques cibles dans les matrices complexes et une instabilité dans les solutions acides fortes [135, 138, 139]. Ainsi, ces particules sont très actives, s'oxydent facilement à l'air et perdent une partie de leur magnétisme. Nous constatons que les nanofibres de chitosane présentent des faiblesses également et nécessitent l'insertion d'un élément qui a une affinité pour les terres rares. Suite à une recherche bibliographique, il a été décidé de choisir, pour la préparation des composites, la cellulose et les nanoparticules magnétiques. L'enrobage de

ces nanoparticules magnétiques par des polymères permet de réduire leur toxicité et d'empêcher leur agrégation [140], et peut également réduire le temps de réaction et la consommation d'adsorbant [141]. Il peut également améliorer les propriétés et l'efficacité des adsorbants, notamment l'affinité pour les ions métalliques, la capacité, la sélectivité et la réutilisabilité [137, 142].

Tableau 2-9 Quelques tentatives récentes pour l'adsorption et la récupération des éléments des terres rares en utilisant des nanoparticules magnétiques de 2021 - 2025.

Matériel	Capacité d'adsorption Maximale (q_{max}) (mg/g)	Conditions expérimentales	Références
Carboxyméthylcellulose/Polyacrylamide/Fe ₃ O ₄	La ³⁺ = 34.6	pH 8, 25 °C, temps d'équilibre:600 min	[149]
Nanocomposite de noir de carbone recouvert de Fe ₃ O ₄	Des éléments de terres rares légers 370	pH 7, 25 °C, temps d'équilibre:60 min	[150]
Composite alginate-Fe ₃ O ₄	Ce ³⁺ =37,74	pH 4, 25 °C, temps d'équilibre:240 min	[151]
Composite de biogel d'alginate magnétique	La ³⁺ = 91,0	pH 7, 25 °C, temps d'équilibre:1200 min	[152]
Synthétique polymère magnétique adsorbent	Dy ³⁺ = 25.89 Tb ³⁺ = 24.57 Nd ³⁺ = 18.68	pH 5.5, 25 °C, temps d'équilibre: 130 min	[112]
Oxyde de graphène magnétique aminofonctionnalisé	Ho ³⁺ = 72.1	pH 6, 25 °C, temps d'équilibre: 330 min	[153]
Géopolymère magnétique dérivé de la balle de riz	Ce ³⁺ = 25.38 La ³⁺ = 9.70 Nd ³⁺ = 9.94 Pr ³⁺ = 1.28 Sm ³⁺ = 1.28	pH 4, 25 °C, temps d'équilibre: 150 min	[154]
Nanotubes de carbone fonctionnalisés et magnétiques (MWCNT@Fe ₃ O ₄)	La ³⁺ = 23.23	pH 5, 25 °C, temps d'équilibre: 720 min	[155]
Nanocristaux de cellulose oxydée par TEMPO/Bentonite magnétique composite	Gd ³⁺ = 30	pH 7, 30 °C, temps d'équilibre: 420 min	[156]
Fe ₃ O ₄ @Granite	Dye ³⁺ = 29.85	pH 4, 25 °C, temps d'équilibre: 60 min	[157]

Ces dernières années, la modification des surfaces des polymères afin d'obtenir des composites a été considérée comme une stratégie efficace pour améliorer les performances d'adsorption des matériaux. En effet, les contreparties fonctionnelles incorporées permettraient une interaction plus spécifique avec les ions visés et amélioreraient les propriétés d'adsorption du matériau [97, 143-145]. Les composites hybrides polymère/polymère et polymère/inorganique sont développés soit en réticulant deux

polymères distincts, soit en insérant des nanoparticules inorganiques dans des supports polymères. Grâce à la combinaison de deux contreparties à l'échelle nanométrique, les composites obtenus non seulement conservent les propriétés existantes, mais présentent également une stabilité et, parfois, des propriétés intéressantes, grâce à l'interaction entre les nanoparticules et la matrice. Dans le cas des composites polymères/nanoparticules inorganiques, les nanoparticules peuvent être facilement séparées du système sans risque pour l'environnement, tout en conservant leurs propriétés physiques et chimiques [146, 147]. La matrice polymérique s'est avérée un support idéal pour la conception de composites à des fins d'adsorption, compte tenu de ses propriétés chimiques et de son excellente résistance mécanique [148].

Un matériau adsorbant compétitif se caractérise par une bonne sélectivité, une surface spécifique élevée, une stabilité physique et chimique, ainsi qu'une efficacité d'extraction élevée. Afin d'améliorer ces caractéristiques et d'augmenter la sélectivité du matériau vis-à-vis des ions métalliques, les chercheurs ont apporté des modifications de surface. Le noyau magnétique a été recouvert d'une coquille, inorganique ou organique [135]. En général, les composites polymères magnétiques qui en résultent présentent deux types de structure : une enveloppe polymérique à noyau magnétique et des noyaux magnétiques homogènes dispersés dans la matrice polymérique [158]. Une variété de particules magnétiques, entourées d'enveloppes organiques, a été utilisée comme adsorbants pour la séparation et la purification de métaux précieux à partir de solutions. Les polymères naturels comme le chitosane, ont attiré beaucoup d'attention [159]. Les principales particules magnétiques intégrées aux polymères comprennent le Fe_3O_4 , le Fe_2O_3 , le CoFe_2O_4 , le NiFe_2O_4 , et le ZnFe_2O_4 [83].

Zhou [160] a travaillé sur la récupération des métaux lourds à partir de solutions aqueuses en utilisant des nanoparticules de chitosane magnétiques modifiées par l'éthylène diamine (EMCN) comme adsorbants. L'extraction en phase solide à base de microsphères magnétiques réutilisables de chitosane a été étudiée par Tolessa *et al.* [161]. Ils ont constaté que l'enrobage de chitosane améliorait la dispersibilité des sorbants magnétiques dans les solutions aqueuses, rendant les sites actifs/liants des biosorbants accessibles aux analytes. Guo [60] a synthétisé un composite magnétique à base de nanoparticules

magnétiques de Fe_3O_4 et de cyclodextrine. Dans cette étude, les $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDMCs}$ ont été synthétisés afin d'éliminer l' Eu(III) de solutions aqueuses. Comparés au Fe_3O_4 , les composites $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CD}$ ont montré une capacité d'adsorption plus élevée pour Eu(III) . De plus, ces composites peuvent être facilement séparés des solutions aqueuses par séparation magnétique à faibles gradients de champ magnétique. La récupération des ions Yb(III) , Dy(III) et Nd(III) a également été étudiée à l'aide de particules hybrides à base de chitosane et de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) par Galhoum [162], présentant une bonne capacité d'adsorption, et l'adsorbant pouvait être recyclé pour cinq cycles de sorption/désorption. La combinaison des propriétés adsorbantes et magnétiques au sein d'un composite permet donc de préparer un adsorbant magnétique efficace pour la récupération des métaux [163].

Ainsi, la séparation des adsorbants de la solution aqueuse à faible coût est également un défi important. Les techniques de séparation traditionnelles, telles que la sédimentation et la filtration, ne sont pas efficaces en raison de la perte de temps, du blocage des pores et même de la possibilité de générer une pollution secondaire. Les composites polymères magnétiques présentent de grands avantages grâce à une séparation magnétique efficace et sans perte d'énergie. Dans ce contexte, le composite 3D développé dans ce travail, incorporant des nanoparticules de Fe_3O_4 , exploite ce principe pour récupérer sélectivement les ions Ce^{3+} en solution aqueuse, combinant ainsi haute capacité d'adsorption et facilité de récupération. En plus, les séparations magnétiques peuvent être effectuées indépendamment de l'effet du pH et de la concentration [60, 83, 164, 165]. Par exemple, des composites magnétiques à base de chitosane ont été facilement retirés de l'eau à l'aide d'un aimant, et les expériences de Liu [166] ont indiqué que l'interaction entre les ions de métaux lourds et le chitosane était réversible et que ces ions étaient désorbés du chitosane dans des conditions d'acide faible, avec l'aide de la radiation ultrasonore. Une fois les ions adsorbés éliminés, les nanoparticules peuvent être réutilisées, ce qui en fait une technologie verte durable et prometteuse [110].

2.7 L'électrofilage

Parmi les différentes techniques mentionnées dans la littérature pour la préparation des nanofibres, l'électrofilage a suscité une grande attention en raison de sa capacité à produire des nanofibres présentant des propriétés uniques, telles qu'une surface élevée et une porosité inter- et intra-fibreuse [166]. Ainsi, les nanofibres obtenues par électrofilage présentent des avantages structuraux et fonctionnels intéressants [167, 168]. L'électrofilage (electrospinning) est une technique pratique, peu coûteuse, simple et prometteuse qui permet la fabrication de fibres nanométriques continues et poreuses, à grande capacité d'adsorption et à un rapport surface/volume élevé, dont le diamètre varie de quelques nanomètres à quelques micromètres, à l'aide d'un champ électrique [166, 169].

La configuration de base du procédé comporte une alimentation électrique à haute tension, une pompe à seringue avec une aiguille contenant le mélange ou le polymère à électrofiler et un collecteur [170]. Sous l'action d'un champ électrique intense, un jet polymérique en solution est émis de l'extrémité de la goutte pendante. Chargé en surface, ce jet est étiré. Le solvant s'évapore en cours de route, laissant place à une fibre nanométrique de polymère récoltée sur un collecteur [75, 166]. Dernièrement, de nouveaux dispositifs ont permis d'augmenter la production tout en conservant une distribution fine des diamètres, ce qui est essentiel pour l'échelle industrielle [171]. La Figure 2-9 représente la configuration du banc d'essai d'électrofilage.

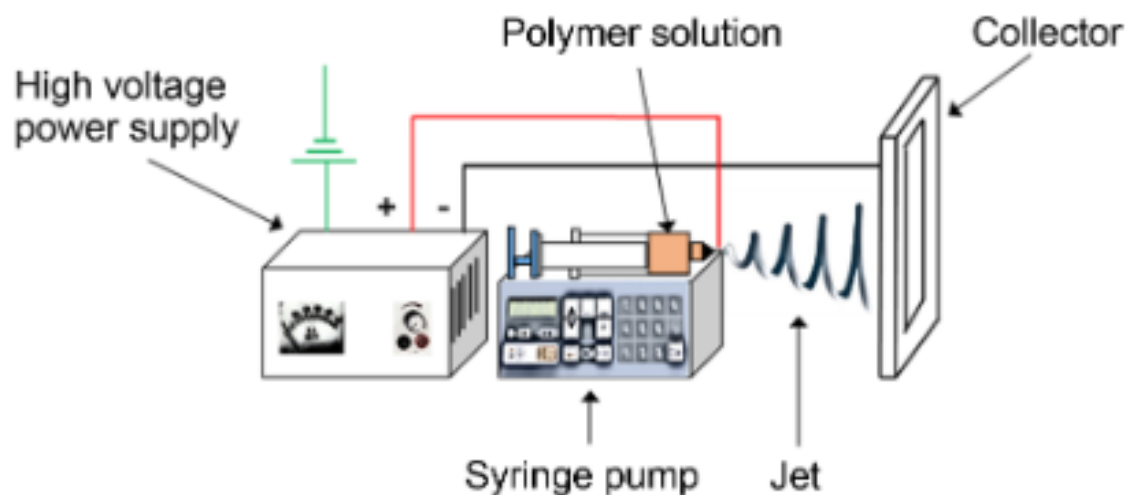


Figure 2-9 Représentation schématique du banc d'essai d'électrofilage adapté de [97].

2.7.1 Les paramètres de l'électrofilage

L'électrofilage est un processus complexe, avec de nombreux paramètres susceptibles d'influencer la formation et les propriétés des nanofibres produites. Bhardwaj and Kundu [167] ont résumé les différents effets des paramètres sur la morphologie des nanofibres (voir le Tableau 2-10).

Tableau 2-10 Effets des paramètres de l'électrofilage sur la morphologie des nanofibres [167].

Paramètres	Effet sur la morphologie des nanofibres
<i>Les paramètres de solution</i>	
Concentration du polymère	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation du diamètre des fibres lorsque la concentration augmente.
Poids moléculaire	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction du nombre de billes et de gouttelettes lorsque du poids moléculaire augmente.
Viscosité	<ul style="list-style-type: none"> • Faible génération de billes. • Forte augmentation du diamètre des fibres. • Disparition des billes.
Tension superficielle	<ul style="list-style-type: none"> • Aucun lien avec la morphologie des fibres, une tension superficielle élevée entraînant une instabilité des jets.
Conductivité	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction du diamètre de la fibre lorsque la conductivité augmente.
<i>Les paramètres du processus</i>	
Tension appliquée	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction du diamètre de la fibre lorsque la tension augmente.
Débit d'alimentation	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution du diamètre des fibres avec un débit trop élevé, génération de perles.
Distance entre la pointe et le collecteur	<ul style="list-style-type: none"> • Génération de perles avec des distances trop petites et trop grandes, distance minimale requise pour des fibres uniformes.
<i>Les conditions ambiantes (l'environnement)</i>	
Température	<ul style="list-style-type: none"> • L'augmentation de la température entraîne une diminution significative du diamètre de la fibre.
Humidité	<ul style="list-style-type: none"> • L'humidité élevée entraîne la formation de pores circulaires sur les fibres.

Ces paramètres peuvent être divisés en trois catégories [169, 172] :

- Les paramètres de solution : la concentration, le poids moléculaire, la viscosité, la tension superficielle et la conductivité.

- Les paramètres du processus: la tension, le débit, le type de collecteur, la distance entre la pointe et le collecteur.
- Les conditions ambiantes (l'environnement) : la température et l'humidité.

Chaque paramètre peut influencer sur la morphologie et les propriétés des nanofibres, mais en les maîtrisant correctement, nous pouvons obtenir des nanofibres aux propriétés souhaitées.

2.8 Limites des approches antérieures

Dans le contexte des recherches menées par notre équipe et par d'autres groupes afin de développer des matériaux biosourcés efficaces pour la récupération ciblée des métaux critiques et stratégiques (MCS), diverses méthodes de modification de la cellulose ont été explorées. Deux méthodes principales nous ont intéressé dans le cadre de ce projet : l'oxydation explorée par Cardenas [173] à l'aide du système TEMPO/NaBr/NaClO, et la phosphorylation étudiée par Brandès [75]. Bien que ces techniques aient favorisé l'introduction de fonctions chimiques actives à la surface, leur utilisation dans des conditions d'application réelles a mis en évidence des limites liées à la stabilité de la structure, à la durabilité mécanique et à l'efficacité d'adsorption à long terme. Dans un effort de complémentarité, les deux équipes ont incorporé une couche de nanofibres de chitosane par électrofilage afin d'accroître la densité fonctionnelle et la réactivité du matériau. Toutefois, une étude détaillée de ces systèmes hybrides révèle des limitations constantes (membranes oxydées fragiles et gonflantes, nanofibres de chitosane faiblement adhérentes, et membranes phosphorylées dégradables et chimiquement instables), ce qui justifie l'élaboration d'un matériau composite 3D structuré à l'échelle multi-nanométrique.

La méthode d'oxydation par TEMPO, comme décrite dans les études de Cardenas, permet de convertir spécifiquement les groupements hydroxyles primaires en fonctions carboxyles sur la cellulose, tout en préservant majoritairement sa structure polysaccharidique initiale. Cette méthode a l'avantage d'être assez douce sur le squelette cellulosique. Toutefois, les tests de stabilité structurelle ont révélé une diminution notable de la cohésion interfibrillaire. L'apparition des groupes carboxyles modifie le réseau de liaisons hydrogène. À certains pH, la répulsion électrostatique entre les groupes COO^- du

TOC peut entraîner la rupture du réseau fibreux de la feuille de TOC, provoquant la redispersion des fibres de cellulose dans la solution aqueuse et affaiblissant ainsi le matériau mécaniquement [174]. Dans un environnement aqueux, les membranes oxydées ont montré une propension marquée au gonflement, à la déformation et à la fragmentation, notamment après plusieurs cycles d'adsorption/désorption. Par ailleurs, l'affinité des groupements carboxyles pour les terres rares est limitée, ces dernières nécessitant des sites multidentés plus puissants (comme les groupements phosphates ou amines). Pour surmonter cette contrainte, Ilse a suggéré l'intégration d'une couche de nanofibres de chitosane obtenues par électrofilage. Cette méthode permet de rendre la surface du matériau plus réactive en y ajoutant des fonctions amines, sans recourir à des procédés chimiques complexes. Bien que cette approche soit ingénieuse, elle a néanmoins souffert d'une faible adhérence entre la couche nanofibrée et le substrat oxydé. L'évaluation en milieu liquide a mis en évidence une détérioration graduelle des couches électrofilées, due aux contraintes hydrodynamiques, ce qui a restreint la stabilité opérationnelle du composite.

De même, les recherches menées par Brandès ont visé à introduire des groupements phosphates sur la cellulose afin d'augmenter son affinité pour les métaux lourds, qui forment des complexes stables avec les ligands phosphorés. Cette approche a effectivement conduit à des capacités d'adsorption accrues, confirmées par des isothermes de Langmuir et des cinétiques de pseudo-deuxième ordre. Toutefois, l'effet de la phosphorylation sur la structure du matériau s'est révélé significatif. Les membranes phosphorylées peuvent présenter une baisse notable de leur rigidité, un affaiblissement irréversible dans un environnement aquatique, et une dégradation progressive de la structure fibreuse. De plus, les tests ont montré une décomposition partielle des groupements phosphate en conditions acides, soulevant des questions de réutilisabilité et de durabilité chimique.

Afin de limiter cette fragilisation, une stratégie hybride a été suggérée, associant cellulose native et cellulose phosphorylée dans une proportion optimale. Ceci permet de rétablir en partie la stabilité mécanique sans affecter significativement la densité fonctionnelle (la cellulose native renforce la matrice fragile de la cellulose phosphorylée, rétablissant

partiellement la stabilité mécanique sans trop sacrifier la densité des sites actifs). Encore une fois, une couche de chitosane électrofilé a été appliquée pour améliorer la réactivité de surface et créer de nouveaux sites d'interaction, en particulier les amines primaires du chitosane qui ont la capacité de former des complexes avec les MCS. Ces deux méthodes, innovantes, démontrent que la simple fonctionnalisation chimique ne garantit pas l'efficacité totale d'un adsorbant à base de cellulose. Bien que l'utilisation de couches nanofibrées de chitosane par électrofilage soit prometteuse sur le plan fonctionnel, elle ne suffit pas à elle seule à contrôler les pertes mécaniques induites par les modifications chimiques. L'équilibre entre la fonctionnalisation, la structuration et la stabilité tridimensionnelle demeure donc un défi. Ces observations ont mené à l'élaboration d'un composite 3D multicouche dans le cadre de nos recherches, associant une matrice cellulosique renforcée, une densité idéale de sites actifs par le processus de phosphorylation maîtrisée, et une structure externe nanostructurée grâce à l'électrofilage du chitosane et à l'introduction de nanoparticules magnétiques à la surface.

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

3.1 Plan expérimental

Le plan expérimental de cette étude est résumé et illustré à la Figure 3-1 :

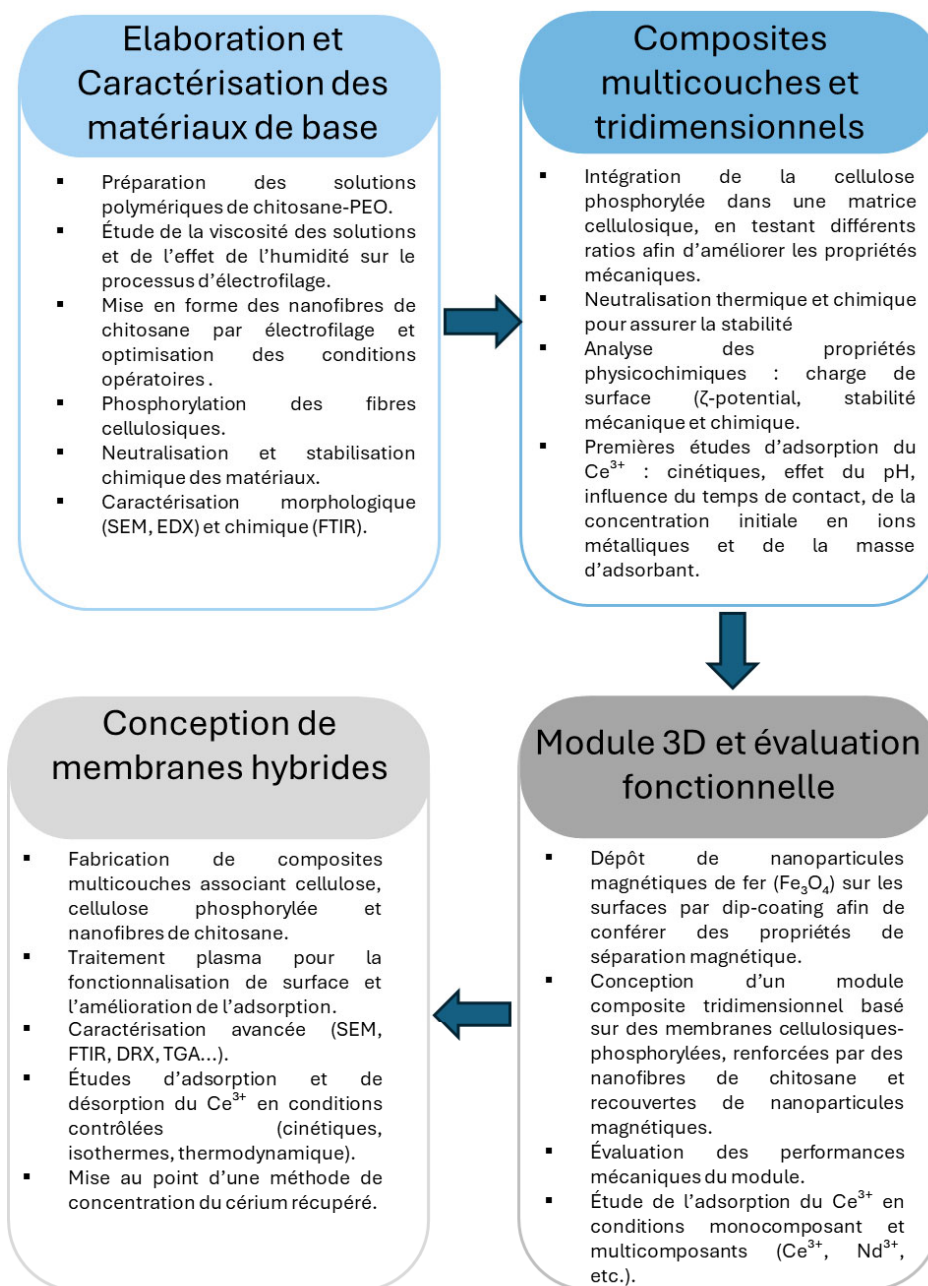


Figure 3-1 Représentation schématique du plan expérimental de l'étude

3.2 Matériaux

Dans ce travail, deux polymères ont été employés pour fabriquer les nanofibres, soit le chitosane (CS) de faible poids moléculaire et un degré de déacétylation de 75 à 85% et l'oxyde de polyéthylène (PEO) de poids moléculaire moyen de 900 000 g/mol, utilisé comme co-agent d'électrofilage (le chitosane est difficile à électrofiler seul en raison de sa viscosité, l'ajout d'un copolymère facilement électrofilable comme le PEO est nécessaire pour faciliter le procédé; de plus le PEO est un biopolymère renouvelable non-toxique et ses fonctions éther forment des liaisons hydrogène fortes avec les groupes hydroxyle et amino dans le CS. Différents solvants et produits chimiques sont également utilisés pour fabriquer des membranes de nanofibres électrofilées. De la pâte Kraft blanchie de bois dur (BHKP), désignée KP, a été fournie par Kruger Wayagamack Inc. (Trois-Rivières, Canada) avec un indice d'égouttage de 700 mL. Cette pâte a également servi à produire une pâte Kraft phosphorylée (PKP). Ces deux pâtes sont utilisées pour fabriquer le composite hybride (CS/PEO/Cellulose-Cellulose phosphorylée). Les sels de fer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ACS réactif, pureté $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich) ont été utilisés pour la synthèse de nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 intégrées à certains composites.

Deux sels de terres rares soient le nitrate de cérium(III) hexahydraté $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de néodyme(III) hexahydraté $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont utilisés comme des éléments modèles dans les expériences d'adsorption des ions de Ce^{3+} et Nd^{3+} . Le sulfate de cuivre(II) pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a été employé dans des essais d'adsorption compétitive pour évaluer la sélectivité du composite. Pour les études de désorption, six solutions aqueuses ont été utilisées : acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) 0,05 M, acide chlorhydrique (HCl) 0,01 M, hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 M, chlorure de sodium (NaCl) 1,0 M, ainsi qu'un mélange EDTA/NaOH et un mélange EDTA/HCl.

Les réactifs et produits chimiques employés au cours de ce projet sont utilisés tels que reçus des fournisseurs, sans aucune purification. La liste des réactifs et produits chimiques (polymères, solvants, etc.) est présentée dans le Tableau 3-1

Tableau 3-1 Liste des réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ce projet.

Réactifs et produits	Utilisation	Fournisseurs	Numéro CAS
Matériaux utilisés pour la fabrication les adsorbants			
Chitosane	Pellicule de nanofibres électrofilée du composite	Sigma-Aldrich	9012-76-4
Fibres de cellulose Kraft	Support central du composite (KP) et production de PKP	Kruger Wayagamack Inc., Trois-Rivières (Canada)	/
Oxyde de polyéthylène	Co-agent d'électrofilage.	Sigma-Aldrich	25322-68-3
Acide acétique à 99,7 %	Solvant pour le chitosane	Fischer Brand	64-19-7
Eau distillée	Solvant pour le PEO	/	/
Carbonate de sodium à 99%	Neutralisation des nanofibres	OMEGA	497-19-8
Chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Préparation de Fe_3O_4	Sigma-Aldrich	10025-77-1
Chlorure ferreux ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Préparation de Fe_3O_4	Sigma-Aldrich	13478-10-9
Hydroxyde de sodium	Neutralisation des mélanges	Sigma-Aldrich	1310-73-2
Matériaux utilisés pour l'adsorption			
Nitrate de cérium(III) hexahydraté	Contaminant modèle pour les tests d'adsorption	Sigma-Aldrich	10294-41-4
Nitrate de néodyme(III) hexahydraté	Contaminant modèle pour les tests d'adsorption	Sigma-Aldrich	16454-60-7
Sulfate de cuivre(II) pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	Essais d'adsorption compétitive	Sigma-Aldrich	7758-99-8
Arsenazo III	Indicateur	Sigma-Aldrich	1668-00-4
Acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA) 0,05 M	Solution de désorption	Sigma-Aldrich	60-00-4
Acide chlorhydrique (HCl) 0,01 M	Solution de désorption	Fisher Brand	7647-01-0
Chlorure de sodium (NaCl) 1,0 M	Solution de désorption	Sigma-Aldrich	7647-14-5

3.3 Méthodologie

La méthodologie employée à chaque étape du projet sera présentée en détail dans les articles scientifiques aux chapitres 4, 5 et 6.

Chapitre 4 - Article 1

4.1 Avant-propos

Le titre du premier article scientifique est: « Development and structural characterization of a three-dimensional composite adsorbent material for Cerium(III) recovery from aqueous solution » Il a été publié dans la revue scientifique Materials Today Communications en 2025, Volume 45, 2025, 112391, ISSN 2352-4928, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112391>.

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492825009031>)

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre:

Bendhiba Badredine Berfai, Étudiant au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques, Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Bendhiba.badredine.berfai@uqtr.ca

Mihaela Cibian, Ph.D. Directrice de thèse

Professeure au Département de biochimie, chimie, physique et science forensique et chercheuse à l'Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Mihaela.Cibian@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D. Co-Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.Chabot@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Badredine Bendhiba Berfai est l'auteur principal de cet article. Il a mené toutes les expériences scientifiques et réalisé les développements associés. Mme Cibian est directrice de recherche. Elle a participé à la supervision, à la révision et à l'édition du manuscrit, ainsi qu'à l'apport de conseils scientifiques. M. Chabot est le co-directeur de recherche. Il a assuré la conceptualisation, la supervision, l'approbation du projet, les conseils scientifiques et le soutien financier. Tous les auteurs ont lu et approuvé la version finale du manuscrit.

4.2 Résumé

Dans ce travail, un matériau adsorbant composite tridimensionnel a été développé à partir de fibres de pâte Kraft non modifiées et phosphorylées et de nanofibres de chitosane, pour la récupération sélective du cérium(III) (Ce^{3+}) à partir de solutions aqueuses. Le composite est structuré en trois couches, un cœur central en fibres de cellulose KP/PKP fournissant résistance mécanique et sites d'adsorption, recouvert sur ses deux faces de couches de nanofibres de chitosane électrofilées, apportant des sites supplémentaires de chélation.

La caractérisation structurale et chimique du composite a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie EDX et FTIR, tandis que ses propriétés mécaniques ont été évaluées par les indices de traction, de déchirure et de rupture, ainsi que par l'énergie d'absorption à la traction (TEA). La charge totale du matériau a été mesurée par titration conductimétrique, confirmant l'augmentation significative des sites fonctionnels après phosphorylation. L'intégrité structurale du composite a été évaluée en immersion dans des solutions aqueuses à différents pH et a montré une stabilité optimale à pH proche de la neutralité.

Les tests d'adsorption en batch ont démontré une capacité maximale de 63,4 mg/g de Ce^{3+} en 60 minutes à pH 6,8 et température ambiante. L'adsorption repose sur une combinaison de chélation par les groupes amine du chitosane et d'interactions électrostatiques avec les groupes phosphate de la cellulose, confirmant l'efficacité de la structure composite.

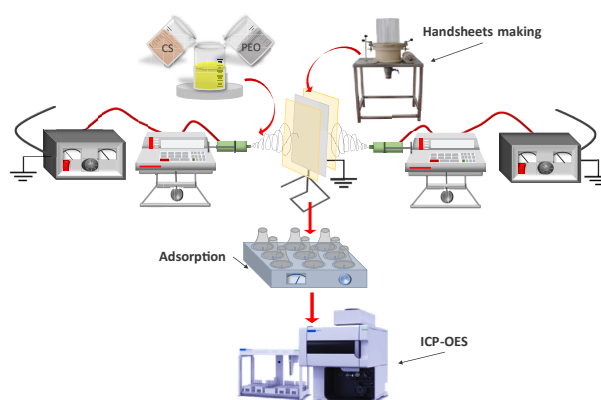
L'étude a également permis de déterminer l'influence du rapport KP/PKP sur la résistance mécanique et l'efficacité d'échange ionique, optimisée pour un ratio 60:40.

Ce matériau constitue une solution innovante et durable pour la récupération des métaux rares, contribuant à la valorisation des déchets électroniques, à l'économie circulaire et à la réduction de l'impact environnemental.

4.3 Abstract

A new 3D composite adsorbent material has been developed using forest and fishing residues to extract Ce^{3+} from water. Untreated and phosphorylated Kraft pulps fibers were combined to create the composite core, onto which chitosan nanofibers were electrospun on both sides. The materials were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), total charges, and mechanical tests. Batch tests were used to evaluate the material's Ce^{3+} adsorption capacity. The composite material maintained its structural integrity in water at a pH level of 6.8. The maximum Ce^{3+} adsorption achieved was 63.41 mg/g in 60 minutes at room temperature and a pH of 6.8. The adsorption occurred through chelation with chitosan and electrostatic interactions with phosphoryl groups. This innovative material shows promise for recovering Ce^{3+} from water, contributing to the circular economy and reducing e-waste accumulation.

Graphical abstract



Keywords: *Structural integrity, Electrospinning, Chitosan Nanofibers, Cerium(III), Phosphorylated cellulose, Adsorption*

4.4 Introduction

Critical and strategic minerals (CSMs), such as rare earth elements, play a vital role in the global economy and security. These minerals are in high demand due to their essential involvement in advanced technologies such as electric vehicle batteries, electronic and telecommunication equipment, aeronautics, medical imaging devices, and military applications [175, 176]. As the demand for these minerals continues to escalate, there is a growing need to diversify their sources and reduce dependence on traditional mining practices, which can have adverse environmental and social impacts.

In recent years, e-waste has become one of the major sources of pollution due to the rapid technological advancements and widespread use of electronic devices in our daily lives [177]. In 2022, worldwide e-waste generation reached 62 megatons (Mt) of obsolete materials, an average of 7.8 kg per person [1, 178]. By 2030, it is expected to reach 82 megatons, an increase of 33% [1]. As a result, this steadily rising generation of e-waste could lead to serious health issues for humans and significant environmental impact if action is not taken in the short term. E-waste contains rare-earth metals such as lanthanum, cerium, or gadolinium, and precious metals such as gold, silver, platinum, or palladium [177]. Recovering and recycling these metals is particularly important due to their high intrinsic values on the market since they play a pivotal role in high-tech industries, including electronics, renewable energy, and defense [178]. As their global demand continues to escalate, the exploration and recovery of these precious resources from e-waste represent a sustainable and economically viable solution [179]. Cerium is the most abundant rare-earth element in the lanthanide group [180-182]. It has versatile electronic properties, such as its high dielectric constant or ability to take and release oxygen under oxidizing and reducing conditions [183], which are crucial for advanced technologies. Its applications span from permanent magnets and tungsten electrodes to lighting and the film industry, underscoring its indispensable role in modern technological advancements [184]. Therefore, the recovery of Cerium from secondary sources is becoming increasingly important [180, 185].

Despite technological advancements, selectively recovering CSMs, specifically Cerium, from aqueous solutions remains a significant challenge [186, 187]. Various techniques,

such as solvent extraction, solid phase extraction, chemical precipitation, biosorption, flocculation, ion exchange extraction, membrane filtration, and adsorption, have been considered to address this issue [188-190]. However, these methods have struggled with low yields, inadequate recovery rates, lengthy processing times, high costs, and the generation of polluting residues [191]. Among these techniques, adsorption has emerged as a promising solution for recovering and separating Cerium from aqueous solution [192]. Although conventional adsorbents like zeolites and activated carbon have been used in numerous studies to adsorb heavy metals, their limitations in durability and cost-effectiveness have become apparent: zeolites have minimal affinity for exchanging anionic substances [193], and activated carbons have failed to achieve the desired adsorption capacity. In addition, the loss of adsorption efficiency after regeneration may cause secondary pollution or high production costs [194, 195]. Developing efficient adsorption materials is thus crucial to improve resource recovery and recycling processes.

Considerable efforts are being made to develop biobased sorbent materials to replace traditional petroleum-based ones and provide environmentally friendly and cost-effective alternatives [195-197]. Renewable biomass-derived polymers such as chitosan and cellulose attract particular attention [83, 198, 199]. They are renewable, biodegradable, readily available, and economical. These polymers hold promise as substitutes for both traditional organic and inorganic adsorbents [200, 201]. Despite the growing interest in biocomposites, a notable gap still remains in the research on providing efficient adsorbent materials for enhancing the capture, recovery, and concentration efficiency of CSMs. It is essential to address this gap to advance their recovery and recycling into new applications.

Designing an appropriate bio-based sorbent structure that provides high porosity, a large specific surface area, and surface functionality is crucial to achieving a suitable solution. Chitosan and cellulose polymers were combined to create a wide range of structures, such as films, membranes, sponges, hydrogel beads, flakes, coated fibers, textile assemblies, hollow fibers, and electrospun nonwoven nanofiber mats [88, 202]. Electrospun nonwoven nanofiber mats are highly appealing due to their remarkable characteristics, such as high porosity, permeability, large specific surface area, and the ability to customize surface functionality [203, 204]. Electrospinning is a well-established

technique for producing nonwoven porous mats made of randomly laid nanofibers from 3 nm to 5 μm diameter [205]. Nonwoven mats, however, do not have sufficient mechanical strength for liquid-phase applications. It is thus important to strengthen them to ensure adequate resistance and structural stability in aqueous media.

Various strategies can be used to improve the strength properties of electrospun nonwoven mats. One potential approach involves creating a sandwich-like composite structure with a central core cellulose fiber layer and chitosan nanofiber nonwoven thin layers electrospun on both sides. Kraft pulp is widely used in the paper industry. This type of pulp is generally added to pulp mixtures to improve, among other things, the paper's mechanical strength [206]. Our prior study revealed that this structural sorbent media was robust and efficient in adsorbing heavy metals from aqueous solutions [76].

Many research groups have conducted studies on the adsorption of Cerium from aqueous solutions. Tan *et al.* successfully adsorbed Cerium using sulfonic-functionalized cellulose [207]. Hao *et al.* also investigated the adsorption of Cerium using a graphene oxide/cellulose composite over a wide pH range of 3 to 8 [208]. Najafi Lahiji *et al.* used chitosan modified with poly(vinyl alcohol) to extract rare earth from aqueous solutions [209]. In addition, Hanafiah *et al.* utilized monosodium glutamate functionalized chitosan beads for Cerium adsorption [210]. These studies highlight the effectiveness of chitosan and cellulose in adsorbing rare earth elements. To the best of the authors' knowledge, no research has been conducted to investigate the adsorption of Cerium ions from an aqueous solution using a porous 3-layer composite cellulose-chitosan media while maintaining the structural integrity of the composite when subjected to an aqueous environment.

In a recent study, Kraft fibers were phosphorylated using a phosphate ester and showed a significant increase in adsorption capacity toward heavy metals [211]. Although the phosphorylation of Kraft fibers is known to slightly weaken fibers, it is also known to add phosphorous-containing groups on pulp surfaces, providing ion exchange capacity [212-214]. However, concerns exist regarding the structural integrity and strength of a 3-layer composite material made with a phosphorylated Kraft fibers central core recovered by thin, nonwoven electrospun chitosan on both sides. If phosphorylated Kraft fibers can

potentially adsorb Cerium ions, it is unclear how they will be partitioned between chitosan surface active sites and phosphorylated fiber active sites.

This study aims to develop a 3D composite adsorbent material from phosphorylated cellulose and nanofibrous chitosan for Cerium(III) adsorption and recovery from an aqueous solution. The material must maintain its structural integrity in the aqueous solution and provide numerous adsorption sites for Cerium. This innovative approach combines the advantages of both materials to create a compelling and sustainable adsorbent.

4.5 Materials and methods

4.5.1 Materials

Two polymers were used to produce nonwoven nanofiber mats: chitosan (CS) with a low molecular weight and a degree of deacetylation of 75-85% from Sigma-Aldrich, and polyethylene oxide (PEO) with an average molecular weight of 900,000 g/mol from Sigma-Aldrich, which was used as an electrospinning co-agent. Concentrated acetic acid (99.7%) was used to dissolve the chitosan powder. A rare-earth salt, Cerium(III) nitrate hexahydrate $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was used as a model element in Ce^{3+} ion adsorption experiments. And phosphorus pentoxide (Sigma Aldrich) used for Phosphorylation of cellulose fibers. All reagents and chemicals were used as received from suppliers. Deionized water was used for preparing solutions. Bleached hardwood kraft pulp (BHKP), denoted KP, was supplied by Kruger Wayagamack Inc (Trois-Rivières, Canada). The pulp freeness was 700 mL.

4.5.2 Methods

4.5.2.1 Phosphorylation of cellulose fibers

Cellulose fibers were phosphorylated using a procedure developed by Shi *et al.*, 2014 [215] and phosphate esters were synthesized from the reaction of phosphorous pentoxide (P_2O_5) and two long-chain aliphatic alcohols: 1-octanol or 1-octadecanol according to the same publication. Briefly, the cellulosic fibers were phosphorylated using phosphate

esters in molten urea in a 1:3:17 molar ratio. The phosphate ester and urea were placed in a crystallizer and then in a vacuum oven at 150 °C for 3 h. To ensure complete protonation of the phosphate groups, the cellulose fibers were thoroughly washed with deionized water and with a 0.1 M aqueous HCl solution. Then, the washed fibers were filtered on a Büchner funnel and dried in an oven at 40 °C for 24 h. These fibers were denoted as PKP.

4.5.2.2 Handsheet preparation

In this work, handsheets containing various KP:PKP ratios (0:100, 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, and 80:20) were prepared. Handsheets with a 60 g/m² grammage were prepared using the TAPPI T 205 sp-18 standard method.

4.5.2.3 Preparation of polymer solutions for electrospinning

Using a procedure developed by [87]. A 2.5% (w/v) chitosan solution (CS) was prepared in acetic acid (90% w/v). A 1.5% (w/v) polyethylene oxide (PEO) solution was also prepared in deionized water. Both solutions were prepared at room temperature and kept under stirring using a magnetic stirrer for 14 h to ensure complete dissolution. Then, both solutions were mixed (4:3 CS/PEO weight ratio) under stirring for 2 h. Finally, the resulting solution was placed in an ultrasound bath for 15 min to remove air bubbles before electrospinning trials.

4.5.2.4 Fabrication of a 3D composite sorbent material

A three-layer sandwich-like composite sorbent media was made by electrospinning CS/PEO nanofibers on both sides of a piece of KP:PKP handsheet sample (ratio 60:40) according to the process developed by Cárdenas Bates *et al.* [216]. Figure 4-1 presents the experimental setup used to make the composite material. Briefly, a 10 cm by 10 cm square piece of handsheet was fixed to the metal collector of the electrospinning unit. Then, a 4:3 CS/PEO polymer mixture was electrospun on both sides of the handsheet. Electrospinning conditions were as follows:

- Voltage: 13 kV
- Feed rate: 0.1 mL/h

- Distance between needle and collector: 12 cm
- Needle diameter: 0.6 mm I.D

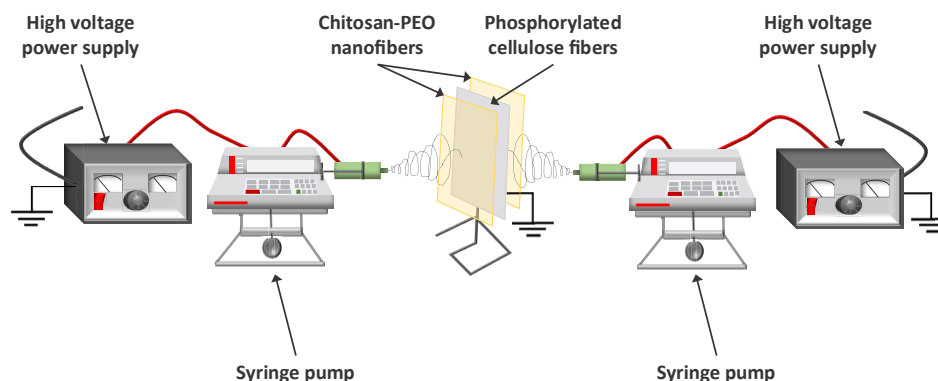


Figure 4-1 The experimental setup used to make the 3D composite adsorbent material.

After electrospinning, the 3D composite material was dried overnight at room temperature and then subjected to a thermal process at 70 °C. This treatment was used to improve the stability of the nanofibers electrospun on both sides of the central core handsheet in an aqueous solution [217].

4.5.2.5 Characterization of the 3D composite material

Representative samples of every composite media were characterized using various analytical technologies. Fourier Transform Infrared (FTIR-ATR; Nicolet iS10, Thermo Scientific, USA) spectroscopy equipped with a Diamond/ZnSe crystal was used to identify functional groups and specific bonds in the material. Spectra were recorded between 4000 and 500 cm^{-1} . The material's surface morphology was studied using scanning electron microscopy (SEM) and the elemental analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) on a Hitachi SU1510 Scanning Electron Microscope equipped with an Oxford EDX detector. The total charge of the materials was determined by conductimetric titration. All characterizations and measurements were repeated at least three times to guarantee the quality and reliability of the results.

4.5.2.6 Strength properties of the KP:PKP handsheet

KP:PKP handsheet samples (ratio 60:40) were first preconditioned for 24 h in an atmosphere-controlled chamber (23 ± 1 °C, $50\pm 1\%$ RH) according to the TAPPI T 402 sp-03 standard method. The tensile index was measured using a universal testing instrument, Instron 4201, with a 500 N load cell at a crosshead speed of 10 mm/min, following the TAPPI T 494-om-01 standard method. The burst index was also measured in accordance with the TAPPI T 403-om-02 standard. The tear index was measured following the TAPPI/ANSI T 414-om-21 using an Elmendorf tearing tester. TEA (Tensile Energy Absorption) was also measured in accordance with the TAPPI 494 om-13 standard.

4.5.2.7 Structural integrity of the 3D composite material in aqueous solution

This section aimed to visually evaluate the structural integrity of the 3D composite material under aqueous conditions similar to those used in the adsorption process. Tests were conducted with 3D composite samples comprising a central core handsheet KP:PKP (ratio 60:40) with electrospun CS nanofibers on both sides. Representative composite material samples were mixed with 100 mL water in an Erlenmeyer. The tests were carried out at a constant stirring rate of 150 rpm using an orbital shaker (ORBIT Environ shaker, Lab-Line) at 25 °C during 8 h immersion time. The pH of the solution media was varied (1.4, 3.6, 5.8, 6.8, 7.6, 9.2, and 11.0). Photographic images of the immersed composite materials at the end of the test were taken from the top view of the container to qualitatively determine the material's structural integrity based on experimental conditions.

4.5.2.8 Adsorption

A Cerium(III) stock solution (100 mg/L) was first prepared by dissolving 0.0312g Cerium(III) nitrate hexahydrate in distilled water and making up to 100 mL with deionized water in a volumetric flask. To study the ability of the sorbent media to remove Cerium ions from an aqueous solution, batch experiments were carried out using a solution at an initial Cerium ion concentration of 100 ppm. The volume of the solution was 50 mL. The mass of the 3D composite material (central core with KP:PKP ratio = 60:40) was 50 mg.

The experiments were conducted for 240 min. at a temperature of 25 °C, a pH of 6.8, and under constant agitation of 150 rpm using an orbital shaker. The concentration of residual Cerium in the aqueous solution was determined by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) using an Agilent 5100 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The adsorbed amount of Cerium ion per unit weight of the adsorbent material was calculated using equation (Équation 4-1). This equation was used to take into account the volume of the sample collected at each time interval to determine the Cerium ion concentration remaining in the Erlenmeyer [218].

$$q_t = \frac{C_0V_0 - \sum_1^{i-1} C_iV - C_i[V_0 - (i-1)V]}{m} \quad (\text{Equation 4-1})$$

Where:

q_t : Amount of Cerium ion adsorbed at time t (mg/g);

C_0 : Initial Cerium ion concentration (mg/L);

C_i : Cerium ion concentration at time t (mg/L);

V_0 : Initial volume of solution (L)

V : Volume of the solution sample at time t (L);

m : Mass of the sorbent (g)

4.6 Results and discussion

4.6.1 Characterization of 3D composite material

4.6.1.1 Scanning electron microscopy (SEM-EDX)

Figure 4-2 presents SEM micrographs and EDX elemental mapping of representative 3D composite material samples.

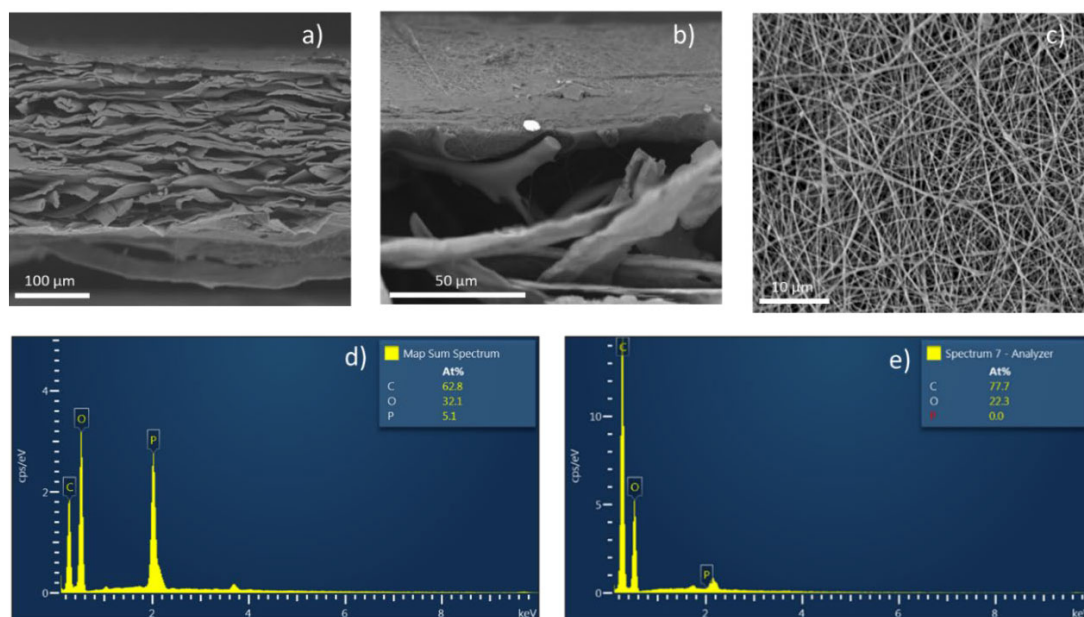


Figure 4-2 SEM micrographs and EDX elemental mapping of representative 3D composite material samples: a) SEM of the 3D composite material cross-section, b) SEM of an enlargement section of the 3D composite material, c) SEM of the top layer of the 3D composite material, d) EDX of the phosphorylated fibers in the central core part of the 3D composite material, e) EDX of the electrospun chitosan nanofibers on top of the 3D composite material.

More specifically, Figure 4-2 a) and b) show SEM of a cross-section and enlarged views of the three parts of the composite (central core and thin layers of electrospun chitosan nanofibers on both sides of the core). These images clearly show a sandwich-like material structure, which is expected to improve the material's overall strength and structural integrity when immersed in water. Cellulose fibers (KP and PKP) in the central core act as scaffolds, providing mechanical strength for the composite material. In addition, Figure 4-2 c) shows SEM of the top view of the composite where the typical electrospun nonwoven characteristics of nanofibers are visible. Electrospinning chitosan onto the central core produces a consistent deposition of beadless nanofibers and creates a smooth, porous surface layer. This layer is essential for enabling water and cerium to permeate the composite material and reach the adsorption sites within the chitosan layer and the central core. The EDX mapping of the central core is presented in Figure 4-2 d). As expected, results indicate that the central core layer, composed of a mixture of KP and PKP (ratio 60:40), contains a phosphorous peak. Upon phosphorylation, phosphate groups ($-\text{PO}_4^{2-}$)

are introduced on the cellulose, modifying the chemical composition of the fiber surface, which is known to weaken the intrinsic strength properties of the fibers [219]. This fact leads to changes in the interaction between cellulose molecules and their environment. However, their presence adds ion-exchange capacity to the material, which is important for improving the adsorption of Cerium in aqueous solution. Figure 4-2 e) shows the EDX mapping of the nonwoven chitosan layer deposited on the core. No phosphorous peak is identified in the EDX mapping since the top layer consists of only chitosan nanofibers.

4.6.1.2 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Figure 4-3 shows FTIR spectra of unmodified Kraft pulp (KP), phosphorylated Kraft pulp (PKP), electrospun chitosan nanofibers layer on the external surfaces of the 3D composite material (Cs1), and electrospun chitosan nanofibers layer on the external surfaces of the 3D composite material after immersion in water adjusted at pH 6.8, at 25 °C during 4 h (Cs2). The latter was carried out to determine if the applied conditions could damage the chitosan nanofibers layers.

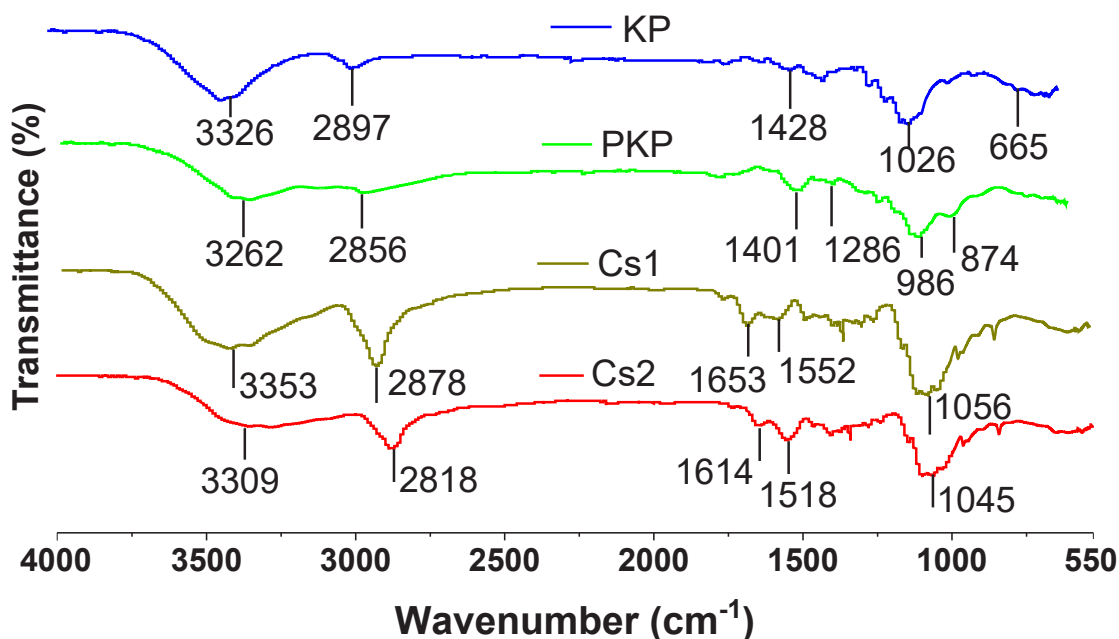


Figure 4-3 FTIR spectra of unmodified Kraft pulp (KP), phosphorylated Kraft pulp (PKP), electrospun chitosan nanofibers (Cs1), and electrospun chitosan nanofibers layer on the external surfaces of the 3D composite material after immersion in water adjusted at pH 6.8, at 25 °C during 4 h (Cs2).

Unmodified Kraft pulp (KP) displays distinct infrared absorption bands across various FTIR spectrum regions. The O-H bond vibrations can be observed at approximately 3326 cm^{-1} , while the C-H and C-O-C bond vibrations are detected at around 2897 cm^{-1} and 1026 cm^{-1} , respectively. The peak at 1428 cm^{-1} can be attributed to the C-H bending vibrations. The OH vibration band has a distinct wavenumber of 665 cm^{-1} . These distinctive bands are still present when Kraft pulp is phosphorylated (PKP). However, their intensity or even position varies, indicating that the molecular structure of cellulose is changed. As a result, new absorption bands corresponding to the phosphate bonds appear in the FTIR spectrum, providing evidence of the addition of phosphate groups ($-\text{PO}_4$) to the cellulose backbone. These phosphate groups typically produce strong absorption bands at 1401 and 1286 cm^{-1} , associated with the P=O stretching vibrations and the P=O vibrations of the orthophosphate diester, respectively. The band at 3262 cm^{-1} attributed to N-H stretching, suggesting the presence of P-NH₂-type interactions formed during phosphorylation. Additional characteristic absorption bands for the P-OH and P-O-C aliphatic bonds are visible at 874 cm^{-1} and 986 cm^{-1} , respectively. The success of the phosphorylation reaction is confirmed by the appearance of additional bands in the FTIR spectrum [217]. By comparing the FTIR spectra of unmodified and phosphorylated Kraft pulp, it is possible to assess the efficiency of phosphorylation. Thus, the absorption bands characteristic of phosphate groups in the phosphorylated fibers' spectra confirm the success of chemical modification. Similar results were reported by Ablouh et al. [220].

The absorption bands characteristic of the external surfaces of the 3D material (Cs1 and Cs2) are the elongation vibrations of the glucose C-O-C cycle, located around 1056 cm^{-1} . The specific absorption band at 1552 cm^{-1} is associated with N-H, while the 1653 cm^{-1} is associated with C=O. The absorption band at 2878 cm^{-1} is attributed to the vibrations of -CH and -CH₂, while the broad band around 3353 cm^{-1} is attributed to the vibrations of -NH and -OH bonds. These bands are all attributed to chitosan [221]. Thus, FTIR spectroscopy first confirms that chitosan is present both before and after immersion in water under conditions similar to those of the adsorption experiments, as evidenced by the presence of its characteristic bands in the samples before and after water treatment. Furthermore, no new bands were detected, indicating that electrostatic interactions rather

than covalent bonding are formed. Conversely, expansion and displacement traces are seen in the peak location, suggesting the existence of hydrogen bonds.

The FTIR spectra show that the phosphorylation and electrospinning processes were successful. They reveal the presence of phosphorous and ammonium groups in the central core and on both sides, respectively. Additionally, they confirm that the 3D composite retains its chemical structure when subjected to adsorption conditions. These results are also in agreement with the SEM and EDX ones.

4.6.1.3 Total charge

Phosphorylation of untreated Kraft pulp (KP) was used to introduce negatively charged phosphate groups on the fibers and to provide additional adsorption sites for Cerium(III). The total charge was determined for KP, PKP, KP:PKP (ratio 60:40), and the 3D composite material. Results are shown in Table 4-1.

Table 4-1 Total charge of unmodified, modified, mixtures of unmodified and modified pulps Kraft pulps, and the 3D composite material.

Sample	KP	PKP	KP:PKP (60:40 ratio)	3D Composite
Total charge* (mmol/kg)	182 ± 76	2060 ± 79	1900 ± 50	1960 ± 138

*Standard deviations are calculated based on three measurements per sample

Untreated Kraft pulp (KP) shows very low acidic group content (Carboxyl group), as indicated by the low total charge obtained. The phosphorylation of untreated KP significantly increases the charge density, as observed for PKP, KP:PKP mixture, and the 3D composite material samples. Phosphoryl groups introduced onto cellulose (PKP) significantly increase the charge density (by approximately 11 times) compared to the untreated Kraft pulp (KP). These anionic sites will help improve Ce^{3+} adsorption from aqueous solutions [131]. Although the charge density slightly decreases for the 60:40 mixture ratio of KP:PKP, it remains sufficiently high to provide Ce^{3+} adsorption sites. Finally, the electrospinning of chitosan nanofibers on both sides of the central cellulosic core did not increase the total charge compared to the KP:PKP central core handsheet.

However, the 3D composite is expected to have improved Ce^{3+} sorption due to electrostatic interactions with phosphate groups on the KP:PKP handsheet and through a chelation mechanism involving electron pair exchange with amino groups on the chitosan nanofibers.

4.6.2 Effect of PK/PKP ratios on strength properties of the composite central core part

The strength properties of the dried composite central core part (handsheet) were studied to determine an appropriate KP to PKP ratio to achieve desirable strength properties and phosphorus-containing groups for ion exchange capabilities. Various ratios of KP and PKP were blended, as described in the Methods section. Figure 4-4 shows results for the Tensile Index (4-4a), Burst Index (4-4b), Tear Index (4-4c), and Tensile Energy Absorption (TEA) (4-4d), respectively.

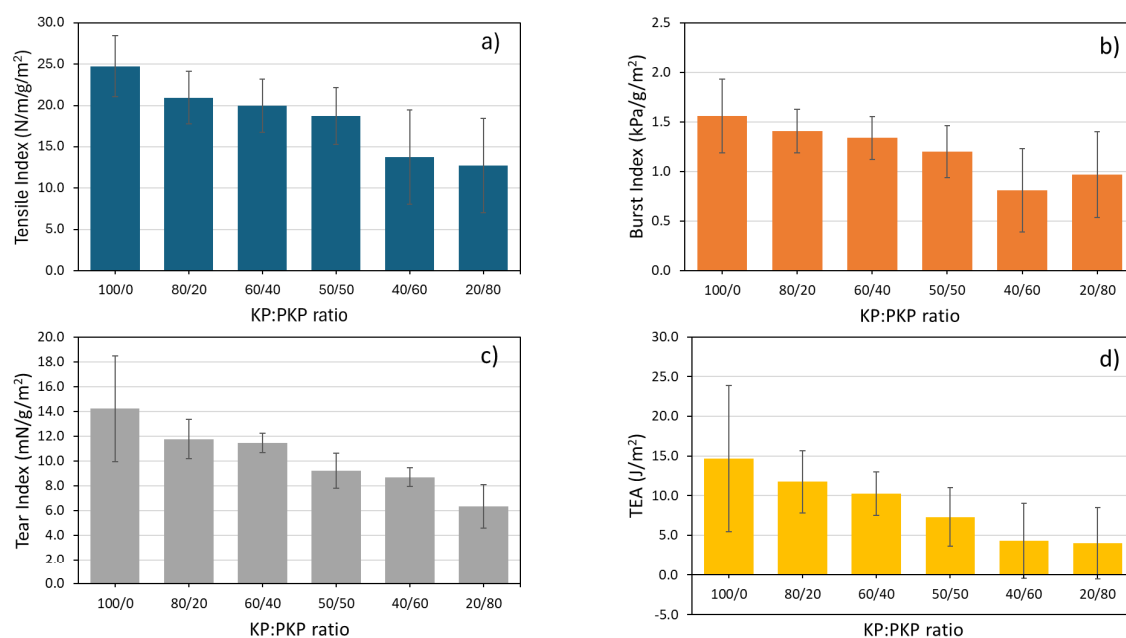


Figure 4-4 Effect of PK/PKP ratios on strength properties of Composite Central Core part.

Globally, it is observed that strength properties are decreasing with an increasing proportion of PKP. Therefore, the more PKP in the mixture, the lower the strength

properties of the handsheet. The strength properties of the central core handsheet are affected by several factors. One of them involves the detrimental effect of phosphorylation of untreated fibers, which affects the intrinsic strength of the fiber itself, contributing partly to the lower handsheet overall strength [222]. On the other hand, strength properties are also dependent on interfiber bonding. Interfiber bond strength depends on the fiber-to-fiber contact areas and the surface charges of both types of fibers. The closer the fibers come together during the handsheet-making and drying steps, the higher the opportunity for hydrogen bond formation between them, which results in higher sheet strength. Therefore, as phosphate groups were introduced to replace hydroxyl ones on phosphorylated Kraft pulp (PKP), the higher the ratio of PKP to KP, the higher the amount of phosphate at the expense of the hydroxyl groups of KP, and, therefore, the lower the potential to form hydrogen bonding, resulting in a lower cohesiveness of the handsheet [219]. To meet the study's objective, a compromise was chosen to select the less detrimental KP:PKP mixture ratio for strength properties but to get a central core handsheet with a significantly high phosphorus level. Therefore, a KP:PKP ratio of 60:40 was selected based on both strength properties achieved and total charge (see Table 4-1).

4.6.3 Structural integrity of the 3D composite material in aqueous solution

Visual observation was used to evaluate the effect of pH on the structural integrity of the 3D composite material when immersed in water for a prolonged time. All experiments were carried out at a constant stirring rate of 150 rpm and immersion time of 8 h. The objective was to determine the best conditions for preserving the structure of the 3D composite material and avoiding the dissolution and leaching of chitosan nanofibers. Figure 4-5 a) to g) present photographic images of the 3D composite material (ratio 60:40) immersed in water at different pH values.

Figure 4-5 a) and g) demonstrate strong indications that the 3D composite material undergoes substantial redispersion when exposed to highly acidic or highly alkaline environments. When the composite material is immersed in water, combined with the shear induced by the stirring action, water molecules are introduced within the fiber structure, lowering cohesion between them. Under highly acidic conditions, the hydrogen bonds formed between hydroxyl groups of the KP fibers are disrupted. Under highly

alkaline conditions, fiber swelling occurs with similar results on the structural integrity of the composite material. This phenomenon is much less pronounced at intermediate pH conditions, as illustrated by images in Figure 4-5 b) and 4-5 f). Fiber redispersion appears to be less affected by pH values that are not as extreme. The structural integrity of the composite material is maintained at near-neutral pH values, as shown in Figure 4-5 c) to 4-5 e). This phenomenon may be attributed to the electrospun chitosan nanofiber nonwoven web deposited on both sides of the central core handsheet, which is believed to protect the composite material from dispersion. However, chitosan becomes soluble at a pH lower than 4 due to protonation of the amine groups, causing it to leach out of the 3D composite material. Consequently, the absence of a nanofiber web is anticipated on both sides of the core central handsheet (Figure 4-5 a) and 4-5 b)), and redispersion of the handsheet occurs, particularly at extremely low pH levels. At pH values exceeding 8 (Figure 4-5 f) and 4-5 g)), the electrospun nanofiber web is anticipated to remain mostly intact but potentially isolated from the handsheet, particularly at extremely high pH values. Research findings indicate that the 3D composite material exhibits superior resistance and adsorption capabilities at a pH level of 6.8. Consequently, this specific pH value is recommended for optimal performance.

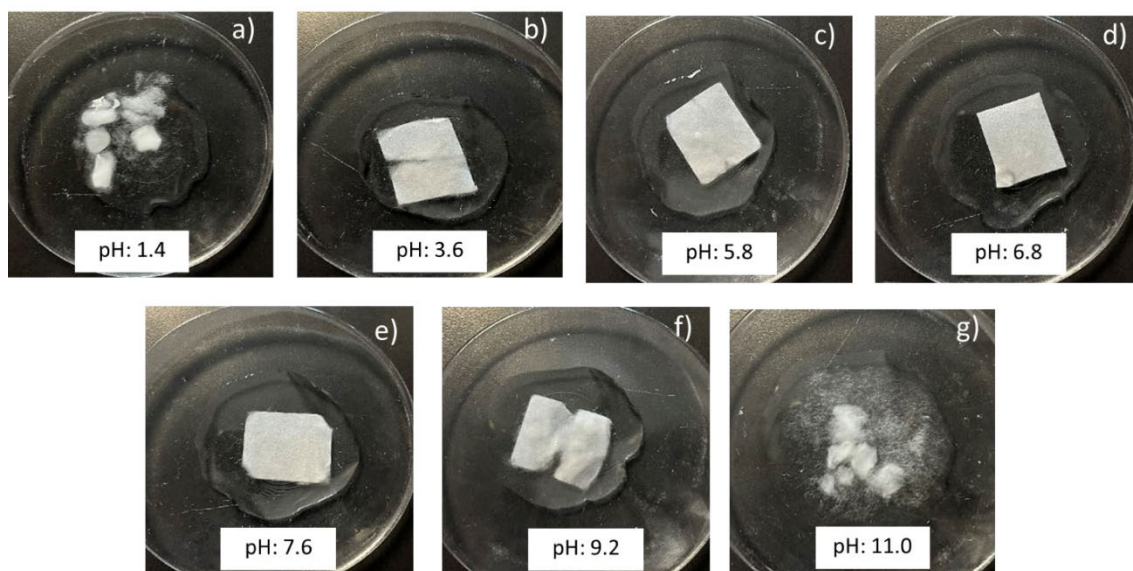


Figure 4-5 Photographic images of the 3D composite material (ratio 60:40) immersed in water at different Ph; a) pH 1.4, b) pH 3.6, c) pH 5.8, d) pH 6.8, e) pH 7.6, f) pH 9.2, g) pH 11.0. Stirring rate = 150 rpm. Immersion time = 8 h.

4.6.4 Adsorption capacity of the 3D composite material

Figure 4-6 compares the effect of time on the adsorption of Ce^{3+} for the 3D composite material (4-6 a)), the Ce^{3+} initial concentration (4-6 b)), and the pH of the aqueous solution (4-6 c)). According to Figure 4-6 a), the 3D composite material provides the maximum adsorption capacity of 63.4 mg/g within 60 min. For comparison purposes at the same exposure time, the composite material was much more efficient than KP:PKP (60:40 ratio) and KP individual central core handsheet samples. The adsorption rate was also much faster to achieve the equilibrium. However, equilibrium has not been achieved for both KP and KP:PKP samples for the adsorption time tested. This fact can be probably attributed to the slower adsorption rate of Ce^{3+} ions towards adsorption sites. Therefore, it can be concluded that the thin electrospun chitosan nanofibers layers on both sides of the central core handsheet significantly improve the adsorption of Ce^{3+} at a faster rate. Adsorption proceeds via two distinct mechanisms. Under the experimental conditions used, the adsorption on chitosan nanofibers is governed by a chelation mechanism [223], whereas electrostatic interactions with the phosphoryl groups in the central core handsheet regulate it [224].

Figure 4-6 b) presents the effect of initial Ce^{3+} concentration on the adsorption capacity. Results were compared after 60 min. corresponding to the equilibrium achieved for these trials. The higher the initial concentration, the higher the adsorption. The maximum adsorption levels were 71.3 mg/g, 63.4 mg/g, and 41.0 mg/g for Cerium(III) initial concentrations of 300 ppm, 100 ppm, and 50 ppm, respectively. Increasing the initial concentration speeds up the diffusion of the adsorbate from the solution to the adsorbent surface due to the increased driving force of the concentration gradient [225, 226]. The adsorption rate is also increasing with the initial concentration. Similar findings have been reported in other studies [227, 228].

Figure 4-6 c) presents the solution pH effect on the adsorption of Ce^{3+} . The adsorption capacity increases with increasing pH from 41.74 mg/g at pH 3.7, reaching maximum adsorption of 63.41 mg/g at pH 6.8 in 60 min. This result can be explained based on the chemistry of the chitosan nanofibers and the ion exchange capacity provided by phosphorylated fibers (PKP) used in the central core handsheet. Ce^{3+} is also the dominant

form under the pH range studied [208]. Chitosan has a pKa between 6.3 and 6.5 [229]. Therefore, under the experimental conditions used, chitosan is primarily neutral (NH_2 group), which favors the adsorption of Ce^{3+} by a chelation mechanism. The substantial adsorption levels recorded at lower pH values (3.7 and 4.5) could be attributed to the interaction of Ce^{3+} with negatively charged phosphate groups available within the central core handsheet by an electrostatic mechanism.

Based on the presented results (Figure 4-6), a pH of 6.8 can be chosen as the optimal pH for further experiments.

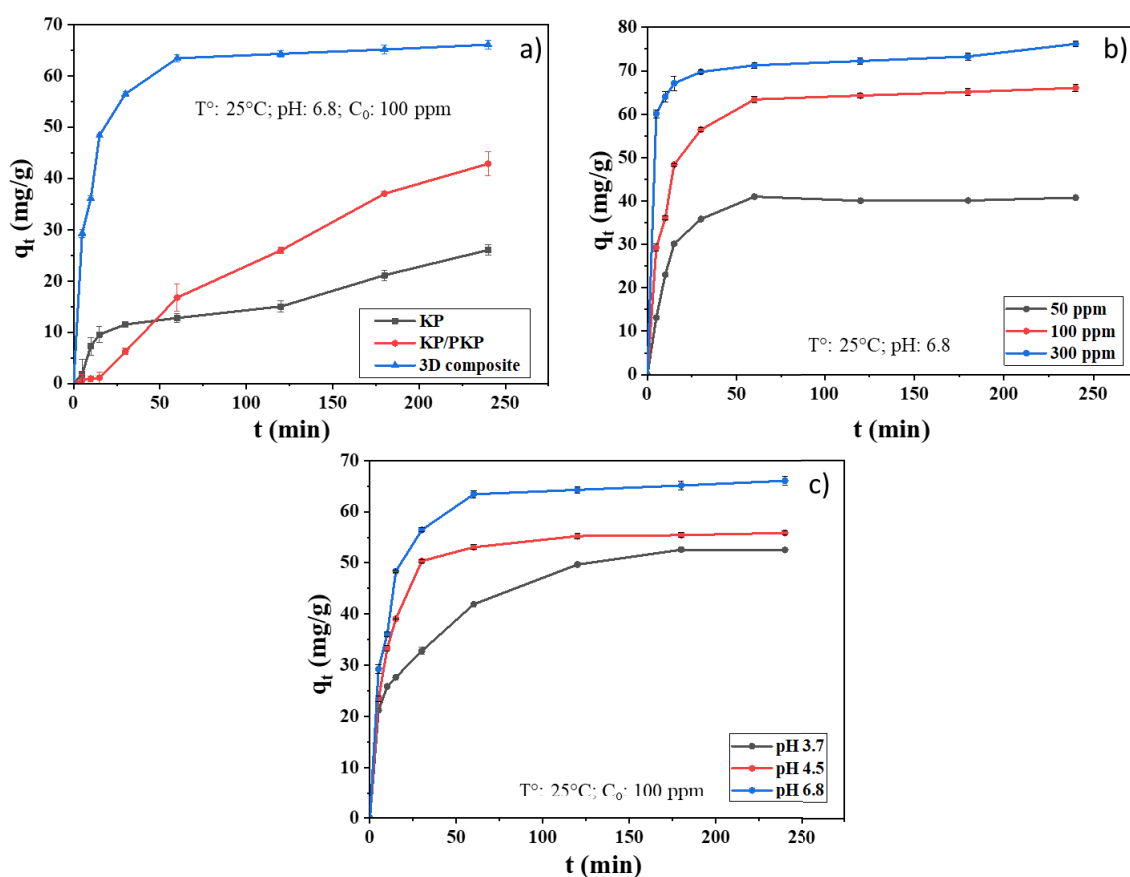


Figure 4-6 Adsorption capacity of the 3D composite material: a) effect of time, b) effect of initial Ce^{3+} concentration, and c) effect of pH.

Chitosan/cellulose materials represent an interesting option due to their high porosity, permeability and high specific surface area thanks to chitosan, as well as the interesting

mechanical properties of cellulose [230]. Various cellulose/chitosan polymers have been applied to recover heavy metals from aqueous solutions with high absorption capacity. The following table summarizes some experimental work in this field for illustrative purposes. Table 4-2 shows that our materials have a remarkable adsorption ability. Furthermore, because of their quick adsorption equilibrium time, low cost, non-toxicity, safety, and effectiveness, they may provide a substitute technique for cerium adsorption.

Table 4-2 Adsorption capacity of various chitosan/cellulose adsorbents.

Adsorbent material	Metals	Equilibrium time (Min)	Temperature (°C)	pH	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
Crosslinked chitosan–cellulose beads	Cu(II)	420	25	6.7	14-16	[231]
Fibrous chitosan/cellulose composite	Co(II)	240	25	6	23.6	[232]
cellulose/chitosan-aniline grafted composites	Pb (II)	240	25	6	247	[233]
Mesoporous cellulose-chitosan composite hydrogel	Cu(II)	180	23	5	94.3	[234]
TEMPO-oxidized cellulose/electrospun chitosan–polyethylene oxide nanofibers	Cu(II)	/	25	6	15.72	[216]
chitosan functionalized cellulose nanofiber	Au(III)	/	25	3	65.5	[235]
Three-dimensional composite cellulose/cellulose phosphorylated/chitosan	Ce(III)	60	25	6.8	63.41	This study

4.7 Conclusion

A novel 3D composite adsorbent material was developed for efficient Ce(III) ion recovery from aqueous solutions. The material combines phosphorylated cellulose fibers in the central core with electrospun chitosan nanofibers on both external surfaces. The 3D composite structure was confirmed by SEM and FTIR analysis, showing the sandwich-like configuration with phosphorylated cellulose in the core and chitosan nanofibers on the surfaces. Phosphorylation significantly increased the charge density of the cellulose fibers, providing additional adsorption sites for Ce^{3+} . The composite material exhibited good structural integrity in aqueous solutions at near-neutral pH, with optimal performance at pH 6.8. The maximum adsorption capacity for Ce^{3+} was 63.41 mg/g, achieved within 60 minutes at pH 6.8 and room temperature. The adsorption proceeded via chelation with chitosan and electrostatic interactions with phosphoryl groups. The composite outperformed individual components in terms of adsorption capacity and rate. This innovative bio-based adsorbent material shows great promise for Ce^{3+} recovery from aqueous media, contributing to the circular economy and e-waste management efforts. Future work will focus on adsorption mechanism, recovery, desorption, regeneration, and selectivity studies to optimize its performance and applicability.

Author contributions: CRediT

Bendhiba Badredine Berfai: Conceptualization, Methodology, Investigation, Analysis, and Interpretation of Results, Writing Manuscript, Review, and Editing.

Mihaela Cibian: Review and editing, Guidance and advice, Supervision.

Bruno Chabot: Conceptualization, Review, Project approval, Guidance and advice, Supervision, Financial support.

All authors have read and approved the final manuscript.

Declaration of Competing Interest

The authors have no financial or non-financial interests to disclose.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), grant no. RGPIN-2022-03510, for financial support, and the University of Quebec at Trois-Rivières for providing space, materials, and equipment to complete this research.

Chapitre 5 - Article 2

5.1 Avant-propos

Le titre du deuxième article scientifique est: « Recovery of Cerium(III) from aqueous solutions via selective adsorption using a three-layer bio-based composite ». Il a été publié dans la revue scientifique Journal of Environmental Chemical Engineering (JECE-D-25-17255). Manuscrit reçu le 16 septembre 2025, révisé le 28 janvier 2026, accepté le 25 février 2026, disponible en ligne le 26 février 2026, version finale publiée le 7 mars 2026.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre:

Bendhiba Badredine Berfai, Étudiant au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques, Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : bendhiba.badredine.berfai@uqtr.ca

Rima Hamel, Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : rima.hamel@uqtr.ca

Mihaela Cibian, Ph.D. Directrice de thèse

Professeure au Département de biochimie, chimie, physique et science forensique et chercheuse à l'Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : mihaela.Cibian@uqtr.ca

Éric Loranger, Ph.D., Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3) et Département de génie mécanique, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G8Z 4M3.

Courriel : eric.loranger@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D. Co-Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.chabot@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Bendhiba Badredine Berfai est l'auteur principal de cet article. Il a assuré la conceptualisation, la méthodologie, l'investigation, l'analyse et l'interprétation des résultats, la rédaction du manuscrit, ainsi que sa révision et son édition. Rima Hamel a contribué à l'analyse et à l'interprétation des résultats. Mme Cibian est directrice de recherche. Elle a participé à la supervision, à la révision et à l'édition du manuscrit, ainsi qu'à l'apport de conseils scientifiques. M. Loranger a contribué à la révision et à l'édition du manuscrit. M. Chabot est le co-directeur de recherche. Il a assuré la conceptualisation, la supervision, l'approbation du projet, les conseils scientifiques et le soutien financier. Tous les auteurs ont lu et approuvé la version finale du manuscrit.

5.2 Résumé

La demande croissante en éléments des MCS rend leur récupération à partir des déchets électroniques une alternative durable à l'exploitation minière traditionnelle. Le cérium, largement utilisé dans les technologies stratégiques, présente cependant un défi en termes de récupération sélective et efficace. Cet article rapporte le développement d'un adsorbant composite biosourcé à trois couches, combinant de la cellulose, de la cellulose phosphorylée et des nanofibres de chitosane électrofilées, conçu pour l'adsorption sélective et la récupération du cérium en solution aqueuse.

La structure du composite a été optimisée pour maximiser la fonctionnalité et la stabilité. La cellulose phosphorylée a introduit des groupes phosphate favorisant la liaison électrostatique des ions Cerium, tandis que les nanofibres de chitosane ont apporté des sites amino et hydroxyles supplémentaires, renforçant la chélation, la porosité et l'intégrité mécanique. Les analyses morphologiques et élémentaires (MEB, EDX et imageJ) ont confirmé une distribution homogène des couches actives et la présence des groupes fonctionnels pour l'adsorption.

Les essais en lot ont révélé une capacité d'adsorption élevée, supérieure à 64 mg/g en 60 minutes, avec un comportement cinétique conforme au modèle pseudo-premier ordre et une adsorption suivant l'isotherme de Langmuir, indiquant un phénomène monocouche sur une surface homogène. Les analyses thermodynamiques ont montré que le processus est exothermique et spontané. De plus, le composite a démontré une sélectivité marquée pour les ions Ce^{3+} et Nd^{3+} par rapport au Cu^{2+} . Le cérium a pu être efficacement désorbé et récupéré, et le matériau a conservé plus de 83 % de sa capacité après quatre cycles, attestant de sa durabilité.

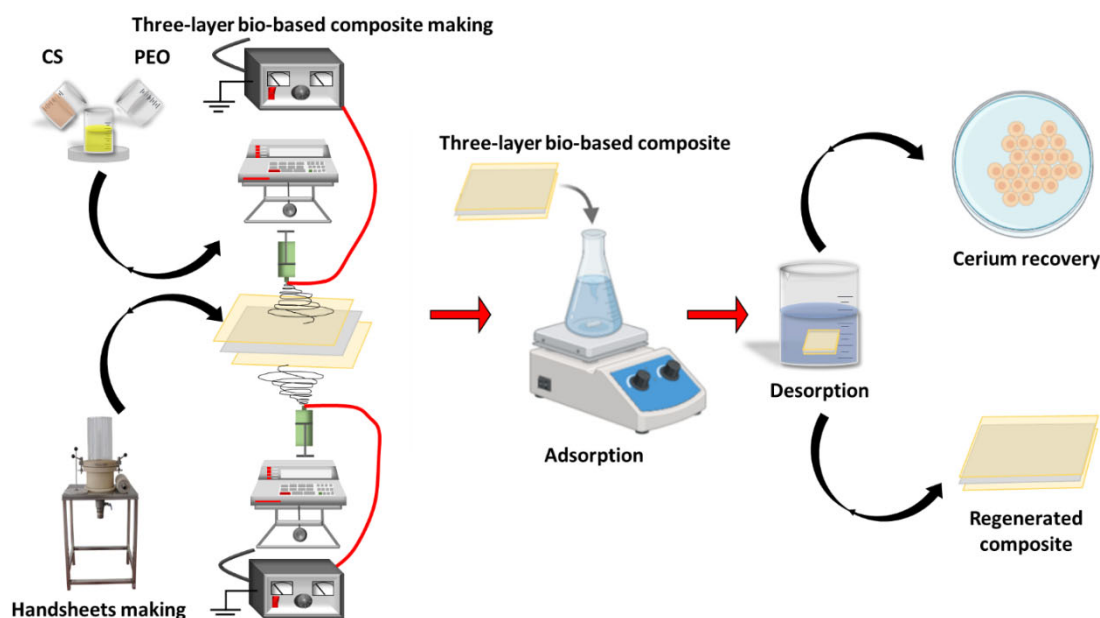
Ce travail met en évidence une approche innovante combinant phosphorylation de la cellulose et électrofilage du chitosane pour créer un adsorbant multicouche biosourcé, offrant à la fois une capacité d'adsorption élevée, une sélectivité renforcée et une réutilisation durable. Ces résultats démontrent le potentiel de ce composite pour la récupération efficace de cérium à partir de sources secondaires, conformément aux principes de l'économie circulaire et aux enjeux de durabilité environnementale.

5.3 Abstract

As the demand for critical rare earth elements increases, their recovery from e-waste has become a sustainable alternative to traditional mining. Cerium, widely used in strategic technologies, remains challenging to recover efficiently. In this study, a three-layer bio-based composite adsorbent containing cellulose, phosphorylated cellulose, and electrospun chitosan nanofibers was developed to selectively adsorb and recover Ce^{3+} ions from aqueous solutions. The composite's constituents strongly influenced its adsorption performance: phosphorylated cellulose introduced phosphate groups that enhanced Ce^{3+}

binding through electrostatic interactions, while chitosan nanofibers provided amino and hydroxyl sites that improved chelation, porosity, and mechanical integrity. The optimized combination of these components achieved a balance between functionality, permeability, and stability. Characterization (e.g., scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, image analysis) confirmed the uniform distribution of active layers and the presence of functional groups responsible for adsorption. Batch adsorption tests revealed a high adsorption capacity of over 64 mg/g within 60 min, following a pseudo-first-order kinetic model and the Langmuir isotherm behavior. Thermodynamic analysis indicated an exothermic process, and the composite exhibited selectivity toward Ce^{3+} and Nd^{3+} over Cu^{2+} . Cerium was effectively desorbed and recovered, and the material maintained over 83% of its performance after four cycles, demonstrating its strong potential for sustainable rare earth recovery in line with circular economy principles.

Graphical abstract



Keywords: *cerium recovery, chitosan, phosphorylated cellulose, bio-based composite sorbent, adsorption, circular economy*

5.4 Introduction

The rapid advancement of technology and the significant rise in the production of electronic products have led to a major environmental issue: the accumulation of electrical and electronic waste, commonly referred to as e-waste [236]. E-waste includes any faulty or obsolete electronic devices [237]. This type of waste, exhibiting alarming growth, presents a twofold challenge due to its concurrent hazardous nature and inherent value [238]. On the one hand, the increasing worldwide use of electronic devices is leading to a considerable rise in end-of-life byproducts [239], which presents a significant environmental threat and danger to human health [240, 241]. Due to the presence of non-biodegradable heavy metals [242], these pollutants can contaminate air, soil, and water, with severe consequences for ecosystems and public health [243, 244]. On the other hand, e-waste is considered valuable because it contains a wide variety of recyclable materials, such as plastics, glass, and metals, including rare earth elements (REEs) [245, 246]. Therefore, the recovery of REEs from e-waste has emerged as a sustainable alternative to conventional mining, aligning with circular economy principles and the transition toward green technologies [247, 248]. Today, countries such as Canada consider REEs to be essential, as they are critical to the energy transition [249-252]. In addition, the move towards a low-carbon economy, the fight against climate change, and the adoption of low greenhouse gas emission technologies will increase demand for essential and strategic minerals [253, 254]. This interconnection between e-waste, critical metals, and sustainable resource management highlights the necessity of developing environmentally friendly recovery routes for REEs [255, 256]. The complex relationship between e-waste, greenhouse gas emissions, energy transition, and critical metals underlines the importance of sustainable management and efficient recovery of REEs from secondary resources.

The recovery of REEs plays a key role in promoting a circular economy [257, 258]. However, conventional methods, such as hydrometallurgical and pyrometallurgical processes, are often costly, energy-intensive, and generate toxic waste [189, 259-262]. Due to its great abundance, strategic significance, and extensive application [263], cerium (Ce) stands out among REEs [264]. It is widely used from catalysis, glass polishing, and fuel cells, to electronic devices [265]. Thus, it is also among the most abundant rare earth

elements in electronic waste [266]. Its redox couple ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) endow it with unique reactivity and catalytic properties, making it indispensable for several industrial sectors [191, 267]. It is also a common component in many everyday devices such as smartphones, flat-screen TVs, optical lenses, and LED lights [263, 268]. Considering these factors, cerium was selected as the target element for our work, which aims to evaluate sustainable adsorbent materials and develop an environmentally friendly recovery process that supports greener recycling technologies for REEs. Cerium is present in the Earth's upper crust at about 64 ppm [268], and occurs mainly as trivalent (Ce^{3+}) and tetravalent (Ce^{4+}) ions. Its redox reactions are essential for catalytic applications [36], with high demand in different industrial sectors [269], with high demand in different industrial sectors [270]. For example, cerium is frequently used in petroleum refining processes, such as fluid catalytic cracking [271], and in vehicle catalytic converters to reduce harmful emissions [272]. Primary sources of cerium include monazite and bastnäsite, while secondary sources comprise phosphogypsum, red mud, NiMH batteries, and spent catalysts [265]. Extracting cerium from secondary sources is becoming essential to enhance its availability and minimize the harm associated with improper waste disposal [271, 272].

Several techniques have been developed for the extraction and separation of metal ions like cerium from aqueous solutions, including solvent extraction, ion exchange, adsorption, precipitation, membrane filtration, and electrochemical methods [273-278]. Due to its low cost, operational simplicity, and high efficiency at trace metal concentrations, adsorption has emerged as one of the most sustainable and selective techniques for REE recovery [279-282]. Adsorption is a proven method for capturing cerium in an aqueous environment [283-286]. Various investigations have been carried out to develop an adsorbent material for extracting metals from aqueous solutions [287, 288]. Still, they have faced challenges such as high production costs, elevated energy consumption, by-product generation, and the difficulty of regenerating adsorbents for long-term reuse [289-291]. Thus, it is essential to direct research efforts toward creating adsorbent materials that will overcome these limitations [292].

Overall, our work aims to contribute to the development of efficient, eco-friendly sorbents for REE recovery from aqueous solutions, in line with circular economy strategies and sustainable material innovation. We recently developed a new three-layer bio-based composite sorbent formed of cellulose, phosphorylated cellulose, and electrospun nanofibrous chitosan, which can maintain its structural integrity in an aqueous environment [293]. This configuration integrates electrospun chitosan nanofibers as the outer layers and phosphorylated cellulose as the core, forming a stable and permeable structure that ensures high accessibility of active sites. The material demonstrated potential for removing Cerium(III) from aqueous solutions. However, further studies are needed to better understand the role of each component in the composite's adsorption capacity and its impact on the accessibility of adsorption sites.

Thus, the primary goal herein is to incorporate phosphate and amino functional groups at an optimized ratio in the bio-based composite material, for tailoring its property of adsorbing Cerium(III) from water solutions, while preserving its permeability and access to these active sites. Adsorption selectivity has also been studied to determine the potential capacity of the three-layer bio-based sorbent to recover Cerium(III) from a mixture of several rare-earth elements. Compared to other studies, our approach focuses on a three-layer composite system combining cellulose, phosphorylated cellulose, and chitosan nanofibers, which provides a more complex architecture and enhanced functional diversity. This configuration allows the simultaneous contribution of electrostatic interactions and chelation sites, offering higher selectivity for cerium ions and faster kinetics.

5.5 Materials and methods

5.5.1 Materials

Low molecular weight chitosan (CS, deacetylation degree 75–85%) from Sigma-Aldrich and polyethylene oxide (PEO, $M_n \approx 900,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) from Sigma-Aldrich were used to prepare the electrospinning solutions. Chitosan was dissolved in concentrated acetic acid (99.7%, ACS reagent grade, Fisher Scientific) and blended with PEO to facilitate the electrospinning of the polymer mixture. Cerium(III) nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

$\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich) was used as the target element for Ce^{3+} ion adsorption experiments. Copper (II) sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \geq 99\%$, Sigma-Aldrich) and neodymium(III) chloride hexahydrate ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were used in competitive adsorption tests to evaluate selectivity. Six aqueous eluent solutions were selected for desorption studies based on literature data: ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 0.05 M, hydrochloric acid (HCl) 0.01 M, sodium hydroxide (NaOH) 0.1 M, sodium chloride (NaCl) 1.0 M, a mixture of EDTA and NaOH, and a mixture of EDTA and HCl solutions. All reagents were of analytical grade and used without further purification. Aqueous solutions were prepared using deionized water. Bleached hardwood kraft pulp (BHKP), labeled KP, was supplied by Kruger Inc. (Trois-Rivières, Canada) and was used to prepare phosphorylated pulp, labeled PKP.

5.5.2 Methods

5.5.2.1 Preparation of the three-layer bio-based composite adsorbent

The bio-based composite adsorbent was prepared according to the procedure outlined in our previous publication [293]. First, bleached hardwood kraft pulp fibers (KP) were phosphorylated using the method described by Shi and colleagues [215], which involved the use of phosphoric acid and phosphate esters in molten urea. The fibers were then washed with deionized water and an HCl solution 0.1 N to ensure the protonation of the phosphate groups. The washed fibers were then dried, yielding phosphorylated kraft pulp (PKP). Handsheets (60 g/m^2 basis weight) containing mixtures of KP and PKP fibers (ratios 100:0, 80:20, and 60:40) were prepared using the TAPPI T 205 sp-18 standard method. Most of the samples used in this study were made from a cellulosic handsheet with a KP:PKP ratio of 60:40, which was used to produce the central core of the three-layer bio-based composite adsorbent materials. A chitosan-polyethylene oxide (CS-PEO) solution was prepared by dissolving chitosan in acetic acid (90% w/v) and polyethylene oxide in water (1.5% w/v). Both solutions were mixed at a 4:3 mass ratio and stirred for 2 h. Then, the CS-PEO solution was electrospun onto both sides of a piece of the KP:PKP handsheet under specific voltage, flow rate, and distance from the syringe to the collector surface, as previously described [293]. The electrospinning time, ranging from 75 to 210 min, was varied to study the influence of the electrospun coating weight on the

composite's performance. The resulting composite material was finally dried overnight in a conditioning room at 23 °C and 50% of relative humidity (TAPPI Standard No. 402-sp-03).

5.5.2.2 Characterization of the three-layer bio-based composite adsorbents

Various analytical technologies were used to thoroughly examine representative samples of each composite material. A Hitachi SU1510 X-ray scanning electron microscope (SEM), equipped with an Oxford energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) detector, was used to examine the surface morphology of the materials and analyze their elemental composition. The average fiber diameter was measured using ImageJ software (National Institutes of Health, USA), based on 100 individual measurements per sample. All characterizations and measurements were repeated at least two times to ensure the quality and reliability of the results.

The phosphorus content of the KP:PKP handsheet was determined at three different ratios: 0 % (KP:PKP ratio of 100:0), 2.5 % (KP:PKP ratio of 80:20), and 5 % (KP:PKP ratio of 60:40), using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, Agilent 5100, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The phosphorus content is expressed as wt % (weight percent). Phosphate standard solutions (0.3 to 60 ppm) were first prepared from monobasic potassium phosphate (KH_2PO_4) and allowed to equilibrate for 24 h. These solutions were used to generate a calibration curve for the ICP-OES spectrometer. Then, handsheet samples (0.5 g of KP:PKP) were mixed with 10 mL of a solution of concentrated sulfuric acid and 10 mL of hydrogen peroxide ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$), followed by thermal digestion. The resulting solutions were then diluted to 100 mL in a volumetric flask. This treatment converted phosphorus into phosphate, which was subsequently measured by ICP-OES. The total charge of the materials was determined by conductimetric titration (SCAN-CM 65:02).

To study and optimize the effects of electrospun chitosan nanofibers coat weight and amino functional group content of the bio-based composite material, the impacts of electrospinning time on pore size and water flux through the bio-based composite were assessed using a dead-end stainless-steel cell (HP4750 from Sterlitech, USA) with an

active membrane area of 14.6 cm². The composite samples used for the tests had a KP:PKP ratio of 60:40. The electrospinning time was varied from 0 to 210 min, labeled M0min, M75min, M120min, M165min, and M210min. Before testing, the bio-based composite samples were pre-compacted with distilled water at 5 psi for 10 min to achieve steady water flux and ensure that all pores are open. Permeation tests were conducted at a pressure of 7 psi and room temperature, using 0.1 L of deionized water. The water flux was calculated using equation (Equation 5-1) [174]:

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (\text{Equation 5-1})$$

where J is the water flux (L/m² h), V is the filtrate volume (L), A is the surface area of the bio-based composite (m²), and t is the filtration time (h).

To determine the diameter of the largest pores in the material, the Young-Laplace equation (Equation 5-2) [174] was used:

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (\text{Equation 5-2})$$

where d is the average diameter of the largest pore (μm), γ is the surface tension at the air liquid interface (N/m), θ is the liquid solid contact angle (assumed 0° for a gas bubble penetrating a pore), and P is the bubble point pressure (MPa).

The surface charge of the composite was evaluated by determining the point of zero charge (PZC) by measuring the zeta potential (ζ) as a function of pH, following the methods described in [220]. The suspensions' ionic strength was maintained constant using a 1 mM NaCl solution. To ensure proper dispersion, the samples were sonicated after adjusting the pH from 2 to 11 with 0.1 M HCl and NaOH solutions. The zeta potential of the suspensions was measured at room temperature using a Zetasizer Nano ZS instrument (Malvern Panalytical). The pH at which the zero potential axis intersects the $\zeta = f(\text{pH})$ curve was identified as the PZC. This analysis provides insight into the surface charge behavior of the material across different pH levels, which is essential for predicting the adsorption performance toward metals such as Ce³⁺.

5.5.2.3 Adsorption experiments

A stock solution of Cerium(III) at 100 mg/L was prepared by dissolving cerium nitrate hexahydrate (0.0312 g) in deionized water and then diluting to 100 mL with deionized water in a volumetric flask. To investigate the ability of the adsorbent media in removing cerium from water, a series of tests were conducted using 50 mL samples of solution initially containing 100 mg/L of cerium. Samples of 50 mg of the three-layer bio-based composite adsorbent at a KP:PKP ratio of 60:40 were used for all experiments. Tests were conducted at 25 °C and pH 6.8, with continuous stirring at 150 rpm using an orbital shaker (ORBIT Environ shaker, Lab-Line). The concentration of residual cerium in the aqueous solution was measured using ICP-OES. The maximum cerium adsorption capacity of the sorbent media was calculated using (Equation 5-3).

$$q_t = \frac{C_0V_0 - \sum_1^{i-1} C_iV - C_i[V_0 - (i-1)V]}{m} \quad \text{(Equation 5-3)}$$

where:

q_t : Amount of Cerium ion adsorbed at time t (mg/g);

C_0 : Initial Cerium ion concentration (mg/L);

C_i : Cerium ion concentration at time t (mg/L);

V_0 : Initial volume of solution (L);

V : Volume of the solution sample at time t (L);

m : Mass of the sorbent (g).

5.5.2.3.1 Adsorption kinetics

The adsorption kinetics of cerium ions by the three-layer bio-based composite adsorbent was studied by placing 50 mg of the media into 50 mL of a solution at an initial concentration of cerium (C_0) of 100 mg/L. Tests were conducted at 25 °C and pH 6.8, with

continuous stirring at 150 rpm. The adsorption trials were conducted over a period of 0 - 180 min, with samples collected at 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, and 180 min. The concentration of cerium was determined using ICP-OES. Non-linear pseudo first-order (Equation 5-4) and non-linear pseudo second-order (Equation 5-5) models were used to fit the experimental data:

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (\text{Equation 5-4})$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{Equation 5-5})$$

where:

q_e : Amount of cerium ion adsorbed at equilibrium (mg/g);

q_t : Amount of cerium ion adsorbed (mg/g) at time t (min);

k_1 : Pseudo first order adsorption rate constant (min^{-1});

k_2 : Pseudo second order adsorption rate constant ($\text{g}/(\text{g min})$).

The experimental data were fitted to the non-linear pseudo-first order and pseudo-second-order kinetic models using a non-linear regression technique and software (Origin 2019). The adsorption parameters were optimized to minimize the sum of squared differences between the experimental and calculated values. The coefficient of determination was calculated from the residuals and reflects the quality of the model fit to the experimental data.

5.5.2.3.2 Thermodynamic analysis

During adsorption, thermodynamics plays an important role. Thermodynamic parameters: Gibbs free energy values (ΔG°), enthalpy change (ΔH°), and entropy change (ΔS°) determine the degree of spontaneity of the process and its feasibility. These parameters were determined by (Equation 5-6) and (Equation 5-7), respectively.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_c \quad (\text{Equation 5-6})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Equation 5-7})$$

where R is the universal gas constant (8.314 J/mol K), T is the temperature (K) and K_c is the adsorption equilibrium constant. The latter is calculated using (Equation 5-8).

$$k_c = \frac{C_s}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad (\text{Equation 5-8})$$

where C_s and C_e are the equilibrium concentrations of Cerium(III) on the adsorbent material and in the aqueous solution in (mg/L); C_0 is the initial cerium ion concentration in the aqueous solution (mg/L). The relationship between the equilibrium constant (K_c) and the temperature is given by the van't Hoff equation (Equation 5-9).

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Equation 5-9})$$

The enthalpy and entropy changes are obtained from the slope $\Delta H^\circ/R$ and the intercept $\Delta S^\circ/R$ by plotting $\ln k_c$ versus $1/T$ according to (Equation 5-9). Negative values of ΔG° indicate that adsorption is a spontaneous and favorable process, where no energy input from outside the system is required. Negative values of ΔH° suggest the exothermic nature of the adsorption process, while positive values indicate an endothermic nature. Negative ΔS° values evidence that randomness decreases at the solid-solution interface during adsorption, while positive ΔS° values indicate the opposite.

5.5.2.3.3 Equilibrium isotherms

The sorption isotherms were studied under batch conditions at 25 °C, 45 °C, and 60 °C for initial cerium concentrations ranging from 50 to 300 mg/L. After 120 min contact time, samples of 2 mL were taken from the flasks, and cerium concentrations were determined by ICP-OES. The Langmuir (Equation 5-10) and the Freundlich (Equation 5-11) equations were used to fit the experimental data:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equation 5-10})$$

where:

q_m : Maximum adsorption capacity (mg/g);

K_L : Langmuir constant (L/mg);

q_e : Amount of cerium ion adsorbed at equilibrium (mg/g);

C_e : Cerium ion concentration at equilibrium (mg/L)

and

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equation 5-11})$$

where:

n : Adsorption intensity constant;

K_F : Freundlich constant (mg/g);

q_e : Amount of cerium ion adsorbed at equilibrium (mg/g);

C_e : Cerium ion concentration at equilibrium (mg/L).

5.5.2.3.4 Selective adsorption

Multicomponent aqueous solutions containing Ce^{3+} , Nd^{3+} , and Cu^{2+} ions were used to evaluate the composite material's selectivity toward some critical and strategic metals. By combining equal amounts (33.33 mg/L) of each metal ion in a volume of 50 mL, a total metal ion concentration of 100 mg/L was achieved. Equimolar conditions are thus achieved for Ce^{3+} and Nd^{3+} ions, while the molar concentration of Cu^{2+} ions is 2.2 times higher vs those of rear earth metal ions. The adsorbent (50 mg) was added, and the solution was agitated (150 rpm) at a pH of 6.8 for 3 h at room temperature to ensure adsorption equilibrium, taking into account the difference in molar masses of each ion to ensure equimolar conditions. After the adsorption process, ICP-OES was employed to detect the residual concentrations of Ce^{3+} , Nd^{3+} , and Cu^{2+} and the instrument was operated under standard plasma conditions (plasma power 1.3 kW, plasma gas flow 15 L/min, auxiliary gas flow 1 L/min, nebulizer gas flow 0.8 L/min). The selectivity coefficient (K-REE) was

calculated to quantify the preference for Ce^{3+} over competing ions. First, Equation 5-12 was used to calculate the adsorption capacity of each metal ion at equilibrium:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Equation 5-12})$$

where:

q_e : Amount of ion adsorbed at equilibrium (mg/g);

C_0 : Initial ion concentration (mg/L);

C_e : Ion concentration at equilibrium (mg/L);

V : Volume of solution (L);

m : Mass of the sorbent (mg).

Then, the selectivity coefficients K_{REE} were calculated to quantify the selectivity of the adsorbent for rare earth elements (REE) over other metal ions using Equation 5-13 [115]:

$$K_{REE} = \frac{q_{e,REE}}{q_{e,M}} \quad (\text{Equation 5-13})$$

Where $q_{e,REE}$, and $q_{e,M}$ are the adsorption capacities of the rare earth element and the competing metal ion, respectively.

5.5.2.4 Desorption and regeneration studies

The investigation focused on recovering cerium ions and evaluating the desorption efficiency and reusability of the three-layer bio-based composite adsorbent through multiple sorption-desorption cycles. After the adsorption phase, the sorbent samples were immersed in various eluent solutions, including EDTA (0.05 M), HCl (0.01 M), NaOH (0.1 M), NaCl (1 M), EDTA/NaOH (80:20), and EDTA/HCl (80:20), and allowed to desorb for 24 h at room temperature while being stirred continuously. Prior to reuse, the sorbent materials were dried at 40 °C for 12 h following desorption and were thoroughly rinsed with deionized water to eliminate any residual eluent. Adsorption and desorption

cycles were then conducted up to four times. ICP-OES was used to measure the adsorption capacity of the regenerated adsorbent at the end of each cycle. Desorption efficiency and adsorption capacity were calculated after each cycle, confirming that a gradual decrease beyond four cycles may be attributed to minor structural degradation or loss of active sites. The desorption efficiency was calculated using Equation 5-14 [115]:

$$DE = \frac{C \times V}{q \times m} \times 100\% \quad (\text{Equation 5-14})$$

where:

C: concentration of adsorbates in the desorption solution (mg/L);

q: The amount of adsorbate adsorbed on the material before the desorption experiment (mg/g);

V: Volume of solution (L);

m: Mass of the sorbent (mg).

5.5.2.5 Recovery of cerium

After desorption using an EDTA (0.05 M)/HCl (0.1 M) eluent mixture (80:20), cerium was recovered as Ce⁴⁺-EDTA complexes in the aqueous phase. The eluate was concentrated by evaporation at 70 °C under continuous stirring. To induce cerium decomplexation and precipitation as cerium hydroxide, the pH was gradually raised to 10 by adding aliquots of a 1 M NaOH solution, under vigorous agitation. Then, the suspension was aged for 12 h at room temperature to ensure complete precipitation. The resulting solid was separated by vacuum filtration using a 0.45 μm membrane filter, thoroughly washed with deionized water to remove residual impurities, and dried at 80 °C for 12 h. Finally, the dried material was calcined in a laboratory muffle furnace at 400 °C for 4 h to eliminate organic residues and convert the hydroxide into cerium dioxide (CeO₂). A colorimetric confirmation using Arsenazo III reagent verified the oxidation of Ce³⁺ to Ce⁴⁺ during desorption. This step serves as a qualitative indicator of oxidation in acidic media.

5.6 Results and discussion

5.6.1 Characterization of the three-layer bio-based composite adsorbent

The structure of the three-layer bio-based composite has been investigated using SEM and EDX analyses. Figure 5-1 presents SEM micrographs and EDX elemental mapping of a typical bio-based composite material sample (core cellulose handsheet (KP:PKP of ratio 60:40) with electrospun chitosan coating).

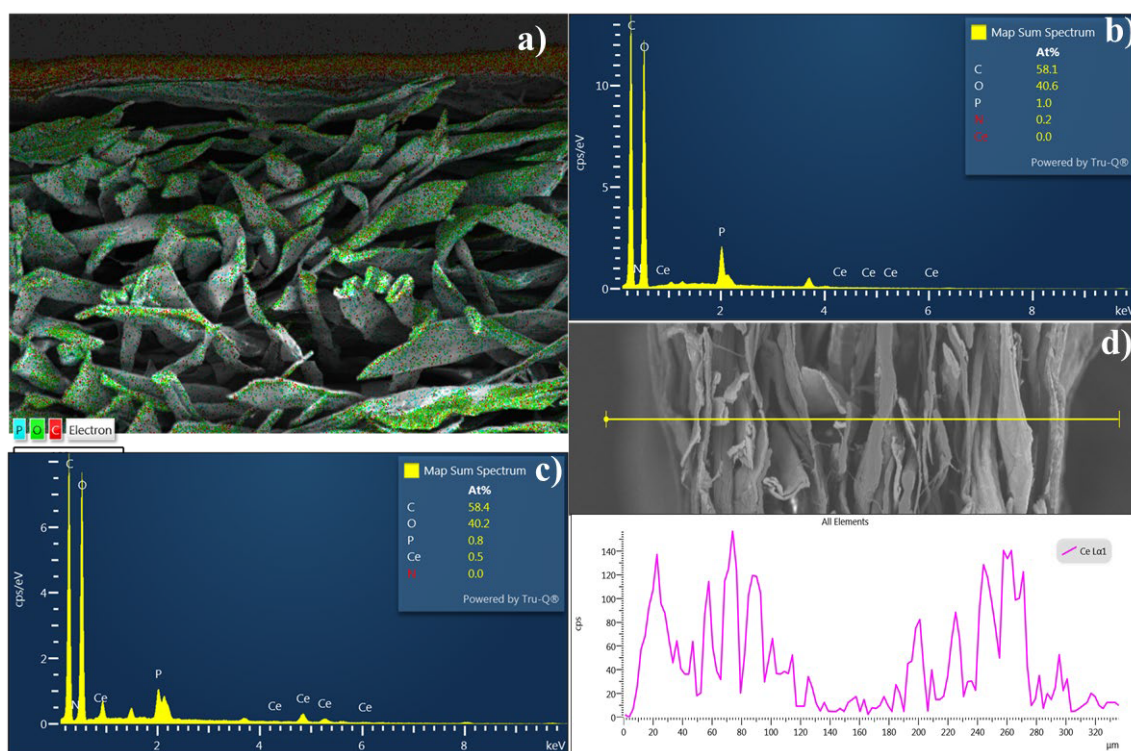


Figure 5-1 SEM micrographs and EDX elemental mapping of representative bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40: a) SEM of the cross-section of the bio-based composite, b) EDX mapping of the composite before adsorption, c) EDX mapping of the composite after adsorption, d) SEM imaging combined with EDX scanning analysis of the cross-section after adsorption.

Figure 1a clearly illustrates two distinct layers. The bottom layer shows a blue coloration, indicating the presence of phosphorus, which confirms the presence of phosphorylated cellulose in the KP:PKP handsheet. This observation is consistent with the proposed sandwich structure, where the central core layer is composed of phosphorylated cellulose. Conversely, the top layer shows no phosphorus, suggesting it mainly comprises chitosan

from the electrospun nanofibers deposited on the central core cellulose handsheet. In the EDX mapping of the composite before adsorption (Figure 5-1 b), as expected, no signal corresponding to cerium is present, while in the EDX mapping of the composite after adsorption (Figure 5-1 c), the cerium peak is identified. Figure 5-1 d shows the SEM imaging, combined with EDX scanning analysis, revealing a non-uniform distribution of cerium on the composite's layers.

The intensity profile of the Ce $L\alpha_1$ signal (Figure 5-1 d) indicates a preference for cerium accumulation at the surface and edges of the composite material (where chitosan is prevalent), while the inner regions (cellulose and phosphorylated cellulose-rich) exhibit a lower density of cerium. This distribution could arise from restricted diffusion of Ce^{3+} ions in the deeper layers, attributed to porosity limitations and the significant volume of hydrated cerium complexes. Moreover, this cerium distribution pattern could also result from instantaneous, surface-dominant adsorption, caused by the presence of more easily accessible functional groups (such as amines) in the chitosan thin layer electrospun on both sides of the central core cellulosic handsheet, or potentially by the saturation of surface-active sites, which hinders access to internal zones. These results suggest that continuous adsorption may be more advantageous than batch adsorption for future work.

Figure 5-2 a and Figure 5-2 b show a representative analysis of the chitosan nanofibers electrospun on top of the KP:PKP handsheet. An average nanofiber diameter of approximately 114.34 ± 17.2 nm was determined (Figure 5-2 a). As shown in Figure 5-2 b, the nanofibers appear uniform, continuous, and evenly distributed. The small diameter of the fibers contributes to a high surface-to-volume ratio, resulting in a high surface area. This exposes more amino groups ($-NH_2$) from chitosan on the surface of the composite, thereby enhancing the material's adsorption capacity for metals, including cerium.

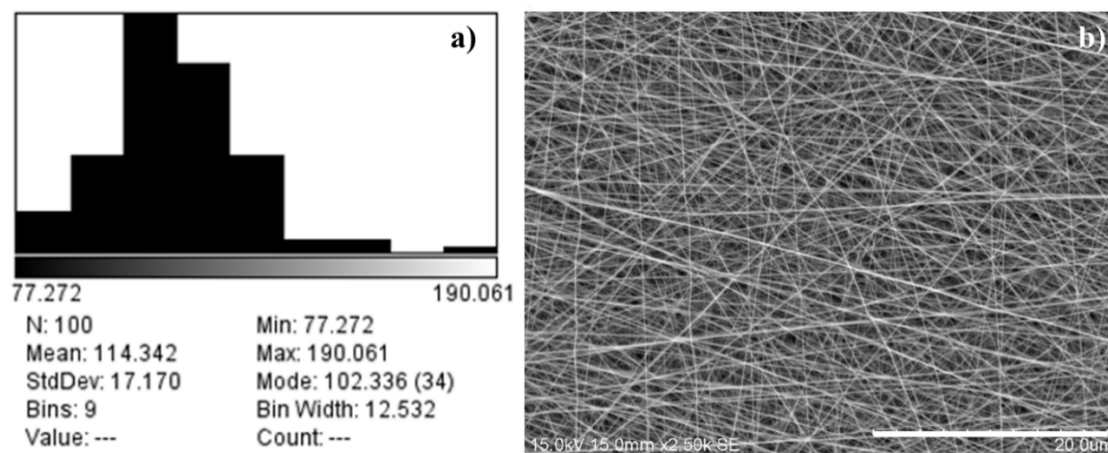


Figure 5-2 a) Average diameter of the chitosan nanofibers electrospun onto the KP:PKP handsheet (ratio 60:40), b) SEM image of the top surface of the three-layer bio-based composite adsorbent.

5.6.2 Effect of phosphorus content on total surface charge density of the three-layer bio-based composite adsorbent

Increasing the phosphorus content in the sorbent material by varying the ratio of KP to PKP fibers in the pulp mixture introduces negatively charged phosphate groups onto the fiber surfaces, thereby providing additional adsorption sites for Ce^{3+} ions [293]. Phosphorus content determination for each pulp mixture resulted in phosphorus content of 0% (ratio KP:PKP of 100:0), 2.5% (ratio KP:PKP of 80:20), and 5% (ratio KP:PKP of 60:40), respectively. The total surface charge was measured for three handsheet samples with varying phosphorus levels (Table 5-1).

Table 5-1 Total surface charge density and phosphorus content of handsheet samples at various KP:PKP ratios

Sample	KP:PKP (100:0)	KP:PKP (80:20)	KP:PKP (60:40)
Phosphorus content wt %	0	2.5	5
Total charge* (mmol/kg)	182 ± 76	1895 ± 79	1960 ± 138

*Standard deviations are calculated based on three measurements per sample.

The phosphorus-free sample (0%) exhibited a minimal total charge, reflecting the limited presence of acidic functional groups, primarily carboxyl groups. In contrast, samples with

higher phosphorus content showed a significant increase in surface charge density. This trend was especially noticeable in samples with 2.5% and 5% phosphorus, where the total charge reached 1895 ± 79 mmol/kg and 1960 ± 138 mmol/kg, respectively. This increase in negative surface charge, resulting from the addition of phosphate groups, is expected to provide additional adsorption sites and enhance the material's overall ability to adsorb cerium ions through electrostatic interactions.

5.6.3 Effect of electrospinning time on the three-layer bio-based composite pore size and permeability

Table 5-2 presents the effect of electrospinning time on the overall permeability of the three-layer bio-based composite adsorbent (KP:PKP of 60:40).

Table 5-2 Effect of electrospinning time on mean pore size and water flux

Samples	Mean pore size (μm)	Water flux ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)
M0min	20.75 ± 1.57	412.89 ± 1.28
M75min	7.7 ± 0.5	150.48 ± 2.19
M120min	5.05 ± 0.17	37.42 ± 1.72
M165min	1.95 ± 0.07	6.32 ± 0.88
M210min	1.58 ± 0.05	1.33 ± 0.16

Results indicate a significant reduction in water flux, along with a decrease in mean pore size, as the electrospinning time increases from 0 to 210 min. This trend suggests that the reduction is due to the higher coat weight of chitosan nanofibers deposited on the KP:PKP central core handsheet. Thus, partial obstruction of the interfiber pores is likely to be caused, resulting in a decrease in water flux and a reduction in mean pore size. Therefore, the amount of chitosan nanofibers applied to both sides of the cellulosic handsheet has a significant influence on the overall porosity of the composite. To optimize the balance between electrospinning time and the reduction of mean pore size and water flux, an electrospinning duration of 75 min was chosen for the adsorption experiments. At this electrospinning duration, the mean pore size and the water flux obtained for the composite were 7.7 ± 0.5 μm and 150.48 ± 2.19 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, respectively (Table 5-2).

5.6.4 Zeta potential

The pH of the solution plays a crucial role in the adsorption of heavy metals, as it directly affects both the metal ion speciation in solution and the surface charge characteristics of the adsorbent [294]. To characterize the surface charge of the composite and determine its point of zero charge (PZC), the variation of the zeta potential as a function of pH has been studied. Figure 5-3 shows a positive charge at acidic pH ($\zeta = +21.7$ mV at pH 2), resulting from the protonation of chitosan's amine groups ($-\text{NH}_3^+$).

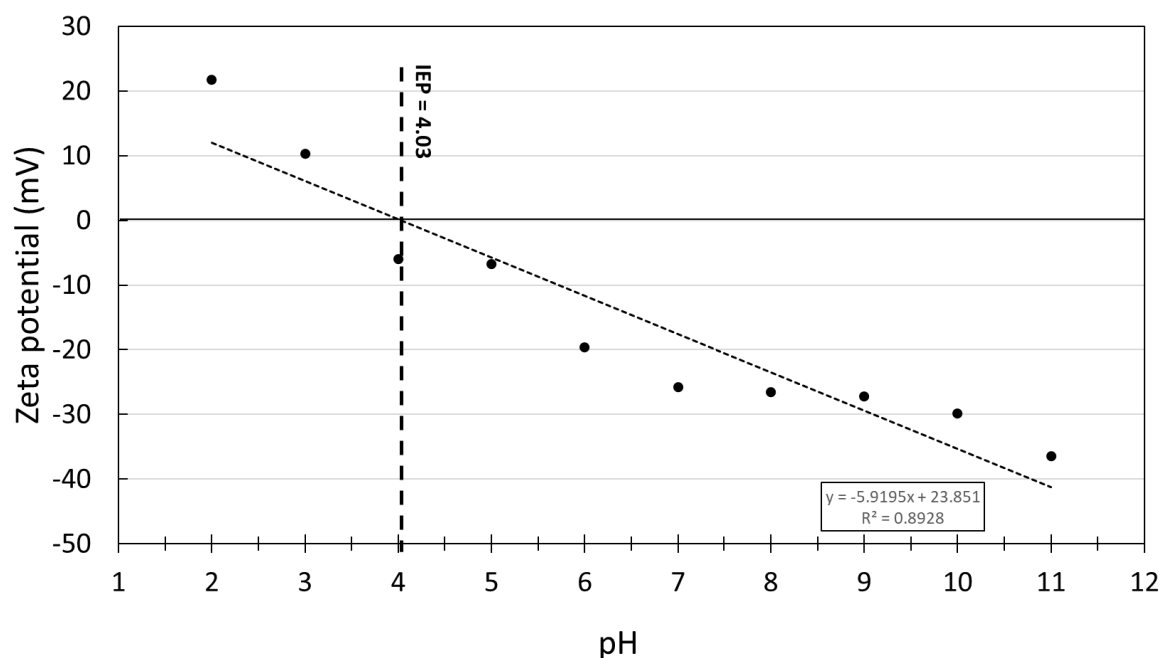


Figure 5-3 Effect of pH on the zeta-potential of the three-layer bio-based composite and determination of the point of zero charge (PZC), the material's isoelectric point (IEP).

As pH increases, the zeta potential gradually decreases, and around pH 4.03 (the material's isoelectric point (IEP)), it reverses charge. Beyond this point, the surface acquires a negative charge, reaching $\zeta = -36.5$ mV at pH 11 due to the combined effects of amine deprotonation and phosphate ionization in phosphorylated cellulose. This change shows that the composite's charge level strongly depends on the pH of the aqueous environment. Therefore, the optimal pH range for the adsorption of Ce^{3+} by the composite is between 4 and 7, where the surface is sufficiently negatively charged, and the cerium mainly exists in the Ce^{3+} form [66]. A previous study [295]. A previous study [293] demonstrated that

pH 6.8 provides the optimal adsorption performance; therefore, this work was conducted exclusively under this condition.

5.6.5 Adsorption study

5.6.5.1 Effect of electrospinning time and phosphate content on adsorption capacity

This section examines the combined effect of the phosphorylation level of kraft fibers and the addition of a chitosan nanofiber layer, applied via electrospinning, on the composite material's capacity to adsorb Ce(III) ions. Figure 5-4 shows how the adsorption capacity at equilibrium (q_e) changes with the concentration of phosphate groups in the absence of electrospinning treatment and when electrospinning treatment is applied.

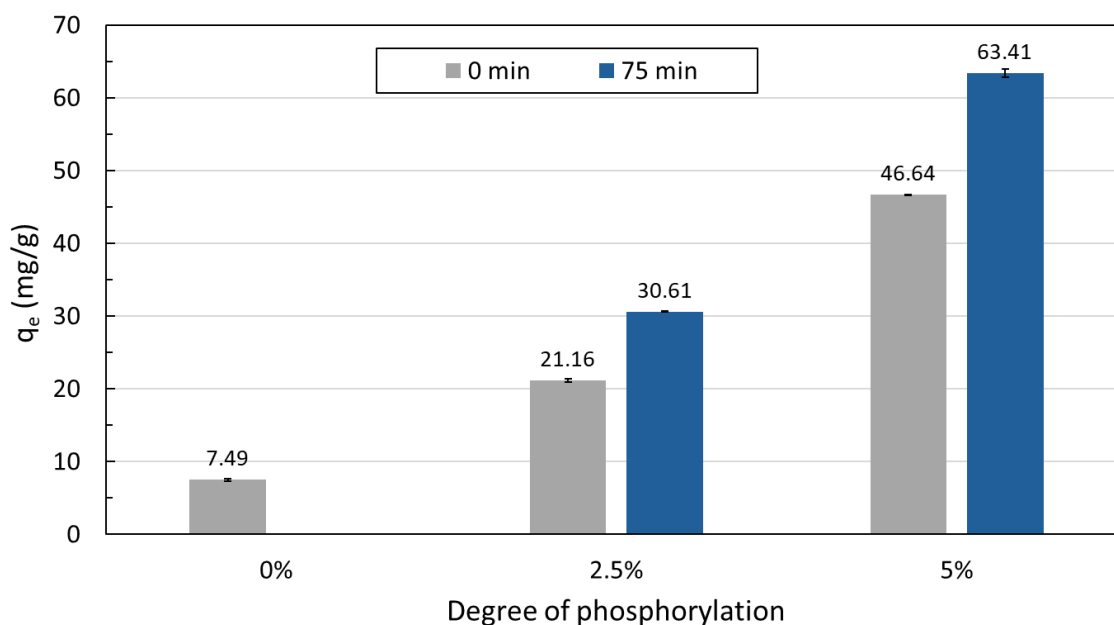


Figure 5-4 Effect of electrospinning and phosphorylation on the adsorption capacity of the three-layer bio-based composite samples with phosphorus content of 0% (KP:PKP ratio of 100:0), 2.5% (80:20), 2.5% (80:20) + 75 min of chitosan electrospinning, 5% (60:40), and 5% (60:40) + 75 min of chitosan electrospinning. ($C_0 = 100$ mg/L, adsorbent mass = 50 mg, temperature = 25 °C, pH = 6.8, contact time = 60 min.).

The reference material, a handsheet sample made entirely of untreated kraft fibers (0% degree of phosphorylation) without electrospun chitosan nanofibers, shows a limited

adsorption capacity of 7.49 mg/g, suggesting a lack of functional groups that can form specific interactions with Ce^{3+} ions. To better understand the effect of phosphorylation on kraft fibers, handsheets containing mixtures of untreated and phosphorylated kraft fibers at KP:PKP ratios of 80:20 (which corresponds to a 2.5% degree of phosphorylation of the untreated kraft pulp) and 60:40 (which corresponds to a 5% degree of phosphorylation of the untreated kraft pulp) were tested. The higher the degree of phosphorylation, the higher the adsorption capacity. This enhancement is attributed to the introduction of phosphate groups, which provide specific electrostatic binding sites with Ce(III) ions [115]. To study the combined effects of phosphate and amino functional groups within the bio-based composite sorbent, electrospinning was performed for 75 min. Chitosan nanofibers were thus applied to both sides of the handsheet samples with KP:PKP ratios of 2.5% and 5% phosphorylated fibers. The 75-minute electrospinning duration was selected based on prior characterization data, which indicates that it provides the optimal balance between permeability and accessibility of active areas. Longer electrospinning times have shown an opposing effect, associated with increased densification of the fiber network, which reduces porosity and limits species movement to reactive sites (section 3.3). The combination of various types of functional groups has a synergistic effect on the adsorption capacity of Ce(III) by the bio-based composite sorbent. On one hand, electrospun chitosan nanofibers introduce primary amines that interact favorably with anions or contribute to chelate metal cations [296]. Additionally, the hydroxyl groups in chitosan's structure contribute to adsorption, improving the material's overall effectiveness [297]. On the other hand, phosphorylation increases the density of phosphate-charged groups within the cellulosic support, promoting electrostatic interactions with these ions. Consequently, the integration of chemical and nanofiber structures has yielded a dual-functionalized system that proves to be highly effective for the adsorption of Ce(III) ions.

Furthermore, considering that the adsorption experiments were carried out at a pH of 6.8, these conditions favored Ce(III) chemistry, as indicated by speciation diagrams showing that Ce^{3+} remains the predominant species at this pH, with no significant formation of hydrolyzed or precipitated species such as $\text{Ce}(\text{OH})_{3(s)}$ [295]. The combination of these approaches enables the development of a multifunctional composite material that ensures effective adsorption of rare earth elements.

5.6.5.2 Adsorption kinetics

Batch adsorption tests were carried out with an initial cerium ion concentration of 100 ppm. Tests were conducted at 25°C and pH 6.8 using three-layer bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40. Figure 5 shows that the adsorption capacity of the three-layer bio-based composite adsorbent reaches an equilibrium within about 60 minutes of contact time. Therefore, this is the optimal choice for cerium adsorption experiments. To investigate the mechanisms involved in adsorption, nonlinear pseudo first-order and pseudo second-order kinetic model fittings of experimental data were studied and are shown in Figure 5-5. Table 5-3 summarizes the fitting parameters of both models. Results indicate that the pseudo first-order kinetic model better describes the experimental data with a coefficient of determination (R^2) of 0.99. Since the sorbent material has functional groups that promote both electrostatic interactions (e.g., phosphate groups in phosphorylated cellulose) and chelation (e.g., amine groups in chitosan nanofibers), the overall adsorption rate is mainly governed by a physisorption mechanism rather than surface chemical reactions and should be regarded as the most plausible model for this study. This is consistent with the rapid initial uptake observed and the strong correlation between predicted and experimental capacities. Similar conclusions have been reported in studies where composites containing cellulose or chitosan exhibited a better fit with the pseudo first-order model [297], particularly when ionic interactions dominate the adsorption process. This conclusion is also in line with the strong electrostatic character of the interactions in cerium ion complexation, even in chelating environments, induced by the presence of electrons in the lanthanide core-type f orbitals (a characteristic of lanthanide complex formation) [298].

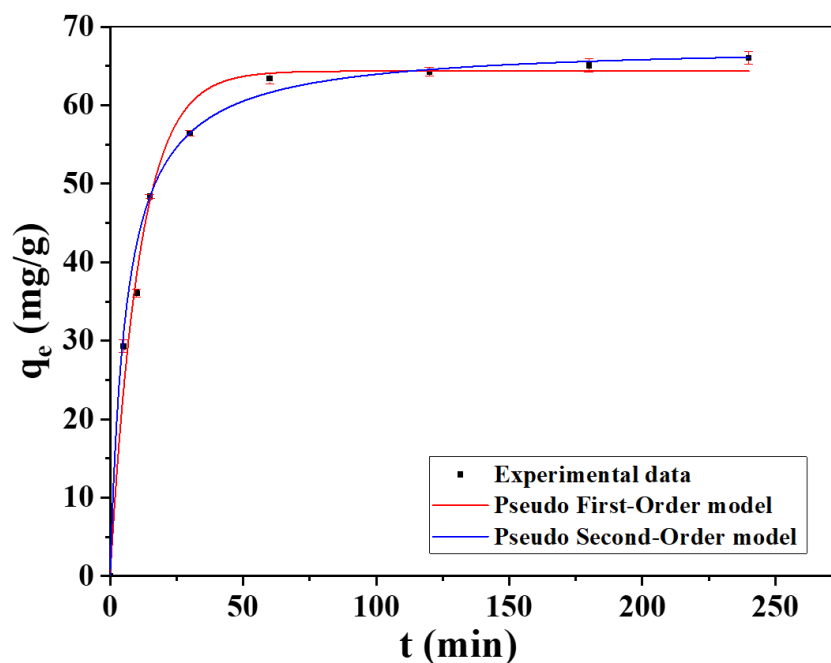


Figure 5-5 Fitting of experimental data to adsorption kinetics pseudo first- and pseudo second-order models. Tests were conducted using three-layer bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40. ($C_0 = 100$ mg/L, adsorbent mass = 50 mg, temperature = 25°C, pH = 6.8, contact time = 60 min.).

Table 5-3 Summary of kinetic model parameters for cerium ion adsorption onto the bio-based composite with a KP:PKP ratio of 60:40

q_{exp} (mg/g)	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
	R^2	k_1 (min^{-1})	q_{eq} (mg/g)	R^2	k_2 (g/g min)	q_{eq} (mg/g)
64.26	0.99	0.091	64.35	0.95	0.002	67.79

5.6.5.3 Adsorption isotherms

The adsorption isotherm evaluates the material's surface properties and adsorption capacity [299]. Figures 5-6 a and 5-6 b present the Langmuir and Freundlich isotherm nonlinear fitting models of the experimental data. Experiments were conducted at 25 °C, 45 °C, and 60 °C at a pH of 6.8, with initial cerium concentrations varying from 50 to 300 mg/L. A three-layer bio-based composite sample with a KP:PKP ratio of 60:40 was used. The equilibrium time was set at 120 min based on the kinetic tests conducted

previously. Table 5-4 summarizes the isotherm parameters obtained from nonlinear fitting models. The results indicate that, generally, the Langmuir model better describes the experimental data, exhibiting higher correlation coefficients (R^2) compared to the Freundlich isotherm, at most temperatures. These results suggest that Ce(III) adsorption onto the three-layer bio-based composite primarily occurs in a monolayer. The exothermic nature of the process is further supported by the observed decrease in the Langmuir constant K_L with increasing temperature [300]. Moreover, the Freundlich constant n was greater than 1 at all tested temperatures, confirming that the adsorption process was favorable.

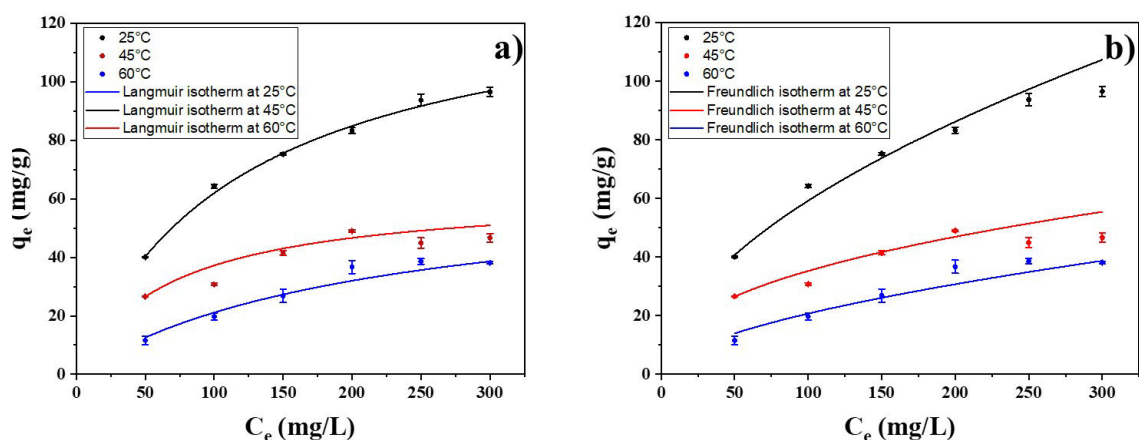


Figure 5-6 Non-linear fitting of experimental data: a) Langmuir isotherm model, b) Freundlich isotherm models at 25 °C, 45 °C, and 60 °C. Tests were conducted using three-layer bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40. ($C_0 = 50$ -300 mg/L, adsorbent mass = 50 mg, pH = 6.8, contact time = 120 min.).

Table 5-4 Summary of isotherm parameters for cerium ion adsorption on a three-layer bio-based composite sample with a KP:PKP ratio of 60:40

T (°C)	K_F (mg/g)	Freundlich		R^2	q_{max} (mg/g)	Langmuir	
		n	R^2			K_L (L/mg)	R^2
25	4.903	1.848	0.98	134.63	0.009	0.99	
45	5.303	2.430	0.96	62.38	0.014	0.95	
60	1.506	1.757	0.94	65.86	0.005	0.97	

5.6.5.4 Thermodynamic analysis

Thermodynamic analysis was carried out to assess the spontaneity and energetic nature of the adsorption process on the composite material studied, made up of cellulose, phosphorylated cellulose and chitosan nanofibers. The equilibrium constants K_c , determined at different temperatures (25 °C, 45 °C, and 60 °C), were used to calculate the standard thermodynamic parameters (Gibbs free energy change (ΔG°), enthalpy change (ΔH°), and entropy change (ΔS°)), according to the van't Hoff equation.

Based on the findings in Table 5-5, the negative Gibbs free energy change (ΔG°) (-1.45 kJ/mol at 25 °C) indicates that the adsorption is spontaneous at room temperature. However, as the temperature increases, ΔG° becomes less negative and eventually positive, reaching +2.15 kJ/mol at 45 °C and +3.89 at 60 °C. This progression clearly reflects a decline in spontaneity with rising temperature. The transition to positive ΔG° at higher temperatures reveals that the adsorption becomes thermodynamically unfavorable, which is consistent with the phenomenon of thermal desorption often observed in exothermic systems. The calculated standard enthalpy changes $\Delta H^\circ = -47.60$ kJ/mol supports this observation by showing that the adsorption is exothermic (heat is released during the process). Despite being moderate, this value is typical of chemisorption. Furthermore, the standard entropy change (ΔS°) was found to be -155.23 J/mol·K, suggesting a decrease in randomness at the solid-liquid interface during the adsorption process. This entropy reduction reflects the formation of a more ordered system, likely due to the immobilization of Ce(III) ions on the adsorbent surface. The observed loss of configurational freedom can be attributed to strong adsorbent-adsorbate interactions and the structured rearrangement of water molecules around the active functional groups, such as phosphate and amine moieties. Such a negative entropy change is not uncommon in adsorption systems where specific interactions constrain the mobility of adsorbed species, resulting in a more rigid interfacial configuration. The observed thermodynamic behavior can be linked to the complex surface chemistry and structure of the phosphorylated cellulose-chitosan bio-based adsorbent. More specifically, the presence of various functional groups such as phosphate, hydroxyl, and amine likely contributes to the

formation of multiple adsorption sites with varied affinities, resulting in temperature-sensitive interactions.

Table 5-5 Parameters of thermodynamic analysis

Temperature (°C)	Qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Kc = qe/Ce	ln (Kc)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)
25	64,26	35.74	1.79	0.59	-1.45	-47.60	-155.23
45	30,75	69.25	0.44	-0.81	+2.15		
60	19,72	80.28	0.25	-1.40	+3.89		

5.6.5.5 Comparative analysis of Cerium(III) removal effectiveness with various materials

Table 5-6 presents a comparative analysis of various sorbent materials for the removal of Cerium(III).

Table 5-6 Comparative analysis of adsorption capacity of various sorbent materials

Adsorbent Material	Maximum Adsorption Capacity (q_{max}) mg/g	Experimental Conditions	Reference
Amidoxime-modified biochar	45.20	pH 6, 25 °C, equilibrium time: 100 min	[301]
Fe ₃ O ₄ -pectin-chitosan nanocomposite	9.72	pH 5, 25 °C, equilibrium time: 30 min	[302]
Activated carbon from rice straw	4.13	pH 4, 35 °C, equilibrium time: 500 min	[303]
Activated carbon derived from date seeds	24.58	pH 5.7, 25 °C, equilibrium time: 180 min	[304]
Hydrous ferric oxide (HFO)	Not specified	pH 4–10, 30–60 °C, equilibrium time: 60 min	[305]
Cellulose-phosphorylated cellulose/chitosan nanofiber composite	64.26	pH 6.8, 25 °C, equilibrium time: 60 min	This study

At a pH of 6.8, the three-layer bio-based composite adsorbent (KP:PKP ratio of 60:40) shows a significant cerium adsorption capacity of 64.26 mg/g within 60 min. Activated

carbon, commonly used as a conventional adsorbent, shows much lower performance under similar or even more favorable conditions. Activated carbon derived from rice straw reached only 4.13 mg/g after 500 min at pH 4, while that obtained from date seeds showed a moderate capacity of 24.58 mg/g at pH 5.7, with a contact time of 180 min. Compared to our composite, these values show lower adsorption capacity, while requiring significantly longer equilibrium times. Other materials, such as the amidoxime-modified biochar and the Fe₃O₄-pectin-chitosan nanocomposite show lower adsorption capacities of 45.20 mg/g and 9.72 mg/g, respectively, under more acidic conditions and/or longer equilibrium times. These comparisons demonstrate that our three-layer bio-based composite adsorbs cerium ions more effectively, positioning it as a potentially good candidate for wastewater treatment and the recycling of electronic waste.

5.6.5.6 Selectivity of the three-layer bio-based composite adsorbent in the presence of other metallic ions

Ion selectivity is a crucial parameter that determines the material's ability to specifically recognize and capture target metal ions in the presence of competing species [306]. The selectivity of the three-layer bio-based composite adsorbent made of chitosan, cellulose, and phosphorylated cellulose toward cerium ions (Ce³⁺) was also examined. Adsorption experiments were conducted in multicomponent aqueous solutions simultaneously containing Ce³⁺, Nd³⁺, and Cu²⁺ ions. Table 5-7 indicates that the bio-based composite has a strong affinity for trivalent rare earth metal ions. For Ce³⁺, an adsorption capacity of 28.13 mg/g was achieved in the multicomponent system. In the same mixed system, neodymium (Nd³⁺) displays a higher adsorption level of 30.23 mg/g, while copper (Cu²⁺), being a divalent ion, is significantly less adsorbed at 19.18 mg/g. Selectivity coefficients, calculated as the ratio of the adsorption capacity of the rare earth metal ions to that of Cu²⁺, were 1.47 and 1.58 for Ce³⁺ and Nd³⁺, respectively (Table 5-7). These values indicate preferential adsorption of trivalent rare earth ions over divalent copper ions. This selective behavior can be attributed to several physicochemical factors. The phosphorylated functional groups on cellulose and the amine functionalities on chitosan serve as strong chelating agents [293], facilitating the formation of stable complexes with trivalent ions. Furthermore, the higher ionic charge and larger ionic radius of lanthanides

enhance both electrostatic attractions and coordination interactions with the composite's active sites [298]. In summary, the three-layer bio-based composite adsorbent exhibits notable selectivity for trivalent rare earth metal ions (Nd^{3+} and Ce^{3+}) over divalent metal ions such as Cu^{2+} . This selectivity profile confirms the material's potential for separating rare earth elements from complex matrices, such as those found in electronic waste leachates, offering a promising solution for recovering critical metals in sustainable recycling strategies.

Table 5-7 Summary of selectivity tests for cerium vs. other metals on a three-layer bio-based composite sample with a KP:PKP ratio of 60:40

Ions	Adsorption capacity in a multicomponent solution (mg/g)	REE Selectivity vs Cu^{2+}	Selectivity comparison
Ce^{3+}	28.13	1.47	$\text{Nd}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$
Nd^{3+}	30.23	1.58	
Cu^{2+}	19.18	1	

5.6.6 Regeneration and reusability of the three-layer bio-based composite adsorbent

5.6.6.1 Desorption and concentration of cerium

Desorption of cerium ions from the three-layer composite material (KP:PKP ratio of 60:40) was carried out using six different eluents. Figure 5-7 a shows the desorption rate for each eluent and the change in weight of the adsorbent material. EDTA/HCl was the most effective eluant tested, with a desorption rate of 87% with minimal mass loss (3.34%). In comparison to EDTA and EDTA/NaOH, this result is due to a dual synergistic action: on one hand, HCl protonates the adsorption sites, promoting the release of Ce^{3+} ions, while on the other hand, EDTA forms stable complexes with the metal ions, facilitating their transfer into solution. This behavior is consistent with the conditional formation constant of the EDTA- Ce^{4+} complex, which remains favorable at acidic pH due to the α_4 fraction of EDTA, thereby promoting efficient metal complexation. At the end of the desorption step, the cerium initially present as Ce^{3+} is oxidized to Ce^{4+} . This was

confirmed by a colorimetric assay using Arsenazo III reagent, known for its sensitivity to cerium oxidation states. In the presence of Ce^{4+} , the solution exhibits a characteristic purple color, clearly indicating the oxidation of trivalent cerium to its tetravalent form (Figure 5-7 b). This oxidation results from the oxidizing nature of the environment, especially due to the presence of HCl. This favors the conversion of Ce^{3+} to Ce^{4+} , a more stable species in an acidic and oxidizing medium [307]. The other eluent solutions evaluated for the desorption process yielded less satisfactory results. For example, NaOH and HCl alone resulted in high matrix degradation (mass losses of 25% and 20%, respectively), while EDTA/NaOH showed moderate yield with significant structural impact. EDTA, while gentle on the material, failed to yield adequate recovery results, achieving only 40%. Similarly, NaCl demonstrated limited effectiveness, attaining a recovery rate of 50%.

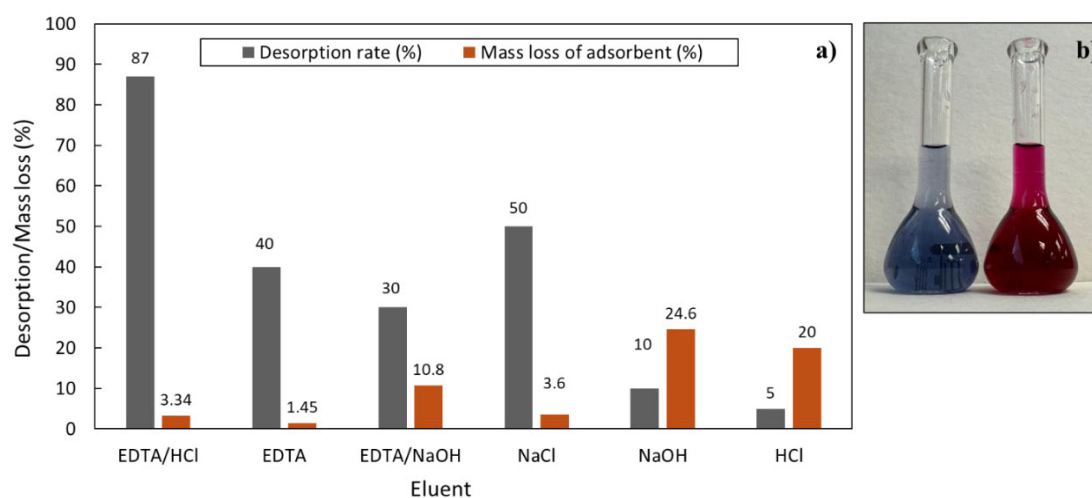


Figure 5-7 a) Desorption efficiency of cerium ions and mass loss of the adsorbent using various eluents, b) Effect of cerium oxidation states on solution color developed by Arsenazo III reagent. Tests were conducted using three-layer bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40.

The EDTA/HCl system was the most effective desorption agent, facilitating the efficient and clean recovery of cerium ions, with the conversion of Ce^{3+} to Ce^{4+} in solution. After the desorption of cerium by the EDTA/HCl eluant mixture, the recovered cerium was transferred to an aqueous solution, as Ce^{4+} , for recycling. Concentration and precipitation steps were then carried out. The solution containing Ce^{4+} -EDTA was subjected to

evaporation under stirring, then the pH was adjusted using NaOH to destabilize the complex and precipitate the cerium as hydroxide. The solid was filtered, washed with deionized water, and dried at 80 °C. A final calcination step yielded high-purity cerium dioxide (CeO_2), a material of strategic interest for numerous applications (catalysis, optics, oxygen storage, etc [56, 308].). This comprehensive approach not only demonstrates the effectiveness of the three-layer bio-based composite adsorbent for the selective capture of cerium, but also facilitates its direct recovery in a reusable form, addressing the current challenges of circularity and recycling of critical materials.

5.6.6.2 Adsorption-desorption cycle

The regenerative capacity of an adsorbent is an important factor in evaluating its practical applicability, particularly for large-scale, cost-effective operations. To assess the reusability of the three-layer bio-based composite adsorbent (KP:PKP ratio of 60:40), four consecutive adsorption-desorption cycles were performed using Ce^{3+} ions as the target species. Between each cycle, the composite samples were thoroughly rinsed with distilled water and dried to restore their active sites. Figure 5-8 illustrates the progression of adsorption capacity over successive adsorption and desorption cycles.

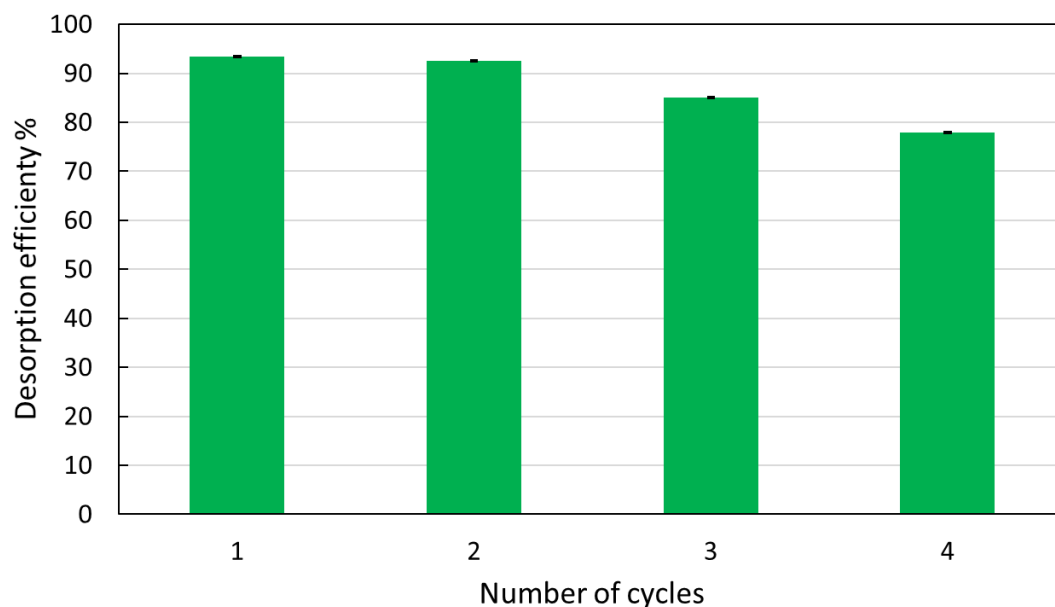


Figure 5-8 Adsorption-desorption cycles of the three-layer bio-based composite adsorbent. Tests were conducted using three-layer bio-based composite samples with a KP:PKP ratio of 60:40.

The initial desorption efficiency was 93.34%, but after four successive cycles, it decreased slightly to 77.91%, corresponding to an 83% retention of the initial performance. This gradual decline suggests that the composite material maintains good regeneration capacity despite a slight loss of efficiency over successive cycles. This decrease is likely attributable to the degradation of the chitosan nanofiber layers. Indeed, the acidic desorption medium (EDTA/HCl) promotes protonation of the chitosan amino groups. This protonation, along with mechanical agitation and prolonged immersion, speeds up the material's structural degradation, causing a gradual loss of active sites and a decline in adsorption performance. Figure S1 shows FTIR spectra of the composite material after the first regeneration cycle. It is clear that the peak related to chitosan has been altered, but despite this fact, the material remains quite effective even after repeated use, highlighting the structural strength of the composite matrix and the chemical stability of the functional phosphate and amine groups. These findings confirm that the three-layer bio-based composite maintains durability over multiple uses.

5.7 Conclusions

A three-layer bio-based composite adsorbent was developed for the selective recovery of Ce(III) from aqueous media. The material was produced using an environmentally benign electrospinning technique, where a nanofibrous chitosan layer was applied to a 60:40 phosphorylated kraft pulp/kraft pulp core, forming a mechanically stable and chemically active core-shell structure. The composite exhibited a high adsorption capacity of 64 mg/g within 60 min, following a pseudo first-order kinetic model and a Langmuir isotherm, indicating monolayer adsorption on a homogeneous surface. It also showed strong selectivity toward Ce(III) and Nd(III) ions over Cu(II), highlighting its efficiency for rare-earth recovery. Morphological (SEM) and elemental (EDX) analyses confirmed the uniform electrospun layer and the incorporation of active sites. The composite retained 83% of its performance after four adsorption/desorption cycles, confirming its durability. Thermodynamic analysis revealed an exothermic and spontaneous process.

This work introduces an innovative multilayer bio-based structure combining phosphorylation and electrospinning, providing higher adsorption capacity and better

reusability than previously reported cellulose- or chitosan-based adsorbents. Overall, the developed composite represents a sustainable and efficient solution for cerium recovery from secondary sources, supporting circular economy principles.

Author contributions: CRediT

Bendhiba Badredine Berfai: Conceptualization, Methodology, Investigation, Analysis and interpretation of results, Writing manuscript, Review and editing.

Rima Hamel: Analysis and interpretation of results.

Mihaela Cibian: Review and editing, Guidance and advice, Supervision.

Éric Loranger: Review and editing.

Bruno Chabot: Conceptualization, Review, Project approval, Guidance and advice, Supervision, Financial support.

All authors have read and approved the final manuscript.

Declaration of Competing Interest

The authors have no financial or non-financial interests to disclose.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), grant no. RGPIN-2022-03510, for financial support, and the University of Quebec at Trois-Rivières for providing space, materials, and equipment to complete this research.

Supplementary Information

Supplementary data to this article can be found online at

Declaration of generative AI and AI-assisted technologies in the writing process

During the preparation of this work, the author(s) used [Grammarly, DeepL] in order to [improve the English language quality]. After using this tool/service, the author(s) reviewed and edited the content as needed and take full responsibility for the content of the published article.

Chapitre 6 - Article 3

6.1 Avant-propos

Le titre du troisième article scientifique est: « Sustainable Adsorption of Ce(III) Ions: Design and Evaluation of a Magnetic Biobased Composite Material». Il sera soumis à la revue scientifique RSC Environmental Science:Nano.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre:

Bendhiba Badredine Berfai, Étudiant au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques, Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Bendhiba.badredine.berfai@uqtr.ca

Mohammed Amin Bezzekhami, Département de génie mécanique, chimique et des matériaux, Université de Cagliari, Piazza d'Armi, 09123 Cagliari, Italie

Courriel : Mohammeda.bezzekhami@unica.it

Rima Hamel, Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, CP.500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Rima.hamel@uqtr.ca

Mihaela Cibian, Ph.D. Directrice de thèse

Professeure au Département de biochimie, chimie, physique et science forensique et chercheuse à l'Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Mihaela.Cibian@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D. Co-Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à basse de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel: bruno.Chabot@uqtr.ca

Contribution des auteurs: Bendhiba Badredine Berfai est l'auteur principal de cet article. Il a assuré la conceptualisation, la méthodologie, l'investigation, l'analyse et l'interprétation des résultats, ainsi que la rédaction, la révision et l'édition du manuscrit. Mohammed Amin Bezzekhami et Rima Hamel ont contribué à l'analyse et à l'interprétation des résultats. Mme Cibian est la directrice de recherche. Elle a participé à la supervision, à la révision et à l'édition du manuscrit, ainsi qu'à l'apport de conseils scientifiques. M. Chabot est le co-directeur de recherche. Il a assuré la conceptualisation, la supervision, l'approbation du projet, les conseils scientifiques et le soutien financier. Tous les auteurs ont lu et approuvé la version finale du manuscrit.

6.2 Résumé

La pollution par les terres rares représente un défi majeur pour la santé et l'environnement, nécessitant le développement de solutions durables et efficaces. Cet article présente la synthèse d'un nouvel adsorbant composite magnétique biosourcé, élaboré à partir de déchets marins et forestiers. Le matériau est constitué de cellulose, de fibres de cellulose phosphorylées, de nanofibres de chitosane électrofilées et de nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 , visant l'adsorption sélective et la récupération des ions Ce(III) en solution aqueuse.

La structure et la morphologie du composite ont été caractérisées de manière exhaustive par FTIR, DRX, TGA, microscopie optique et laser, MEB, EDX et analyse du potentiel zêta. L'introduction de nanoparticules de Fe_3O_4 a permis d'augmenter la densité et l'accessibilité des sites actifs, grâce à des interactions avec les groupes fonctionnels de la matrice, tout en conférant au composite des propriétés magnétiques facilitant sa récupération. Les essais d'adsorption en batch ont montré une capacité élevée de 77,30

mg/g à pH 6,5 en 120 minutes. L'étude cinétique a révélé un comportement conforme au modèle pseudo-premier ordre, dominé par des interactions électrostatiques, la chélation avec les groupes amino du chitosane et la complexation avec les nanoparticules de Fe_3O_4 .

Le composite a également démontré une excellente stabilité thermique et structurelle et une réutilisation simple grâce à sa récupération magnétique. Chacun de ses composants contribue de manière complémentaire: la cellulose apporte un support mécanique, la phosphorylation modifie la charge de surface et améliore l'interaction avec les ions métalliques, le chitosane offre des groupes chélateurs, et les nanoparticules magnétiques permettent une séparation magnétique efficace. Comparé à d'autres adsorbants magnétiques rapportés dans la littérature, ce composite présente des performances supérieures en termes de capacité et de cinétique d'adsorption du Ce(III).

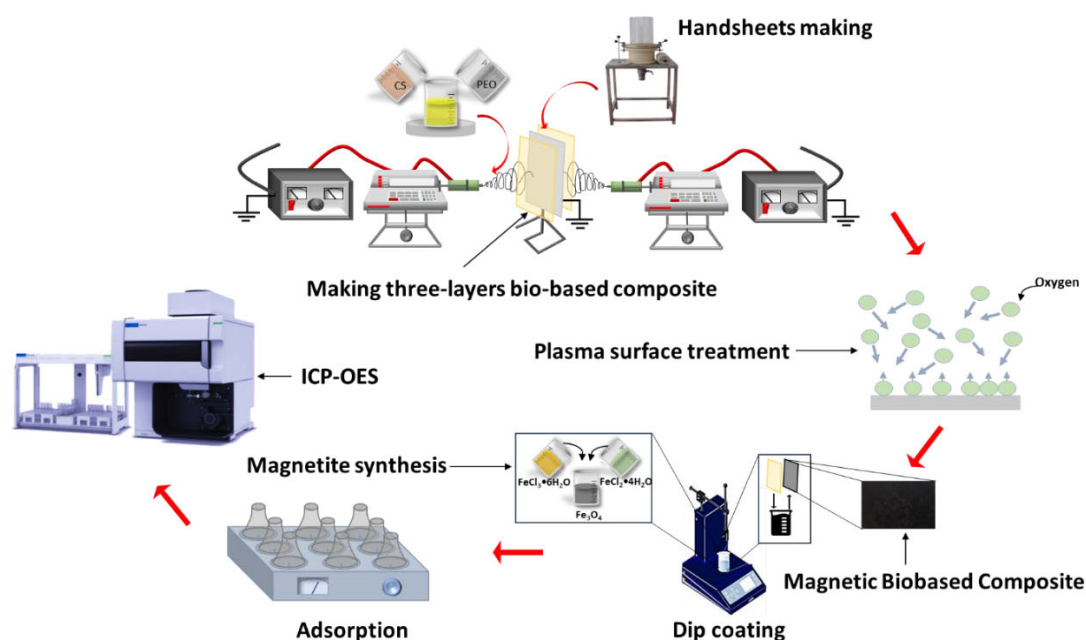
Ces résultats mettent en évidence le potentiel de ce composite magnétique biosourcé pour la récupération durable des éléments de terres rares stratégiques, en accord avec les principes de l'économie circulaire et de valorisation des ressources secondaires. Les perspectives incluent l'étude de la régénération, la sélectivité dans les systèmes multicomposants, l'analyse thermodynamique et l'application pratique à l'échelle industrielle.

6.3 Abstract

Rare-earth pollution poses health and environmental challenges requiring sustainable solutions. A novel magnetic composite adsorbent was synthesized using marine and forest waste materials, including cellulose, phosphorylated cellulose fibers, chitosan nanofibers, and Fe_3O_4 magnetic nanoparticles, for the effective adsorption of Ce(III) ions from aqueous solutions. The structure and morphology of the composite were characterized using FTIR, XRD, TGA, optical and laser microscopy, SEM, EDX, and zeta potential analysis. The introduction of Fe_3O_4 nanoparticles in the material composition enhanced Ce(III) adsorption due to their additional active sites and synergistic interactions with the functional groups of the matrix, while also imparting magnetic properties to the composite. Batch adsorption experiments demonstrated a high adsorption capacity of 77.30 mg/g at pH 6.5 within 120 minutes. Kinetic analysis revealed that the process

followed a pseudo-first-order model, driven by electrostatic interactions, chelation with the amino groups of chitosan, and complexation with Fe_3O_4 nanoparticles. The composite exhibited excellent thermal and structural stability, as well as ease of magnetic recovery, confirming its potential as an effective and sustainable material for the recovery of rare earth elements. The adsorption capacity of the composite outperformed other magnetic adsorbents reported in the literature, highlighting its superior performance in terms of Ce(III) adsorption capacity and kinetics.

Graphical abstract



Keywords: *Adsorption, Cerium, Magnetic nanoparticles, Electrospun nanofibers, Chitosan, Phosphorylated cellulose*

6.4 Introduction

Modern technologies rely heavily on rare-earth elements, which are vital in various strategic sectors [309, 310]. By 2025, the demand for rare earth oxides will reach 65,039 tons worldwide, mainly for catalysts, glass, and magnets, underscoring their crucial role in strategic technologies [32]. However, extracting these resources requires intensive mining practices, which are often associated with substantial pollution, ecosystem damage, and serious social issues, including worker exploitation and geopolitical tensions

related to their supply [311, 312]. Given these challenges, prioritizing sustainable solutions becomes essential [313, 314]. Recycling e-waste is a promising option, providing a valuable secondary source of rare-earth elements, such as cerium (Ce) [69, 315]. This strategy not only decreases reliance on primary resources but also reduces environmental impacts from mining and promotes a more ethical circular economy [316]. Cerium has recently attracted significant attention as a strategic rare-earth element, owing to its key role in advanced catalytic systems, polishing technologies, fuel cells and environmental remediation materials [270]. The growing demand for Ce-based applications, combined with concerns about supply variability, has emphasized the urgency of developing efficient and sustainable recovery approaches from secondary resources such as electronic waste [301].

Traditional techniques for extracting and recovering rare-earth elements include solid-phase extraction, precipitation, biosorption, flocculation, ion exchange, membrane filtration, and adsorption [312, 317]. However, they all face several constraints, such as low recovery rates, high costs, and waste management challenges. These limitations underline the importance of developing more efficient and environmentally friendly solutions [318]. The adsorption of rare earth elements with typical activated carbon materials has been widely studied, but it has revealed several technical constraints, making them less attractive for this application [319]. Adsorption, using bio-based materials such as cellulose and chitosan, is emerging as a promising solution [200, 320, 321]. These biopolymers, with their numerous reactive functional groups, have a remarkable ability to adsorb metals. In this context, our research group has recently developed a three-dimensional composite material that combines cellulose, phosphorylated cellulose, and chitosan nanofibers [293]. This material has demonstrated its ability to adsorb cerium up to 63 mg/g, showing its potential for rare earth extraction. However, to improve its performance, several developments are necessary, particularly in increasing adsorption capacity, enhancing regeneration efficiency, and ensuring flexibility in real-world application conditions. Therefore, it is proposed to investigate new methods of functionalization and physicochemical modifications that could further improve its efficiency and support its integration into large-scale industrial processes.

Magnetic iron oxide (Fe_3O_4) is a key material in the recovery of heavy metals, including cerium [322]. Its large specific surface area, magnetic properties, and ability to form composites with biopolymers such as cellulose and chitosan make it particularly effective for enhancing adsorption properties of materials for heavy metals in aqueous media [323, 324]. The use of an external magnetic field further facilitates the separation and recovery of adsorbed ions, simplifying purification and recycling processes. These advantages explain why Fe_3O_4 -based composites are increasingly considered promising candidates for rare earth and other critical metal recovery applications [325, 326]. Thus, an innovative strategy for enhancing the adsorption properties of biomaterials is the incorporation of magnetic nanoparticles (Fe_3O_4). In this context, plasma treatment was employed as a complementary technique to activate the surface of biopolymers such as chitosan and facilitate nanoparticle deposition [327-329]. By generating reactive functional groups and active sites, plasma promotes nanoparticle adhesion [330, 331]. This modification also enhances the material's adsorption capacity, stability and effectiveness in applications such as metal recovery and pollution control [332, 333]. This green method, which uses no chemical solvents, offers a more effective and sustainable alternative to other surface modification techniques.

Given the need for research into magnetized hybrid composites, we aim to develop a bio-based magnetic composite adsorbent composed of cellulose, phosphorylated cellulose, chitosan nanofibers and Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for cerium adsorption from aqueous solutions. The phosphorylated cellulose-cellulose core, with a structure consolidated by phosphate groups, provides significant mechanical strength and improved adsorption capacity [293]. At the same time, the chitosan nanofibers increase the specific surface area of the composite material [76]. In addition, the deposition of Fe_3O_4 nanoparticles controlled by dip-coating offers the possibility of using magnetic characteristics to effectively capture the material containing adsorbed cerium ions, simplifying their extraction and recycling. Plasma treatment applied to this composite can further improve surface reactivity, potentially enhancing adsorption efficiency. This combined approach offers a sustainable and effective solution for cerium recovery from secondary sources. Thus, the composite developed herein could play a key role in optimizing rare earth recycling processes and contribute to the transition towards a circular economy.

6.5 Experimental

6.5.1 Materials

Nonwoven nanofibrous materials were fabricated using two polymers: chitosan (CS) with a 75-85% deacetylation degree and polyethylene oxide (PEO) with an average molecular weight of 900,000 g/mol, which was used as a co-agent for electrospinning. The chitosan powder was dissolved in concentrated acetic acid (99.7%). Cerium(III) nitrate hexahydrate, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was used as a model element for Ce^{3+} ion adsorption experiments. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, 97 %, Sigma-Aldrich) were employed as the ferric and ferrous precursors required for the coprecipitation synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles. Phosphorus pentoxide (Sigma Aldrich) was used for phosphorylation of cellulose fibers. All chemicals and reagents were used according to the suppliers' instructions. Solutions were prepared using deionized water. Bleached hardwood kraft pulp (BHKP), labeled KP, was supplied by Kruger Inc. (Trois-Rivières, Canada) and was used to prepare phosphorylated pulp, labeled PKP.

6.5.2 Synthesis of the bio-based magnetic composite adsorbent

6.5.2.1 Preparation of the three-layer bio-based composite adsorbent

The bio-based composite adsorbent was prepared according to the procedure outlined in our previous publication [293]. Initially, untreated bleached hardwood kraft pulp fibers (KP) were phosphorylated, involving treatment with phosphate esters in molten urea using a procedure developed by Shi *et al.*, 2014 [215]. The phosphorylated fibers were subsequently washed with deionized water and hydrochloric acid (0.1 M) to ensure protonation of phosphate groups, yielding phosphorylated kraft pulp. Mixtures of untreated kraft pulp (KP) and phosphorylated kraft pulp (PKP) at a ratio of 60:40 were prepared. Then, handsheets with a basis weight of $60\text{g}/\text{m}^2$ were obtained using a handsheet former following the TAPPI T 205 sp-18 standard method. These handsheets serve as the central core in the three-layer bio-based composite. Separately, a chitosan-polyethylene oxide (CS-PEO) solution was prepared. First, two solutions were obtained by dissolving chitosan in concentrated acetic acid and polyethylene oxide (PEO) in water. A 2.5% (w/v)

chitosan solution was prepared in 90% (w/v) acetic acid, while a 1.5% (w/v) PEO solution was prepared in deionized water. These solutions were then mixed at a 4:3 volume ratio and stirred for 2 h. Next, the CS-PEO solution was electrospun onto both sides of a KP:PKP handsheet for 75 minutes. This process was done using a bench-top electrospinning device set at 13 kV voltage, with a feed rate of 0.1 mL/h and a needle-to-collector distance of 12 cm. The resulting composite material was finally dried overnight in a conditioning room at 23 °C and 50% of relative humidity (TAPPI Standard No. 402-sp-03). Prior to further treatments, the composite material was subjected to a thermal treatment at 70 °C to improve the stability in aqueous solutions of the nanofibers electrospun on both sides of the central core handsheet.

6.5.2.2 Plasma treatment

The plasma treatment of cellulose membranes was carried out using a Plasma Etch PE-50 Venus Plasma Etcher. The chamber was purged and maintained at a pressure of 0.372 Torr with the door closed and the vacuum pump activated. RF plasma was applied at a power of 80 W for 4 min, using air at 10 sccm as the reactive gas. This step enabled the activation of the cellulose surface by generating reactive oxygen. These newly formed functional groups increase surface polarity, roughness, and chemical reactivity, facilitating the subsequent adhesion of Fe₃O₄ nanoparticles and enhancing the adsorption efficiency of Ce³⁺ ions.

6.5.2.3 Magnetite synthesis

The synthesis of magnetite was carried out using a method developed by Taravati *et al.* [334]. This was accomplished by dissolving 1.0 g of FeCl₃•6H₂O and 0.5 g FeCl₂•4H₂O in 30 mL of distilled water, followed by stirring for 30 min. 25 mL of 25% ammonia solution was added dropwise at room temperature, resulting in the formation of black Fe₃O₄ nanoparticles. After stirring for 20 min, the nanoparticles were recovered by magnetic separation, washed several times with distilled water until reaching a neutral pH, and then dried in an oven at a temperature below 80 °C.

6.5.2.4 Dip coating with Fe₃O₄ nanoparticles

Immediately after plasma activation, the composite membranes were coated with Fe₃O₄ nanoparticles using a dip-coating technique (Ossila Dip Coater, L2006A1-UK). The plasma-treated membranes were immersed for 20 min in a 1 mg/mL Fe₃O₄ nanoparticles suspension at room temperature with 3 repetitions, allowing the nanoparticles to adhere to the activated surface. This immersion and withdrawal process was repeated three times, with short air drying intervals between cycles to enhance nanoparticle attachment. The final magnetic composites were then dried under ambient conditions for 24 h, resulting in membranes with uniform nanoparticle coverage and improved surface functionality for cerium adsorption.

6.5.3 Characterization of the bio-based magnetic composite adsorbent

6.5.3.1 Morphology

Various analytical methods were used to characterize the structure and morphology of the composites. The surface morphology and elemental composition of the materials were examined using scanning electron microscopy (SEM) with a Hitachi SU1510 microscope equipped with an Oxford energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) detector, allowing visualization of the surface topography and elemental analysis through EDX. Functional groups and chemical bonding were identified by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR) using a Nicolet iS10 spectrometer (Thermo Scientific, USA) with a Diamond/ZnSe crystal, collecting spectra in the 4000–500 cm⁻¹ range. The identity, phase composition, and crystallinity of the materials were analyzed by X-ray diffraction (XRD). For non-iron containing samples, XRD patterns were obtained in 60 minutes scans with a range of $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, using a Malvern Panalytical Empyrean 3 diffractometer instrument equipped with a PIXcel3D detector, Icore and Dcore optics set to automatic slits at 10 mm irradiated length, and a Cu K α radiation source ($\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$) in Bragg Brentano (θ - θ) geometry. For iron containing samples a different configuration was used, the XRD patterns being obtained in 40 minutes scans with a range of $4^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, using a GaliPIX3D detector, a fixed $1/8^\circ$ divergence slit and a Co K α radiation source ($\lambda \approx 1.79 \text{ \AA}$) in Bragg Brentano (θ - θ) geometry. Finally, the thermal stability of the composites

was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) using a Perkin-Elmer TGA 8000 under a nitrogen atmosphere, with a temperature ramp from 40 to 900 °C at 10 °C/min heating rate.

6.5.3.2 Strength properties of the KP:PKP handsheet

Using the TAPPI T 402 sp-03 standard procedure, KP:PKP handsheet samples (ratio 60:40) were first preconditioned for 24 h in an atmosphere-controlled chamber (23±1 °C, 50±1% RH). Following the TAPPI T 494-om-01 standard procedure, the tensile index was determined using a universal testing device, the Instron 4201, with a 500 N load cell at a crosshead speed of 10 mm/min. Additionally, the burst index was measured using the TAPPI T 403-om-02 standard. Using an Elmendorf tearing tester, the tear index was determined in accordance with TAPPI/ANSI T 414-om-21. Additionally, Tensile Energy Absorption (TEA) was tested using the TAPPI 494 om-13 standard. The Young's modulus (E) of the material was estimated using the classical relationship (equation 1) between stress and strain:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1)$$

where σ is the tensile stress (in Pa) and ε is the strain at break.

These measurements provide insight into the mechanical stability of the composite, ensuring that the modifications applied to enhance adsorption properties do not compromise the structural performance of the material.

6.5.3.3 Zeta potential

Zeta Zeta potential measurements of the magnetic composite suspensions were performed using a Malvern Zetasizer Nano ZS equipped with a capillary cell (DTS1070, Malvern Instruments) following the method described in [335]. The suspensions were diluted and subjected to a 15-minute sonication before analysis to guarantee uniform dispersion. Sodium chloride was then added to achieve a final concentration of 1 mM. After a 30-minute settling period, the pH of each sample was measured, and the supernatant was collected for zeta potential determination.

6.5.4 Adsorption experiments

Batch adsorption experiments were conducted to assess the effectiveness of the bio-based magnetic composite adsorbent in removing Cerium(III) from aqueous solutions. A stock solution of Cerium(III) at 100 mg/L was prepared by dissolving 0.0312 g of hexahydrate cerium nitrate in deionized water, then adjusting the volume to 100 mL with deionized water. Then, using 50 mL of this solution at an initial concentration of 100 mg/L, adsorption tests were conducted. The experiments were carried out with 50 mg of adsorbent at room temperature (25 °C) and pH 6.5, continuous stirring at 150 rpm using an orbital shaker (ORBIT Environ Shaker, Lab-Line). Once equilibrium was reached, a 3 mL sample of the filtrate was collected to measure the residual concentration of cerium using inductively coupled plasma spectrometry (ICP-OES, model 5100, Agilent Technologies, USA). The adsorption capacity of the sorbent was calculated using equation 2.

$$q_t = \frac{C_0V_0 - \sum_1^{i-1} C_iV - C_i[V_0 - (i-1)V]}{m} \quad (2)$$

where:

q_t : Amount of Cerium ion adsorbed at time t (mg/g);

C_0 : Initial Cerium ion concentration (mg/L);

C_i : Cerium ion concentration at time t (mg/L);

V_0 : Initial volume of solution (L);

V : Volume of the solution sample at time t (L);

m : Mass of the sorbent (g)

6.5.5 Adsorption kinetics

The adsorption kinetics of Ce^{3+} ions onto the magnetic biobased composite material were investigated using batch experiments. In each test, 50 mg of the adsorbent was dispersed in 50 mL of a cerium solution with an initial concentration (C_0) of $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Experiments were performed at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ under continuous agitation at 150 rpm, while the solution pH was maintained at 6.5. The contact time was varied from 0 to 180 min, and aliquots were withdrawn at predetermined intervals (0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, and 180 min). Residual cerium concentrations were quantified by inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy (ICP-OES). The experimental kinetic data were analyzed using non-linear pseudo first order and pseudo second order kinetic models, corresponding to Equations (3) and (4), respectively.

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

where:

q_e : Amount of cerium ion adsorbed at equilibrium (mg/g);

q_t : Amount of cerium ion adsorbed (mg/g) at time t (min);

k_1 : Pseudo first order adsorption rate constant (min^{-1});

k_2 : Pseudo second order adsorption rate constant ($\text{g}/(\text{g min})$).

6.6 Results and discussion

6.6.1 Preparation and characterization of the bio-based magnetic composite adsorbent

6.6.1.1 Preparation of the composite

Figure 6-1 presents the procedure used to prepare the bio-based magnetic composite adsorbent. It consists of four steps as described above.

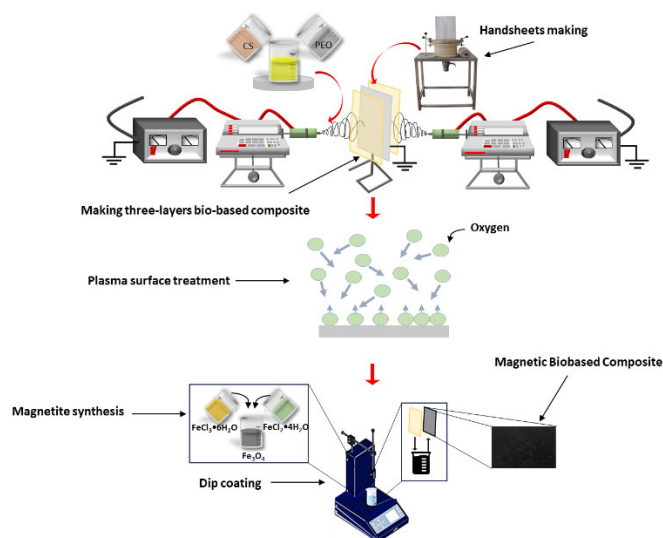


Figure 6-1 The experimental setup used to make the bio-based magnetic composite adsorbent.

6.6.2 Characterization

6.6.2.1 Scanning electron microscopy (SEM-EDX)

Figure 6-2 presents SEM micrographs, EDX elemental mapping, and optical laser images of representative magnetic biobased composite material samples. Figure 6-2a shows the laser–optical image of the composite before Fe_3O_4 deposition. The surface appears dark and homogeneous, with no detectable bright signals, confirming the absence of metallic nanoparticles. After deposition, many bright areas spread across the surface, indicating that Fe_3O_4 nanoparticles are well and densely dispersed (Figure 6-2b). The 3D topographic maps (Figures 6-2c and d) compare the composite before and after Fe_3O_4 deposition. The maximum surface height rises from $84.32 \mu\text{m}$ to $120.24 \mu\text{m}$, indicating a notable increase in roughness. This morphological change shows that Fe_3O_4 coating adds surface irregularities, which increase the specific surface area and create new active sites. These surface enrichment and rugosity increases are advantageous for adsorption; a rougher surface increases the specific surface area, increases the number of active adsorption sites, and facilitates interactions with metal ions [336].

Figure 6-2e shows a cross-section of the biobased composite. The distribution of spherical nanoparticles observed on the cellulose fibers suggests that Fe_3O_4 is present both within

the matrix and on the external surfaces. Figure 2f illustrates the surface of the chitosan nanofibers after functionalization, where a high density of nanoparticles can be observed on the surface. The resulting granular texture suggests morphological changes that may affect the available surface area. The associated EDX spectra (Figures 6-2g and h) provide information on the elemental composition of the analyzed regions. In the internal cut (Figure 6-2g), the detection of phosphorus indicates cellulose phosphorylation, while the presence of iron (4.6%) is consistent with the incorporation of Fe_3O_4 nanoparticles. At the surface of sample, rich in chitosan (Figure 6-2h), the composition shows 19.4% iron, highlighting the strong affinity chitosan nanofibers – magnetite nanoparticles and thus the capacity of chitosan to be an effective support for their integration in the magnetic composite.

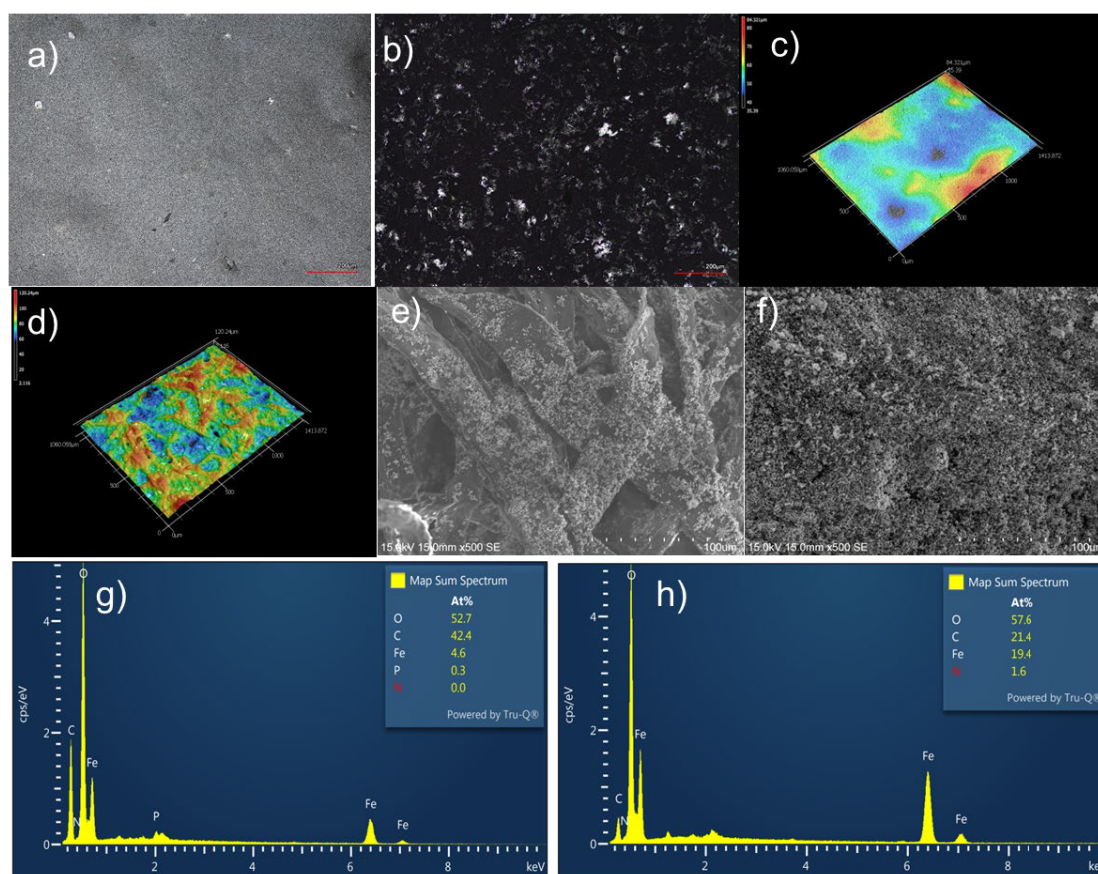


Figure 6-2 (a-b) Optical laser images before and after Fe_3O_4 deposition; (c-d) 3D topography maps before and after Fe_3O_4 deposition; (e-f) SEM images of the cross-section and surface with Fe_3O_4 ; (g-h) EDX spectra of the cross-section and surface with Fe_3O_4 .

Overall, these characterizations show that Fe_3O_4 deposition modifies the composite's morphology and likely increases its surface roughness. The nanoparticles appear well distributed across the matrix and the nanofiber surface. These structural modifications should create favorable physicochemical conditions for metal ion adsorption, as further confirmed in this work for Ce(III).

6.6.2.2 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR spectroscopy was used to identify the functional groups and monitor the structural changes in the composite material throughout the step-by-step addition of phosphorylated cellulose, chitosan nanofibers, and finally magnetic Fe_3O_4 nanoparticles. Figure 6-3 shows the representative spectra of the Fe_3O_4 nanoparticles, the central core (KP/PKP), the three-layer composite (KP/PKP/Chitosan) before the deposition of the magnetic nanoparticles, and the final magnetic composite (KP/PKP-Cchitosan@ Fe_3O_4).

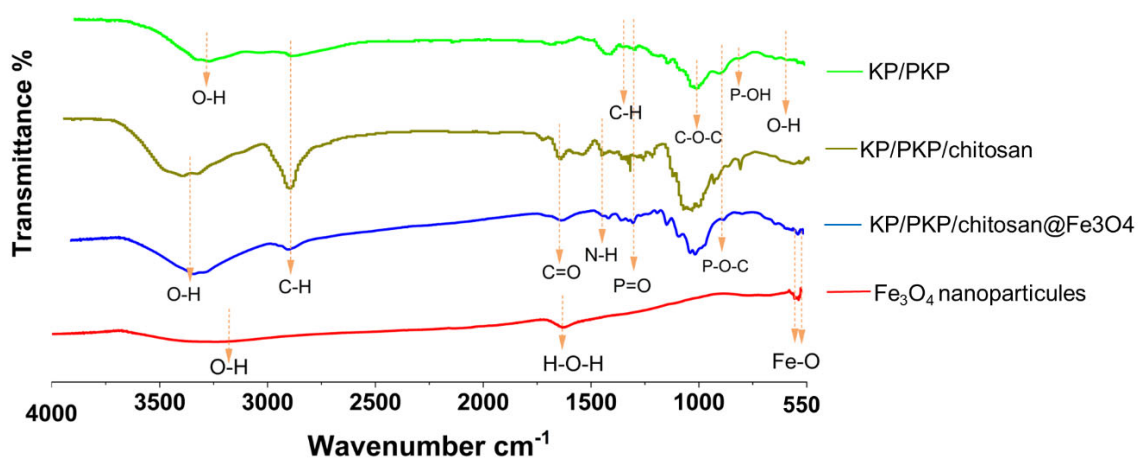


Figure 6-3 FTIR spectra of: Fe_3O_4 nanoparticles (red line); the central core (KP/PKP) (green line); the three-layer bio-based composite (KP/PKP/chitosan) (olive line); and the bio-based magnetic composite (KP/PKP/chitosan@ Fe_3O_4) (blue line), and Fe_3O_4 nanoparticles.

The spectrum of magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) shows two absorption bands at 630 cm^{-1} and 590 cm^{-1} , assigned to Fe–O stretching vibrations, confirming the formation of the desired magnetic phase [337]. Additionally, the signal at 1620 cm^{-1} is attributed to water vapor adsorbed on magnetite surface (H–O–H bending mode). The broad band between 3200 and 3600 cm^{-1} , assigned to O–H vibrations and hydrogen bonding, confirms the

presence of humidity adsorbed on the surface. The characteristic bands of native cellulose appear in the KP/PKP spectrum: 3326 cm^{-1} (O–H stretching), 2897 cm^{-1} (C–H stretching), 1428 cm^{-1} (CH_2 bending of pyranose ring), 1370 cm^{-1} (C–H bending), and 1026 cm^{-1} C–O (stretching of alcohols and acetals [211, 338]. The appearance of additional bands at 1286 cm^{-1} (P=O and PO_4^{3-} vibrations), as well as at 986 cm^{-1} (P–O–C bond stretching) and 874 cm^{-1} (P–OH bond stretching) [211, 335, 338], confirms the partial functionalization of cellulose by phosphate groups while preserving the structural integrity of the polymer. Furthermore, in the KP/PKP/chitosan spectrum, the bands at 1653 cm^{-1} (amide I, C=O stretching), 1552 cm^{-1} NH_2 (deformation), 2878 cm^{-1} CH_2 (deformation), and the broad band around 3353 cm^{-1} (corresponding to vibrations involving N–H and O–H bond stretching), indicates the presence of added electrospun chitosan nanofibers [174]. These signatures confirm that chitosan is present on the outer surface of the composite. The spectrum of the final magnetic composite (KP/PKP/chitosan@ Fe_3O_4) shows all the characteristic bands of the three components: the Fe–O bands (630 and 590 cm^{-1}), the chitosan bands (1653 , 1552 , 2878 , 3353 cm^{-1}), and the phosphorylated cellulose bands (1286 , 986 , 874 cm^{-1}). Thus, a stable structural integration of the different components is achieved in the magnetic composite, which is essential for maintaining its adsorption capabilities and ease of handling in an aqueous environment. The preservation of the composite's functional architecture is also confirmed by lack of degradation and lack of significant band disparity. The results of spectroscopic analyses (FTIR) are in agreement with morphological observations (SEM/EDX/laser) confirming the functional and structural features of the developed material.

6.6.2.3 Powder X-ray Diffraction (PXRD) Analysis

X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out to examine the structural evolution of cellulose during phosphorylation, chitosan incorporation, and magnetite loading (Figure 6-4a,b). Figure 4a shows the XRD patterns of the Kraft paper (KP), the composite incorporating phosphorylated Kraft paper (KP/PKP 60:40), and the three-layer KP/PKP/Chitosan composite. The KP diffraction pattern exhibits the four peaks characteristic for semi-crystalline cellulose I at approximately 2θ (Cu $\text{K}\alpha$) = 14.8° , 16.5° , 22.7° , and 34.5° corresponding to the (1-10), (110), (200), and (004) crystalline planes

(plane labels are in accordance with the typical *c*-axis convention for polymer diffraction) [339, 340]. Characteristically, the peaks are very broad, not well resolved, and overlapping, which is mainly attributed to the presence of amorphous cellulose, confirming its semi-crystalline nature. The influence of crystallite size on peak broadening has also been considered in some studies [341]. The KP/PKP composite XRD pattern maintains the same characteristic peaks of the KP, indicating that the chemical modification did not alter the semi-crystalline structure of cellulose, as previously found [338]. Furthermore, in the KP/PKP/Chitosan composite, the diffraction profile still displays the four peaks, confirming preservation of the cellulose I semi-crystalline network even after chitosan incorporation. The minor broadening of the peaks, when passing from PK to PK/PKP and to PK/PKP/Chitosan, suggests a good structural compatibility between cellulose, phosphorylated cellulose, and chitosan, likely resulting from attractive interactions (e.g., hydrogen bonding, electrostatic interactions) among their functional groups. The XRD pattern of the PK/PKP/Chitosan@Fe₃O₄ composite (Figure 4b) exhibits characteristic diffraction peaks located at 2θ (Co K α) = 17°, 19°, 25°, 35°, 41°, 51°, 63°, 67°, and 75°. The broad signal observed in the range 14–22° is associated with the amorphous/semi-crystalline nature of the polysaccharide matrix, mainly attributed to the overlapping contributions of cellulose (KP), phosphorylated cellulose (PKP) and chitosan. The distinct, sharp, and well resolved peaks appearing at 2θ (Co K α) = 35°, 41°, 51°, 63°, 67°, and 75° confirm the successful incorporation of Fe₃O₄ nanoparticles within the polymeric network. These reflections correspond to the (220), (311), (400), (422), (511), (440) planes of the spinel structure of magnetite [342-344], demonstrating the crystalline stability of Fe₃O₄ after integration into the bio-based matrix. The coexistence of both amorphous and crystalline domains indicates a well-dispersed hybrid configuration, where Fe₃O₄ nanoparticles are embedded within the flexible polysaccharide framework without alteration of their crystalline integrity, as also reported in other studies [338, 345]. Overall, the XRD analysis demonstrates that phosphorylation and chitosan addition preserve the original cellulose semi-crystalline phase, and that Fe₃O₄ nanoparticles are effectively embedded into the composite without compromising its structural integrity. This structural coherence of the composite confirms the successful

formation of a stable hybrid network integrating the semi-crystalline domains of cellulose, the functional versatility of chitosan, and the magnetic contribution of Fe_3O_4 .

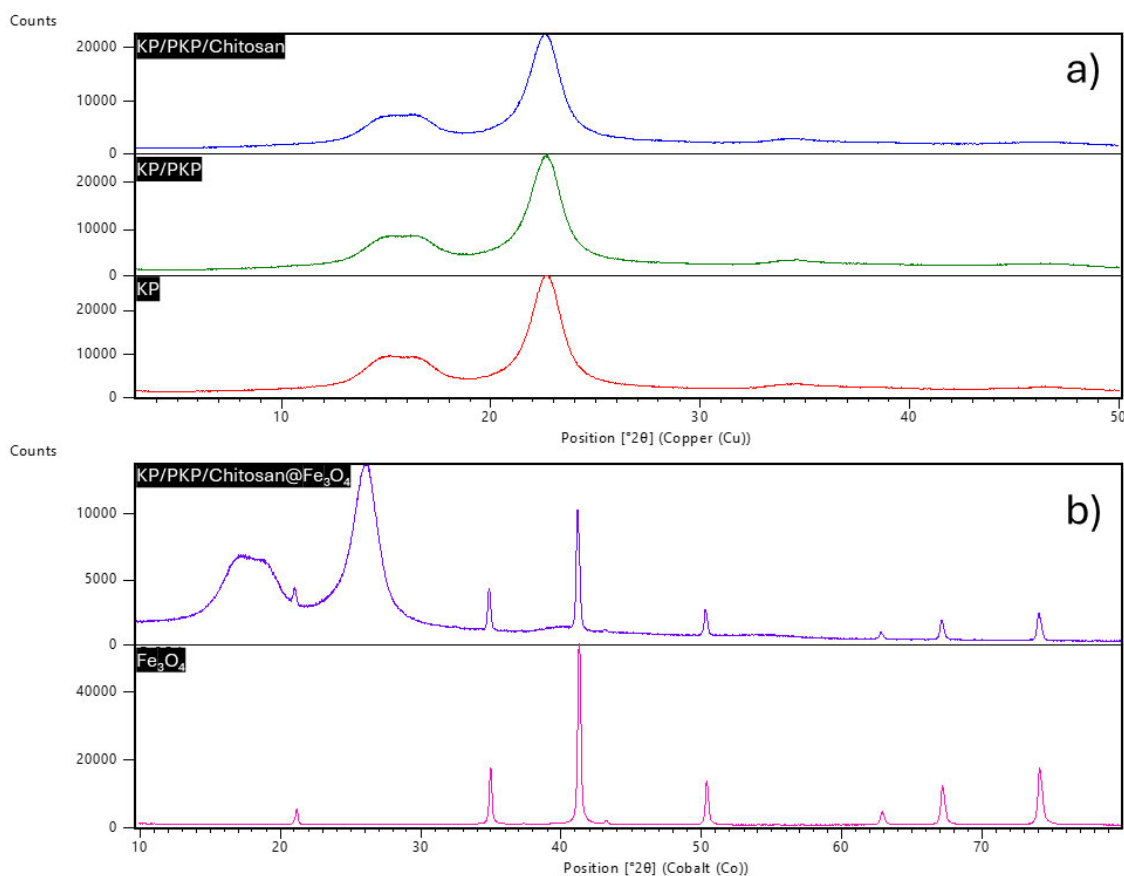


Figure 6-4 PXRD patterns of: a) non-magnetic samples (KP, KP/PKP, and KP/PKP/cChitosan composites) and b) magnetic samples (pure Fe_3O_4 and KP/PKP/cChitosan@ Fe_3O_4 composite).

6.6.3 Thermal stability (TGA)

Thermogravimetric analyses (TGA) (Figure 6-5) were performed to evaluate the thermal stability of the three composites developed for cerium adsorption: KP/PKP, KP/PKP/Chitosan, and the magnetic composite (KP/PKP/Chitosan@ Fe_3O_4). By analyzing all three materials, we gain a better understanding of how modifications such as phosphorylation, the addition of chitosan, and the incorporation of Fe_3O_4 nanoparticles affect thermal behavior. This information is crucial for processing and operational stability.

The KP/PKP sample, without chitosan or Fe_3O_4 , exhibits a relatively high degradation onset and rapid mass loss between 300 and 400 °C, reflecting a stable organic structure with minimal inorganic contribution. The integration of chitosan into the composite material (KP/PKP/Chitosan) alters the degradation profile, exhibiting two distinct peaks at approximately 280 °C and 340 °C, which correspond to the sequential degradation of chitosan and cellulosic chains. The presence of functional amine and phosphate groups is associated with an increased residue at high temperatures (21.5%). The magnetic composite (KP/PKP/Chitosan@ Fe_3O_4) shows an earlier onset of degradation (210 °C), likely due to the catalytic effect of Fe_3O_4 , while its final residue is higher (28.3%), consistent with the inorganic content introduced by the nanoparticles. These results suggest that the functionalized composites, particularly the magnetic composite, maintain satisfactory thermal stability, which is essential for ensuring material integrity during processing and adsorption applications.

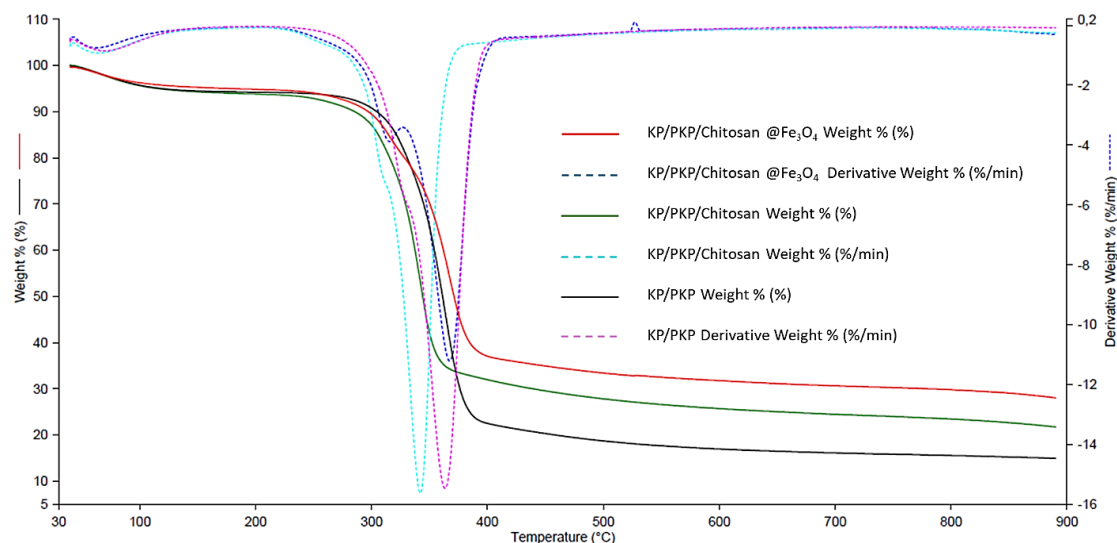


Figure 6-5 Thermogravimetric analysis (TGA) curves and their derivatives (DTG) DTG analyses of the studied materials.

6.6.4 Strength properties of the KP:PKP handsheet

The strength properties of the composite central core were investigated using handsheets with a KP:PKP ratio of 60:40, as described in Section 6.5.2.1. The results, summarized in Table 6-1, include key mechanical parameters such as tensile and burst performance, tear

resistance, tensile energy absorption (TEA), as well as stress, strain, and Young's modulus.

Table 6-1 Summary of the Strength properties of the composite central core part

Test	Tensile Index Nm/g	Burst Index kPa·m²/g	Tear Index mN·m²/g	(TEA) J/m²	Stress (σ) MPa	Strain (ε)	Young's Modulus (E) MPa
KP:PKP 60:40	2.41	1.57	11.59	13.12	5.87	0.015	382

In our previous study, we investigated the effect of KP:PKP ratios on the strength properties of a similar composite structure [293]. Based on these results, a 60:40 ratio was chosen because it provided an optimal balance between mechanical strength and functionalization. This ratio enabled the material to maintain its structural integrity within a pH range of 3.5 to 7.5, making it well-suited for cerium(III) adsorption in aqueous environments [9]. A Tensile Index of 2.41 N·m/g was obtained, which provides a baseline indication of its mechanical resistance. This behavior results from the dense fiber structure and improved inter-fiber bonding, especially between hydroxyl groups in KP and the phosphate groups added by PKP, which can form hydrogen bonds or ionic interactions. Results also show a Tensile Energy Absorption (TEA) of 13.12 J/m², indicating the core material's ability to absorb mechanical energy before failure. This value exceeds those obtained for other ratios (50:50, 40:60, 20:80) in our previous study, highlighting the improvement achieved with the current material [293]. This behaviour demonstrates a properly balanced internal structure capable of withstanding mechanical stress while maintaining enough flexibility to prevent brittle failure. The ability to absorb energy determines the long-term durability of this material for filtration applications. The material has a Tear Index of 11.59 mN·m²/g and a Burst Index of 1.57 kPa·m²/g. These values are higher than those obtained for other ratios [293], indicating that this ratio offers improved mechanical properties within the set of composites we tested. This aspect is particularly important for filtration membranes, where materials are subjected to uniform pressure over long periods. The values indicates that the composite can withstand internal pressure without compromising its structure. Additionally, measurements of stress and strain

during tensile testing resulted in a calculated Young's modulus of 382 MPa, indicating a moderate stiffness characteristic of flexible yet robust materials. This value confirms that the material maintains sufficient elasticity to deform under mechanical loading without permanent damage, while remaining stiff enough to resist external forces, a valuable balance in dynamic aqueous environments. The measured tensile, burst, tear, and energy absorption properties indicate that the composite is robust and flexible. These measurements are important because, while the main goal of this study is cerium(III) ion adsorption, verifying the mechanical integrity ensures the composite can withstand handling and agitation without affecting adsorption performance.

6.6.5 Adsorption performance of the bio-based magnetic composite adsorbent

6.6.5.1 Effect of contact time and pH

Figure 6-6a shows the effect of contact time on the adsorption of cerium(III) ions by the magnetic composite (KP/PKP/Chitosan@Fe₃O₄). The findings demonstrate a steady increase in the adsorption capacity of the material for Ce(III) ions over time. The adsorption efficiency is high from the very start, likely due to the availability of active sites on the adsorbent surface. However, the rate of adsorption gradually decreases as these sites become saturated. The adsorption equilibrium is reached after 120 minutes, with a maximum sorption capacity of 77.30 mg/g. A contact time of 120 minutes is therefore sufficient to reach Ce(III) ion saturation by the adsorbent.

Figure 6-6b shows how pH influences the magnetic adsorbent's ability to adsorb Ce(III). At pH 4.5, the capacity remains relatively low (29.27 mg/g), which can be attributed to a few factors that hinder adsorption. Essentially, at this pH close to the composite's isoelectric point (pIEP = 4.10, see Figure 6-6d), the surface has an overall charge close to neutral, only slightly negative, which doesn't favor very much the attractive electrostatic interactions with the Ce³⁺ ions [27]. Furthermore, a high concentration of protons (H⁺) in solution competes with Ce³⁺ for occupied sites, which greatly reduces adsorption efficiency [28]. The adsorption capacity gradually rises with increasing pH, reaching 39.86 mg/g at pH 5.5 and 77.30 mg/g at pH 6.5. This increase in performance is due to

the greater deprotonation of the material's functional groups, which enhances the negative charge density on the surface. The optimal conditions for adsorption occur at pH 6.5. Phosphate groups, at this pH, mainly exist in mono- and di-anionic forms and can ensure electrostatic interactions with metal ions [29]. The hydroxyl groups on the surface of the iron oxide nanoparticles are partially deprotonated and converted to oxides, adding additional reactive sites with an isoelectric point of 6.38. At the same pH, some of the primary amine groups (-NH₂) derived from chitosan become non-protonated and can therefore contribute to the retention of Ce³⁺ through chelation, which implies their electronic doublet [76]. Additionally, a pH of 6.5 indicates favorable conditions for Ce(III) chemistry, as the speciation diagram shows that Ce³⁺ remains the dominant form up to pH = 7.2 [295]. Beyond this point, hydrolyzed or precipitated species like Ce(OH)₃(s) may form, complicating adsorption measurement and control. Thus, the maximum adsorption capacity obtained at pH 6.5 may be attributed to the convergence of several factors: the strongly anionic surface, the variety of functional sites, the creation of multiple favorable attractive interactions with the Ce(III) ions, the stable cerium form under these conditions. This behavior highlights the synergy between the composite's organic components (cellulose, phosphorylated cellulose, and chitosan) and inorganic Fe₃O₄ constituents, illustrating the importance of its design for effectively capturing rare earths in aqueous solutions.

Figure 6-6c illustrates the adsorption capacity of Ce(III) for each of the three types of materials that we developed (contact time of 120 minutes and a pH of 6.8). The KP/PKP and the three-layer composite (KP/PKP/Chitosan) were prepared following the protocols detailed in [293]. The material made entirely of untreated Kraft and phosphorylated Kraft pulps (KP:PKP) at a ratio of 60:40 has the lowest adsorption capacity, of about 49.47 mg/g. This capability can be significantly increased by integrating chitosan nanofibers into a three-dimensional design. Adding chitosan's amine and hydroxyl groups, which are essential for binding Ce(III) ions, enables the three-layer composite to achieve an adsorption capacity of 64.26 mg/g. Additionally, the material's porous structure facilitates ion transport to active sites, enhancing the adsorption kinetics. Furthermore, the magnetic composite (KP/PKP/Chitosan@Fe₃O₄) has the best adsorption capacity among the three materials of 77.31 mg/g. Adding Fe₃O₄ nanoparticles increases the specific surface area

and provides additional interactions with metal ions, such as electrostatic interactions and coordination bonds. This synergy between the chemical properties (introduced by the presence of phosphate, amine, hydroxyl groups) and the material's structural and magnetic properties leads to a more efficient adsorption. These results emphasize the importance of developing highly structured and multifunctional materials for enhancing adsorption capabilities. The combination of phosphorylation of Kraft fibers with chitosan and magnetic nanoparticles significantly improves the adsorption of Ce(III) ions in aqueous solution.

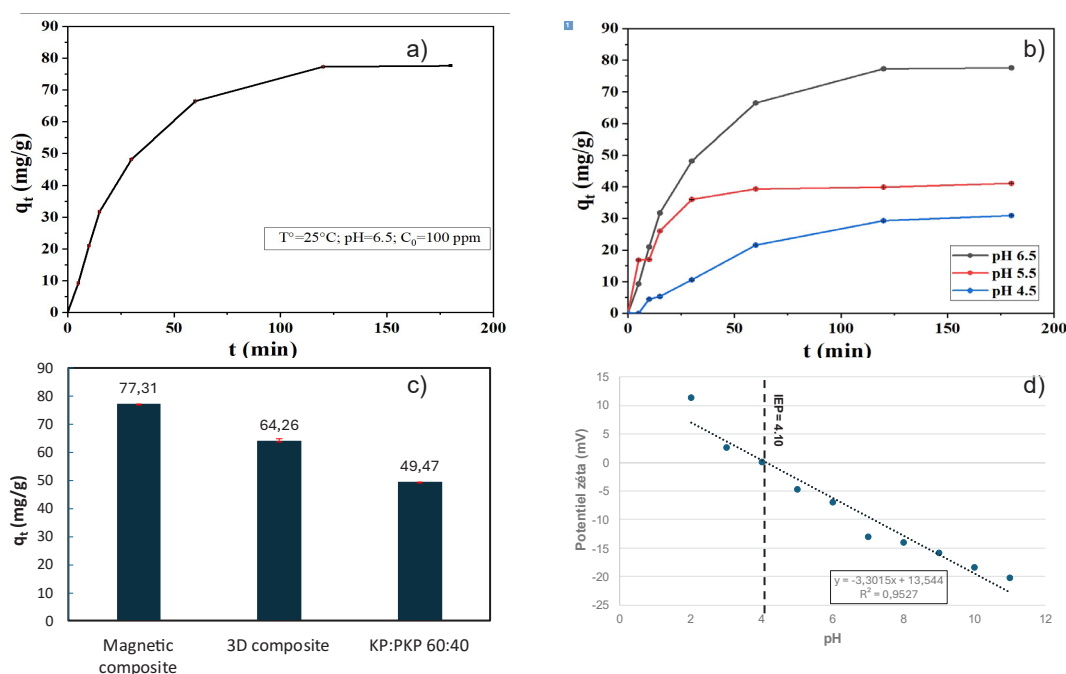


Figure 6-6 Adsorption capacity of the magnetic composite (KP/PPK/Chitosan@Fe₃O₄) for Ce(III) ions: a) effect of contact time, b) effect of pH, c) comparison with the adsorption capacities of the other composites (KP/PPK and KP/PPK/Chitosan); d) Effect of pH on the zeta-potential of the magnetic composite (KP/PPK/Chitosan@Fe₃O₄) and determination of the point of zero charge (PZC), the material's isoelectric point (IEP).

6.6.5.2 Adsorption kinetics

To assess the performance of the bio-based magnetic composite adsorbent, batch mode adsorption tests were conducted at 25°C, pH 6.5, and an initial concentration of 100 mg/L. Figure 6-7 shows that the adsorption capacity increases rapidly over the first few minutes,

indicating a strong affinity between the ions Ce(III) and the material's active sites. After around 120 minutes, equilibrium is reached, which is the ideal contact time for the effective removal of cerium in aqueous solution.

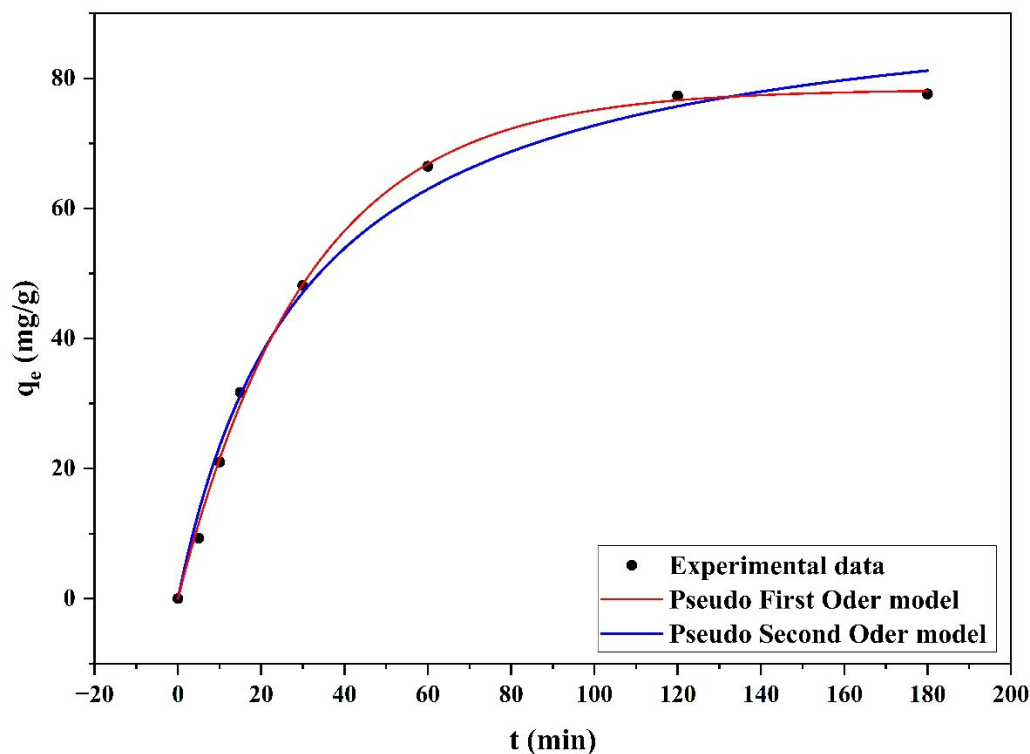


Figure 6-7 Fitting of experimental data to the adsorption kinetics pseudo-first and pseudo-second order models. Tests were conducted at 25 °C and pH 6.5 using magnetic composite samples.

The experimental data were fitted using two widely applied kinetic models through non-linear regression: the pseudo-first-order model and the pseudo-second-order model. The fitting parameters are summarized in Table 6-2. The pseudo-first-order model provided the best fit, with a determination coefficient of $R^2 = 0.999$ compared to the pseudo-second-order model $R^2 = 0.992$. These results indicate that the adsorption process follows pseudo-first-order kinetics. This behavior suggests that the adsorption mechanism is dominated by fast physisorption, potentially driven by electrostatic interactions and surface diffusion. However, the closeness of the correlation coefficients indicates that other mechanisms may also contribute, and the conclusions should be drawn cautiously. These processes are facilitated by the porous network of the chitosan nanofibers and the functionalization

introduced by phosphate groups and Fe₃O₄ nanoparticles. Phosphate and amino groups enhance cation affinity, while Fe₃O₄ contributes to both the adsorption capacity and the ease of magnetic recovery.

Table 6-2 Summary of kinetic model parameters for cerium ion adsorption onto the bio-based magnetic composite

q_{exp} (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	R²	k₁ (min⁻¹)	q_{eq} (mg/g)	R²	k₂ (g/g min)	q_{eq} (mg/g)
77.30	0.999	0.0320	78.30	0.992	0.0186	1.76

6.6.5.3 Possible mechanisms of Ce³⁺ adsorption by the bio-based magnetic composite adsorbent

Understanding the mechanisms of Ce³⁺ adsorption is essential for interpreting the performance of the magnetic composite. Adsorption occurs through a combination of electrostatic forces, ionic complexation, and chelation interactions enabled by the diverse functional groups present on the material's surface.

Magnetic nanoparticles (Fe₃O₄) in aqueous media undergo adsorption through their surface metal hydroxyl groups. The progressive deprotonation of these groups with increasing pH over the IEP of the material facilitates the formation of ionic interactions with trivalent cations [346]. Under similar conditions, Giraldo *et al.*, demonstrated an effective adsorption of heavy metals using magnetite nanoparticles, highlighting the adsorbent capacity of these surface groups [347]. The surface of magnetic nanoparticles also contains iron cations, which could promote electron transfer and cause redox changes [347, 348]. The phosphate groups, introduced by phosphorylating untreated Kraft pulp fibers, are highly reactive sites that can bind ions through multidentate complexation and ion exchange [335, 338, 349]. Additionally, the carboxyl functions located on cellulose and the hydroxyl groups of cellulose and chitosan (also progressively deprotonated with increasing pH over the IEP of the material) contribute to binding trivalent lanthanide cations through coordination bonds and electrostatic interactions [216, 350]. Rashid *et al.*

reported a significant adsorption of cerium on chitosan at pH 6.5, indicating the presence of coordination interactions between the amine groups ($-\text{NH}_2$) and the cations Ce^{3+} [351].

This mechanism interpretation is supported by the kinetic results obtained. The maximum adsorption capacity of 77.30 mg/g was reached at pH 6.5, with an equilibrium time of 120 minutes, as determined by adjusting the experimental data to the pseudo-first-order model. This result suggests a process driven by rapid physical interactions that align with initial adsorption supported by the material's porosity, even distribution of negative charges, and the presence of active functional sites. Furthermore, Ce^{3+} remains the predominant form in solution at levels reaching a pH of about 7, according to the cerium speciation diagrams [295], excluding any precipitation in the form of $\text{Ce}(\text{OH})_3$ under experimental conditions. No signs of chemical reduction or transformation of cerium have been observed, suggesting that the process relies solely on reversible coordination and electrostatic adsorption of cerium(III) ions. These results demonstrate the effectiveness of the composite under study, whose design enables the complementary benefits of the properties of both organic and inorganic phases, providing a polyvalent and effective solution for the recovery of rare earths in aqueous solutions. Overall, the composite exhibits excellent performance for Ce(III) recovery, with high adsorption efficiency, fast uptake, and easy separation.

6.6.5.4 Comparative analysis of rare earths removal effectiveness with various magnetic materials

Table 6-3 compares the maximum adsorption capacities of different magnetic materials for removing rare earth ions.

The magnetic composite presented in this study stands out for its high adsorption capacity of 77 mg/g for Ce^{3+} at pH 6.5, 25 °C, and an equilibrium time of 120 minutes. This is the highest value for Ce^{3+} among the listed adsorbents. Comparatively, the other materials tested for the Ce^{3+} show lower performance. A magnetic geopolymer derived from rice husk exhibits a capacity of 25.38 mg/g over 150 minutes. Other adsorbents designed to target various ions of rare earth elements exist, such as silica-based composites, carbon nanotubes, or bentonite, demonstrating adsorption capacities ranging from 23 to 57 mg/g,

contingent upon the specific ion targeted. Interestingly, a functionalized graphene oxide demonstrates a capacity of 72.1 mg/g for Ho^{3+} .

Table 6-3 Adsorption capacity of various magnetic sorbent materials for rare earth ions.

Adsorbent Material	Maximum Adsorption Capacity (q_{\max} ; mg/g)	Experimental Conditions			Ref.
		pH	T °C	Equilibrium Time (min)	
Carboxymethyl Cellulose/Polyacrylamide/ Fe_3O_4	La^{3+} : 34.6	8.0	25	600	[149]
Synthetic polymer-based magnetic adsorbent	Dy^{3+} : 25.89 Tb^{3+} : 24.57 Nd^{3+} : 18.68	5.5	25	130	[112]
Functionalized magnetite nanoparticles ($\text{Cys}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs)	La^{3+} : 57.2 Gd^{3+} : 98 Nd^{3+} : 85.5 Y^{3+} : 73	7.0	25	30	[352]
2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites	La^{3+} : 55.9	5.5	25	30	[353]
Amino-functionalized magnetic graphene oxide with acid and base resistance	Ho^{3+} : 72.1	6.0	25	330	[153]
Magnetic geopolymer derived from rice husk	Ce^{3+} : 25.38 La^{3+} : 9.70 Nd^{3+} : 9.94 Pr^{3+} : 1.28 Sm^{3+} : 1.28	4.0	25	150	[154]
Functionalized magnetic multi-walled carbon nanotube bundles ($\text{MWCNT}@\text{Fe}_3\text{O}_4$)	La^{3+} : 23.23	5.0	25	720	[155]
Tempo-Oxidized Cellulose Nanocrystal/Magnetic Bentonite Composite	Gd^{3+} : 30	7.0	30	420	[156]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Granite}$	Dy^{3+} : 29.85	4.0	25	60	[157]
Chitosan-functionalized magnetite-pectin	La^{3+} : 8.17 Ce^{3+} : 9.72	5.0	25	30	[302]
Magnetic bio-based composite	Ce^{3+} : 77.30	6.5	25	120	This study

However, most of these materials either require longer equilibrium times or exhibit lower adsorption quantities compared to our findings. Overall, these results validate the superior performance of our composite, which combines high adsorption capacity and rapid kinetics, making it a particularly suitable candidate for treating contaminated water and recovering cerium and other rare earth elements.

6.7 Conclusion

In this study, a novel bio-based magnetic composite adsorbent was successfully synthesized utilizing renewable marine and forest residues for the efficient adsorption of Ce^{3+} ions in aqueous solution. The composite comprises cellulose, phosphorylated cellulose fibers, nanostructured chitosan, and magnetic nanoparticles Fe_3O_4 , integrated in an optimized design to enhance the density and accessibility of active sites. Comprehensive characterization (SEM, EDX, FTIR, PXRD, TGA, optical and laser microscopy, zeta potential) has confirmed the structural integrity, thermal stability, and homogeneity of the composite. The active sites, including phosphate groups, amine, and magnetic nanoparticles, have facilitated a high adsorption capacity of 77.30 mg/g for cerium at pH 6.5, with equilibrium achieved in 120 minutes. Kinetic analysis indicates that adsorption conforms to a pseudo-first-order model, suggesting a predominance of surface chemisorption mechanisms.

The composite material demonstrates efficiency in the recovery of rare earth elements, such as cerium, due to its remarkable stability, minimal iron leaching, and capability for magnetic separation. Unlike conventional adsorbents, each component contributes to the overall performance: cellulose provides structural support, phosphorylation modifies surface charge, chitosan introduces chelating groups, and magnetic nanoparticles allow magnetic separation. Overall, this study represents a significant advancement in the development of environmentally sustainable materials for the continuous recovery of strategic and critical metals, aligning with the principles of the circular economy and addressing the growing demand for resource purification and value enhancement. Future research will concentrate on aspects such as regeneration, selectivity in multicomponent systems, thermodynamic analysis, and practical application.

Author contributions: CRediT

Bendhiba Badredine Berfai: Conceptualization, Methodology, Investigation, Analysis, and Interpretation of Results, Writing Manuscript, Review, and Editing.

Mohammed Amin Bezzekhami: Analysis, and Interpretation of Results.

Rima Hamel: Analysis, and Interpretation of Results.

Mihaela Cibian: Review and editing, Guidance and advice, Supervision.

Bruno Chabot: Conceptualization, Review, Project approval, Guidance and advice, Supervision, and Financial support.

All authors have read and approved the final manuscript.

Declaration of Competing Interest

The authors have no financial or non-financial interests to disclose.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), grant no. RGPIN-2022-03510 and RGPIN-2020-6968, for financial support, and the University of Quebec at Trois-Rivières for providing space, materials, and equipment to complete this research. Dr. Daniel Chartrand (X-Ray Diffraction Laboratory, Université de Montréal) is acknowledged for the help with PXRD analyses.

Declaration of generative AI and AI-assisted technologies in the writing process

During the preparation of this work, the author(s) used [Grammarly, DeepL] in order to [improve the English language quality]. After using this tool/service, the author(s)

reviewed and edited the content as needed and take full responsibility for the content of the published article.

Chapitre 7 - Conclusions

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche consacrés aux défis majeurs liés à la gestion durable des métaux critiques et stratégiques (MCS), en particulier les terres rares, dont l'importance ne cesse de croître dans les domaines de la transition énergétique, de l'électronique et des technologies de pointe. Face à la demande progressive de ces ressources et aux impacts environnementaux considérables engendrés par leur extraction minière, le recours à des matériaux biosourcés issus de déchets agricoles ou industriels apparaît comme une voie d'avenir alliant efficacité technologique et durabilité environnementale.

Dans ce contexte, nous avons conçu et développé un matériau composite tridimensionnel novateur, à base de cellulose partiellement phosphorylée, renforcé par des couches nanofibreuses de chitosane obtenues par électrofilage et enrichi par l'incorporation de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer (Fe_3O_4) via un procédé de dip-coating. Ce matériau multifonctionnel a été pensé pour optimiser à la fois la densité des sites actifs d'adsorption, la résistance mécanique et la perméabilité, des paramètres essentiels pour envisager une application industrielle durable dans la récupération sélective des MCS issus des déchets électroniques ou dans le traitement des eaux usées. Les résultats expérimentaux obtenus tout au long de ce travail démontrent la pertinence et la complémentarité des stratégies mises en œuvre. La phosphorylation de la cellulose a permis d'introduire des groupes phosphates présentant une forte affinité chimique pour les ions métalliques des terres rares, augmentant ainsi la capacité d'adsorption du composite. Parallèlement, le chitosane électrofilé a permis la formation d'un réseau fibrillaire nanostructuré offrant une grande surface spécifique, favorisant la diffusion des ions métalliques et la disponibilité des sites fonctionnels, sans recours à des procédés chimiques agressifs. L'intégration des nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 a introduit une fonctionnalité de récupération magnétique efficace, permettant la régénération et la réutilisation du matériau, en parfaite cohérence avec les principes de l'économie circulaire et de la chimie verte.

Les résultats expérimentaux confirment la robustesse et l'efficacité du composite non magnétique développé dans le premier et le deuxième article. Ce matériau 3D a démontré une capacité d'adsorption du Ce(III) avoisinant 63 à 64 mg/g en 60 minutes à pH proche de 6,8, suivant une cinétique de pseudo-premier ordre et une isotherme de Langmuir. Il a maintenu son intégrité structurale en milieu aqueux et présenté une sélectivité remarquable envers Ce(III) et Nd(III) par rapport à Cu(II). De plus, il a conservé plus de 83 % de sa capacité initiale après quatre cycles adsorption/désorption, soulignant sa stabilité fonctionnelle et son potentiel pour des applications cycliques.

L'optimisation structurelle et fonctionnelle dans la troisième étude a permis d'intégrer des nanoparticules Fe_3O_4 , donnant naissance à un composite magnétique multifonctionnel. Cette version magnétique a atteint une capacité d'adsorption supérieure (77,30 mg/g à pH 6,5 en 120 minutes), tout en bénéficiant d'une récupération magnétique rapide, d'une bonne stabilité thermique et d'une synergie d'interactions (chitosane-cellulose- cellulose phosphorylée- Fe_3O_4). Ces performances dépassent celles de nombreux adsorbants magnétiques rapportés dans la littérature, positionnant ce matériau comme une contribution significative aux technologies émergentes de traitement et récupération des terres rares.

Les résultats permettent de vérifier les hypothèses formulées: le composite adsorbe efficacement le cérium(III) grâce aux sites actifs (phosphate, amine, Fe_3O_4), les nanoparticules magnétiques facilitent sa récupération, et le matériau conserve ses performances sur plusieurs cycles d'adsorption/désorption. Sur le plan appliqué, ces essais confirment le fort potentiel du composite pour des applications industrielles de récupération sélective des terres rares, en particulier du cérium. Les résultats démontrent que les objectifs de la thèse dont la conception d'un composite biosourcé, l'évaluation de ses propriétés d'adsorption, la modélisation cinétique et isothermique, l'étude de la réutilisation et la récupération ont été pleinement atteints.

Ces résultats constituent une base solide pour le développement ultérieur de modules à l'échelle pilote, et ouvrent la voie à une transposition vers des environnements industriels réels. Toutefois, certaines perspectives demeurent à explorer. Il sera nécessaire d'évaluer le comportement du matériau composite dans des milieux complexes contenant des

résidus industriels multicomposants, afin de mieux comprendre les phénomènes de compétition ionique. De plus, l'optimisation de la fonctionnalisation chimique du biocomposite pourrait permettre de cibler d'autres polluants émergents ou métaux stratégiques. Enfin, l'intégration du matériau dans des systèmes de filtration modulaires ou continus représente une étape clé vers une application industrielle concrète. Au-delà des résultats techniques, ce travail souligne l'importance d'une approche intégrée combinant la chimie, la science et génie des matériaux lignocellulosiques, l'ingénierie des procédés et enjeux environnementaux dans le cadre d'un développement durable. La valorisation de biomatériaux issus de ressources renouvelables, l'utilisation de procédés à faible impact environnemental et la création de matériaux régénérables et réutilisables traduisent un engagement fort envers l'économie circulaire et la gestion responsable des ressources naturelles.

En conclusion, cette recherche établit les bases d'une nouvelle génération de matériaux biosourcés multifonctionnels, capables de récupérer sélectivement les métaux critiques tout en conciliant performance, durabilité et respect de l'environnement. Elle ouvre également des perspectives pour un transfert technologique vers des applications industrielles, contribuant aux enjeux de la transition énergétique et de la souveraineté minérale durable.

Bibliographie

1. Baldé, C.P., V. Forti, V. Gray, R. Kuehr and P. Stegmann, *The global e-waste monitor*. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna, 2017: p. 1-109.
2. Québec, G.d., *Les Minéraux Critiques et Stratégiques : Plan québécois pour la valorisation des minéraux critiques et stratégiques 2020-2025*. 2020.
3. Shittu, O.S., I.D. Williams and P.J. Shaw, *Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges*. *Waste Management*, 2021. **120**: p. 549-563.
4. Forti, V., C.P. Baldé, R. Kuehr and G. Bel, *The Global E-waste Monitor 2020*. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam, 2020. **120**.
5. Coalition, E.-w. *A new circular vision for electronics: Time for a global reboot*. 2019. World Economic Forum.
6. Rao, M.D., K.K. Singh, C.A. Morrison and J.B. Love, *Challenges and opportunities in the recovery of gold from electronic waste*. *RSC Advances*, 2020. **10**(8): p. 4300-4309.
7. Wong, M.H., *E-Waste: a Concise Update on Global Movement, Impacts, Management, and Site Remediation*. 2023.
8. Zhao, W., J. Xu, W. Fei, Z. Liu, W. He and G. Li, *The reuse of electronic components from waste printed circuit boards: a critical review*. *Environmental Science: Advances*, 2023. **2**(2): p. 196-214.
9. Serpe, A., D. Purchase, L. Bisschop, D. Chatterjee, G. De Gioannis, H. Garelick, A. Kumar, W. Peijnenburg, V. Piro and M. Cera, *2002–2022: 20 years of e-waste regulation in the European Union and the worldwide trends in legislation and innovation technologies for a circular economy*. *RSC Sustainability*, 2025. **3**(3): p. 1039-1083.
10. Rezaei, M., G. Sanchez-Lecuona and O. Abdolazimi, *A Cross-Disciplinary Review of Rare Earth Elements: Deposit Types, Mineralogy, Machine Learning, Environmental Impact, and Recycling*. *Minerals*, 2025. **15**(7): p. 720.
11. Mihai, F.-C., *E-Waste in Transition: From Pollution to Resource*. 2016: BoD—Books on Demand.

12. Mohamed, D., A. Fayad, A.-M.O. Mohamed and M.T. Al Nahyan, *The Role of E-Waste in Sustainable Mineral Resource Management*. 2025.
13. Butu, A., S. Rodino and M. Butu, *Global research progress and trends on critical metals: A bibliometric analysis*. Sustainability, 2023. **15**(6): p. 4834.
14. Dalpé-Mainville, M., J.-F. Boulanger and L. Coudert, *Métaux critiques et stratégies rejetés au Québec et au Canada: une analyse des données de l'inventaire national des rejets de polluants (INRP)*. 2021.
15. Vats, M. and S. Singh, *Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs)*. Waste Management, 2015. **45**: p. 280-288.
16. Kemp, S., *Digital 2024: Global Overview Report*. Online. Datareportal. Dostupné z: <https://datareportal.com/reports/digital-2024-global-overview-report>. [cit. 2024-02-08], 2024.
17. Aslam, M.S., *Exploring the impact of mobile device use on mealtime distractions and its consequences for metabolic health: A narrative minireview*. World Journal of Clinical Cases, 2025. **13**(17): p. 99924.
18. Mohamed, D., A. Fayad, A.-M.O. Mohamed and M.T. Al Nahyan, *Transforming Waste into Wealth: The Role of E-Waste in Sustainable Mineral Resource Management*. 2025.
19. Torralba, J.M., D. Iriarte, D. Tournet and A. Meza, *Using multicomponent recycled electronic waste alloys to produce high entropy alloys*. Intermetallics, 2024. **164**: p. 108128.
20. Zhang, Z., A.K. Biswal, A. Nandi, K. Frost, J.A. Smith, B.H. Nguyen, S. Patel, A. Vashisth and V. Iyer, *Recyclable vitrimer-based printed circuit boards for sustainable electronics*. Nature Sustainability, 2024. **7**(5): p. 616-627.
21. Natural Resources, C., *Mineral Trade – Natural Resources Canada*. 2024.
22. Velázquez-Martínez, O., J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter and R. Serna-Guerrero, *A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective*. Batteries, 2019. **5**(4): p. 68.
23. van Gaalen, J.M. and J. Chris Slootweg, *From critical raw materials to circular raw materials*. ChemSusChem, 2025. **18**(2): p. e202401170.
24. Girtan, M., A. Wittenberg, M.L. Grilli, D.P. de Oliveira, C. Giosuè and M.L. Ruello, *The critical raw materials issue between scarcity, supply risk, and unique properties*. 2021, MDPI. p. 1826.
25. Damhus, T., R. Hartshorn and A. Hutton, *Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005*. Chemistry International, 2005.

26. Hu, Y., J. Florek, D. Larivière, F.G. Fontaine and F. Kleitz, *Recent advances in the separation of rare earth elements using mesoporous hybrid materials*. The Chemical Record, 2018. **18**(7-8): p. 1261-1276.
27. Lee, C.-H., C.-H. Liao, S.R. Popuri and C.-E. Hung, *Integrated process development for the recovery of Europium and Yttrium from waste fluorescent powder*. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2017. **19**(3): p. 1235-1243.
28. Fernandez, V., *Rare-earth elements market: A historical and financial perspective*. Resources Policy, 2017. **53**: p. 26-45.
29. Morillo Martín, D., L. Diaz Jalaff, M.A. García and M. Faccini, *Selective recovery of europium and yttrium ions with Cyanex 272-polyacrylonitrile nanofibers*. Nanomaterials, 2019. **9**(12): p. 1648.
30. Jowitt, S.M., T.T. Werner, Z. Weng and G.M. Mudd, *Recycling of the rare earth elements*. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2018. **13**: p. 1-7.
31. Opore, E.O., E. Struhs and A. Mirkouei, *A comparative state-of-technology review and future directions for rare earth element separation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021. **143**: p. 110917.
32. Zhao, T.-Y., W.-L. Li, S. Kelebek, Y. Choi, C.-Q. Wu, W.-J. Zhang, C.-Y. Wang, Z.-W. Zhao and F. Sadri, *A comprehensive review on rare earth elements: resources, technologies, applications, and prospects*. Rare Metals, 2025: p. 1-30.
33. Negrea, A., A. Gabor, C.M. Davidescu, M. Ciopec, P. Negrea, N. Duteanu and A. Barbulescu, *Rare earth elements removal from water using natural polymers*. Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 1-11.
34. Fisher, A. and D. Kara, *Determination of rare earth elements in natural water samples—A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies*. Analytica chimica acta, 2016. **935**: p. 1-29.
35. MacMillan, G.A., M.G. Clayden, J. Chételat, M.C. Richardson, D.E. Ponton, T. Perron and M. Amyot, *Environmental drivers of rare earth element bioaccumulation in freshwater zooplankton*. Environmental science & technology, 2018. **53**(3): p. 1650-1660.
36. Malhotra, N., H.-S. Hsu, S.-T. Liang, M.J.M. Roldan, J.-S. Lee, T.-R. Ger and C.-D. Hsiao, *An updated review of toxicity effect of the rare earth elements (REEs) on aquatic organisms*. Animals, 2020. **10**(9): p. 1663.
37. Gao, X., G. Han, J. Liu and S. Zhang, *Spatial distribution and sources of rare earth elements in urban river water: the indicators of anthropogenic inputs*. Water, 2023. **15**(4): p. 654.

38. Jiang, C., Y. Li, C. Li, L. Zheng and L. Zheng, *Distribution, source and behavior of rare earth elements in surface water and sediments in a subtropical freshwater lake influenced by human activities*. Environmental Pollution, 2022. **313**: p. 120153.
39. Binnemans, K., P. McGuinness and P.T. Jones, *Rare-earth recycling needs market intervention*. Nature Reviews Materials, 2021. **6**(6): p. 459-461.
40. Dev, R.K., S.N. Yadav, N. Magar, S. Ghimire, M. Koirala, R. Giri, A.K. Das, S.K. Shah, R.L. Gardas and A. Bhattarai, *Recovery of Rare Earth Elements (REEs) From Different Sources of E-Waste and Their Potential Applications: A Focused Review*. Geological Journal, 2025.
41. Bru, K., P. Christmann, J. Labbé and G. Lefebvre, *Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. Rapport public*. 2015, BRGM/RP-65330-FR.
42. Hower, J.C., E.J. Granite, D.B. Mayfield, A.S. Lewis and R.B. Finkelman, *Notes on contributions to the science of rare earth element enrichment in coal and coal combustion byproducts*. Minerals, 2016. **6**(2): p. 32.
43. Mossand, G., *Recherche de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranium et des terres rares*. 2017, Université Grenoble Alpes (ComUE).
44. Moss, R., E. Tzimas, P. Willis, J. Arendorf, P. Thompson, A. Chapman, N. Morley, E. Sims, R. Bryson and J. Peason, *Critical Metals in the Path towards the Decarbonisation of the EU Energy Sector*. Assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies. JRC Report EUR, 2013. **25994**.
45. Edelstein, N.M., *Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides*. Journal of alloys and compounds, 1995. **223**(2): p. 197-203.
46. Voncken, J., *Physical and chemical properties of the rare earths*, in *The Rare Earth Elements*. 2016, Springer. p. 53-72.
47. Pecharsky, V. and K. Gschneidner, *Rare-Earth Element*, *Encyclopaedia Britannica*. Encyclopaedia Britannica, Chicago, IL, accessed Mar, 2017.
48. Laslo, A.-I., *Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes*. 2013, Grenoble.
49. Eyring, L., K.A. Gschneidner and G.H. Lander, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Vol. 32. 2002: Elsevier.
50. Kilbourn, B.T., *Cerium and cerium compounds*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000: p. 1-23.
51. Koskenmaki, D.C. and K.A. Gschneidner Jr, *Cerium*. Handbook on the physics and chemistry of rare earths, 1978. **1**: p. 337-377.

52. Söderlind, P., A. Landa, C. Wu, D. Swift and B. Johansson, *First-principles theory for cerium predicts three distinct face-centered cubic phases*. Scientific Reports, 2025. **15**(1): p. 18848.
53. Huang, L. and H. Lu, *Electronic structure of cerium: a comprehensive first-principles study*. Physical Review B, 2019. **99**(4): p. 045122.
54. Kafader, J.O., J.E. Topolski and C.C. Jarrold, *Molecular and electronic structures of cerium and cerium suboxide clusters*. The Journal of Chemical Physics, 2016. **145**(15).
55. Meshram, P. and Abhilash, *Recovery and recycling of cerium from primary and secondary resources-a critical review*. Mineral processing and extractive metallurgy review, 2020. **41**(4): p. 279-310.
56. Montini, T., M. Melchionna, M. Monai and P. Fornasiero, *Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials*. Chemical reviews, 2016. **116**(10): p. 5987-6041.
57. Das, S., J.M. Dowding, K.E. Klump, J.F. McGinnis, W. Self and S. Seal, *Cerium oxide nanoparticles: applications and prospects in nanomedicine*. Nanomedicine, 2013. **8**(9): p. 1483-1508.
58. Mullins, D.R., *The surface chemistry of cerium oxide*. Surface Science Reports, 2015. **70**(1): p. 42-85.
59. Depraeter, L., S. Goutte and T. Porcher, *Geopolitical risk and the global supply of rare earth permanent magnets: Insights from China's export trends*. Energy Economics, 2025: p. 108496.
60. Guo, Z., Y. Li, S. Pan and J. Xu, *Fabrication of Fe₃O₄@ cyclodextrin magnetic composite for the high-efficient removal of Eu (III)*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **206**: p. 272-277.
61. Yan, Q., Z. Yang and Z. Chen, *Recent advances in microbial nanomaterials/nanoparticles synthesis and rare earth elements recovery from rare earth mine wastewater: A review*. Chemical Engineering Journal, 2025: p. 161647.
62. Darmawan, L., A. Manaf, E. Prasetyo, F. Nurjaman, A.S. Handoko, U. Herliana, D. Sustanti, R. Siburian and F. Bahfie, *Effectiveness Evaluation of Pyrometallurgy and Hydrometallurgy Methods in The Recycling Process of Neodymium-Iron-Boron Permanent Magnet and Rare Earth Metals Recovery: A Review: Circular economy of critical raw materials*. Johnson Matthey Technology Review, 2025. **69**(2).
63. Vielma Leal, C.A., A. Svobodova Sedlackova, J.M. Chimenos Ribera, A.I. Fernández Renna, C. Berlanga, R. Rodríguez Trias and C. Barreneche, *Valorisation of Red Mud: Disclosing the Potential of an Abundant Residue*. Sustainability, 2025, vol. 17, num. 5, 2025.

64. Feng, Y., H. Shi, L. Liu, X. Zhang and D. Liu, *Functional Materials for Rare Earth Element Recovery from Secondary Sources: A Mini Review of Adsorption-Based Strategies*. 2025.
65. Cheru, M.S., *Bio hydrometallurgical technology, application and process enhancement*, in *Heavy metals-their environmental impacts and mitigation*. 2021, IntechOpen.
66. Huang, M., H. Zhou, S. Shao, X. Yu, X. Shu, Z. Chen, G. Qiu, L. Shen and H. Zhao, *Potential of bio-hydrometallurgical recovery of rare earth elements from secondary resources: Research progress and prospects*. *Journal of Cleaner Production*, 2025. **521**: p. 146180.
67. Xu, X., X. Jia, K. Zhao, P. Xu, P. Jing, B. Liu and J. Zhang, *Recent progress in electrochemical recycling of waste NdFeB magnets*. *Chemical Communications*, 2025. **61**(11): p. 2257-2268.
68. Chen, Q., X. Ma, X. Zhang, Y. Liu and M. Yu, *Extraction of rare earth ions from phosphate leach solution using emulsion liquid membrane in concentrated nitric acid medium*. *Journal of Rare Earths*, 2018. **36**(11): p. 1190-1197.
69. Balaram, V., *Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact*. *Geoscience Frontiers*, 2019. **10**(4): p. 1285-1303.
70. Lakhdhar, I., P. Mangin and B. Chabot, *Copper (II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: Effects of process variables and process optimization*. *Journal of Water Process Engineering*, 2015. **7**: p. 295-305.
71. Camiré, A., B. Chabot and A. Lajeunesse, *Sorption capacities of a lignin-based electrospun nanofibrous material for pharmaceutical residues remediation in water*. Vol. 25. 2019: IntechOpen London, UK.
72. Grassi, M., G. Kaykioglu, V. Belgiorno and G. Lofrano, *Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process*, in *Emerging compounds removal from wastewater*. 2012, Springer. p. 15-37.
73. Lakhdhar, I., *Filtre adsorbant à base de nanofibres électrofilées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières*. 2017, Université du Québec à Trois-Rivières.
74. O'Shaughnessy, B. and D. Vavylonis, *Irreversibility and polymer adsorption*. *Physical review letters*, 2003. **90**(5): p. 056103.
75. Brandès, R., *Développement de matériaux absorbants utilisant le chitosane et la cellulose phosphorylée pour l'élimination des contaminants toxiques des eaux usées= Development of sorbent materials using chitosan and phosphorylated*

cellulose for the removal of toxic contaminants from wastewater. 2020, Université du Québec à Trois-Rivières.

76. Cardenas Bates, I.I., É. Loranger and B. Chabot, *Chitosan-PEO nanofiber mats for copper removal in aqueous solution using a new versatile electrospinning collector*. SN Applied Sciences, 2020. **2**(9): p. 1540.
77. Brandes, R., D. Belosinschi, F. Brouillette and B. Chabot, *A new electrospun chitosan/phosphorylated nanocellulose biosorbent for the removal of cadmium ions from aqueous solutions*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(6): p. 103477.
78. Hinz, C., *Description of sorption data with isotherm equations*. Geoderma, 2001. **99**(3-4): p. 225-243.
79. Botelho Junior, A.B., D.B. Dreisinger and D.C. Espinosa, *A review of nickel, copper, and cobalt recovery by chelating ion exchange resins from mining processes and mining tailings*. Mining, Metallurgy & Exploration, 2019. **36**(1): p. 199-213.
80. Kaykhani, M., M. Sasani and S. Marghzari, *Removal of dyes from the environment by adsorption process*. Chem. Mater. Eng, 2018. **6**(2): p. 31-35.
81. W John Thomas, F. and B. Crittenden, *Adsorption technology and design*. 1998: Butterworth-Heinemann.
82. Ni, C., Q. Liu, Z. Ren, H. Hu, B. Sun, C. Liu, P. Shao, L. Yang, S.G. Pavlostathis and X. Luo, *Selective removal and recovery of La (III) using a phosphonic-based ion imprinted polymer: Adsorption performance, regeneration, and mechanism*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(6): p. 106701.
83. Zhao, G., X. Huang, Z. Tang, Q. Huang, F. Niu and X. Wang, *Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: a review*. Polymer Chemistry, 2018. **9**(26): p. 3562-3582.
84. Wang, D., X. Wang, Y. Zhao, H. Gao, Y. Xing and H. Yang, *Ladder-type poly (benzopentalene) derivatives with tunable energy levels by "click" reaction*. Polymer Chemistry, 2012. **3**(4): p. 914-919.
85. Rivas, B.L., J. Sánchez and B.F. Urbano, *Polymers and nanocomposites: synthesis and metal ion pollutant uptake*. Polymer International, 2016. **65**(3): p. 255-267.
86. El Knidri, H., R. Belaabed, A. Addaou, A. Laajeb and A. Lahsini, *Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan*. International journal of biological macromolecules, 2018. **120**: p. 1181-1189.
87. Bates, I.I.C., É. Loranger and B. Chabot, *Chitosan-PEO nanofiber mats for copper removal in aqueous solution using a new versatile electrospinning collector*. SN Applied Sciences, 2020. **2**(9): p. 1-14.

88. Tetala, K.K. and D.F. Stamatialis, *Mixed matrix membranes for efficient adsorption of copper ions from aqueous solutions*. Separation and purification technology, 2013. **104**: p. 214-220.
89. Bakshi, P.S., D. Selvakumar, K. Kadirvelu and N. Kumar, *Chitosan as an environment friendly biomaterial—a review on recent modifications and applications*. International journal of biological macromolecules, 2020. **150**: p. 1072-1083.
90. Ramírez, M.A., A.T. Rodríguez, L. Alfonso and C. Peniche, *Chitin and its derivatives as biopolymers with potential agricultural applications*. Biotecnología Aplicada, 2010. **27**(4): p. 270-276.
91. Clark, G.L. and A.F. Smith, *X-ray Diffraction Studies of Chitin, Chitosan, and Derivatives*. The Journal of Physical Chemistry, 2002. **40**(7): p. 863-879.
92. de Alvarenga, E.S., *Characterization and properties of chitosan*. Biotechnology of biopolymers, 2011. **91**: p. 48-53.
93. Brandes, R., F. Brouillette and B. Chabot, *Laboratory Adsorption Studies on Cadmium (II) by Nonwoven Chitosan/Phosphorylated Microcellulose Nanocomposite*. Water, Air, & Soil Pollution, 2020. **231**(12): p. 1-18.
94. Chen, J., Y. Zhan, Y. Wang, D. Han, B. Tao, Z. Luo, S. Ma, Q. Wang, X. Li and L. Fan, *Chitosan/silk fibroin modified nanofibrous patches with mesenchymal stem cells prevent heart remodeling post-myocardial infarction in rats*. Acta biomaterialia, 2018. **80**: p. 154-168.
95. Ding, F., Z. Nie, H. Deng, L. Xiao, Y. Du and X. Shi, *Antibacterial hydrogel coating by electrophoretic co-deposition of chitosan/alkynyl chitosan*. Carbohydrate polymers, 2013. **98**(2): p. 1547-1552.
96. Aranaz, I., A.R. Alcántara, M.C. Civera, C. Arias, B. Elorza, A. Heras Caballero and N. Acosta, *Chitosan: An overview of its properties and applications*. Polymers, 2021. **13**(19): p. 3256.
97. Khierallah, A.H.I., I.I.C. Bates, B. Chabot and A. Lajeunesse, *Adsorption of Pharmaceutical Contaminants from Aqueous Solutions Using N, O-Carboxymethyl Chitosan/Polyethylene Oxide (PEO) Electrospun Nanofibers*. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2021. **9**(11): p. 15-38.
98. Upadhyay, U., I. Sreedhar, S.A. Singh, C.M. Patel and K. Anitha, *Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents*. Carbohydrate Polymers, 2021. **251**: p. 117000.
99. Hassas, B.V., M. Rezaee and S.V. Pisupati, *Effect of various ligands on the selective precipitation of critical and rare earth elements from acid mine drainage*. Chemosphere, 2021. **280**: p. 130684.

100. Saheed, I.O., W. Da Oh and F.B.M. Suah, *Chitosan modifications for adsorption of pollutants—A review*. Journal of hazardous materials, 2021. **408**: p. 124889.
101. Zia, Q., M. Tabassum, H. Gong and J. Li, *A Review on Chitosan for the Removal of Heavy Metals Ions*. Journal of Fiber Bioengineering and Informatics, 2019. **12**(3): p. 103-128.
102. Amor, I.B., H. Hemmami, S.E. Laouini, A.G. Abdelaziz and A. Barhoum, *Influence of chitosan source and degree of deacetylation on antibacterial activity and adsorption of AZO dye from water*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024. **14**(14): p. 16245-16255.
103. Arenas, L.R., P. Le Coustumer, S.R. Gentile, S. Zimmermann and S. Stoll, *Removal efficiency and adsorption mechanisms of CeO₂ nanoparticles onto granular activated carbon used in drinking water treatment plants*. Science of the total environment, 2023. **856**: p. 159261.
104. İnan, S., H. Tel, Ş. Sert, B. Çetinkaya, S. Sengül, B. Özkan and Y. Altaş, *Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin*. Hydrometallurgy, 2018. **181**: p. 156-163.
105. Habiba, U., A.M. Afifi, A. Salleh and B.C. Ang, *Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr⁶⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺*. Journal of hazardous materials, 2017. **322**: p. 182-194.
106. Perea, O., C. Bode-Aluko, G. Ndayambaje, O. Fatoba and L. Petrik, *Electrospinning: polymer nanofibre adsorbent applications for metal ion removal*. Journal of Polymers and the Environment, 2017. **25**(4): p. 1175-1189.
107. Wang, C., J. Wang, L. Zeng, Z. Qiao, X. Liu, H. Liu, J. Zhang and J. Ding, *Fabrication of electrospun polymer nanofibers with diverse morphologies*. Molecules, 2019. **24**(5): p. 834.
108. Bates, I.I.C., É. Loranger, A.P. Mathew and B. Chabot, *Cellulose reinforced electrospun chitosan nanofibers bio-based composite sorbent for water treatment applications*. Cellulose, 2021. **28**(8): p. 4865-4885.
109. Camiré, A., J. Espinasse, B. Chabot and A. Lajeunesse, *Development of electrospun lignin nanofibers for the adsorption of pharmaceutical contaminants in wastewater*. Environmental Science and Pollution Research, 2020. **27**(4): p. 3560-3573.
110. Perea, O., C. Bode-Aluko, O. Fatoba, K. Laatikainen and L. Petrik, *Rare earth elements removal techniques from water/wastewater: a review*. Desalination Water Treat, 2018. **130**: p. 71-86.
111. Perea, O., K. Laatikainen, C. Bode-Aluko, O. Fatoba, E. Omoniyi, Y. Kochnev, A. Nechaev, P. Apel and L. Petrik, *Synthesis and characterisation of diglycolic acid*

- functionalised polyethylene terephthalate nanofibers for rare earth elements recovery*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021: p. 105902.
112. Javadian, H., M. Taghavi, M. Ruiz, I. Tyagi, M. Farsadrooh and A.M. Sastre, *Adsorption of neodymium, terbium and dysprosium using a synthetic polymer-based magnetic adsorbent*. Journal of Rare Earths, 2023. **41**(11): p. 1796-1804.
 113. Han, L., Y. Peng, J. Ma, Z. Shi and Q. Jia, *Construction of hypercrosslinked polymers with styrene-based copolymer precursor for adsorption of rare earth elements*. Separation and Purification Technology, 2022. **285**: p. 120378.
 114. Liu, L., Y. Bai, L. Ouyang, L. Huang and Q. Shuai, *Magnetic phosphazene porous organic polymer for efficient and selective recovery of rare earth elements from acidic wastewater*. Chemical Engineering Journal, 2023. **476**: p. 146783.
 115. Perea, O., K. Laatikainen, C. Bode-Aluko, I. Kochnev, O. Fatoba, A. Nechaev and L. Petrik, *Adsorption of Ce³⁺ and Nd³⁺ by diglycolic acid functionalised electrospun polystyrene nanofiber from aqueous solution*. Separation and Purification Technology, 2020. **233**: p. 116059.
 116. Wang, M., X. Li, W. Hua, L. Shen, X. Yu and X. Wang, *Electrospun poly (acrylic acid)/silica hydrogel nanofibers scaffold for highly efficient adsorption of lanthanide ions and its photoluminescence performance*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(36): p. 23995-24007.
 117. Pharmacognosie, B.J., *phytochimie, plantes médicinales*. Revue et Augmentée, Tec & Doc, Paris, 1999.
 118. Sharma, A., M. Thakur, M. Bhattacharya, T. Mandal and S. Goswami, *Commercial application of cellulose nano-composites—A review*. Biotechnology Reports, 2019. **21**: p. e00316.
 119. Lavanya, D., P. Kulkarni, M. Dixit, P.K. Raavi and L.N.V. Krishna, *Sources of cellulose and their applications—A review*. International Journal of Drug Formulation and Research, 2011. **2**(6): p. 19-38.
 120. Lepetit, A., *Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène*. 2017, Université du Québec à Trois-Rivières.
 121. Reishofer, D. and S. Spirk, *Deuterium and cellulose: a comprehensive review*. Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials, 2015: p. 93-114.
 122. Klemm, D., B. Heublein, H.P. Fink and A. Bohn, *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte chemie international edition, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.

123. Song, Y., J. Zhou, Q. Li, Y. Guo and L. Zhang, *Preparation and characterization of novel quaternized cellulose nanoparticles as protein carriers*. *Macromolecular bioscience*, 2009. **9**(9): p. 857-863.
124. Kondo, T., *The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997. **35**(4): p. 717-723.
125. Bäckdahl, H., G. Helenius, A. Bodin, U. Nannmark, B.R. Johansson, B. Risberg and P. Gatenholm, *Mechanical properties of bacterial cellulose and interactions with smooth muscle cells*. *Biomaterials*, 2006. **27**(9): p. 2141-2149.
126. Heinze, T., *Cellulose: structure and properties*, in *Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials*. 2015, Springer. p. 1-52.
127. Rol, F., C. Sillard, M. Bardet, J.R. Yarava, L. Emsley, C. Gablin, D. Léonard, N. Belgacem and J. Bras, *Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers*. *Carbohydrate polymers*, 2020. **229**: p. 115294.
128. Abenghal, L., A. Ratier, H. Lamoudan, D. Belosinschi and F. Brouillette, *Thermodynamic Aspects of Ion Exchange Properties of Bio-Resins from Phosphorylated Cellulose Fibers*. *Polymers*, 2025. **17**(15): p. 2022.
129. Abenghal, L., H. Lamoudan and F. Brouillette, *Alkylated phosphorylated fibers: A new substitute for silicone in release paper manufacturing*. *BioResources*, 2023. **18**(1): p. 2172.
130. Granja, P.L., L. Pouységu, M. Pétraud, B. De Jeso, C. Baquey and M. Barbosa, *Cellulose phosphates as biomaterials. I. Synthesis and characterization of highly phosphorylated cellulose gels*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. **82**(13): p. 3341-3353.
131. Hadid, M., H. Noukrati, H. Ben Youcef, A. Barroug and H. Sehaqui, *Phosphorylated cellulose for water purification: a promising material with outstanding adsorption capacity towards methylene blue*. *Cellulose*, 2021. **28**(12): p. 7893-7908.
132. Ait Said, H., F. Bouharras, H. Derbani, S. Abouricha, J. El Karroumi, M. Lahcini, H. Noukrati and H.B. Youcef, *Highly phosphorylated cellulose toward efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024. **280**: p. 136116.
133. Receptoğlu, Y.K. and A. Yüksel, *Synthesis, characterization and adsorption studies of phosphorylated cellulose for the recovery of lithium from aqueous solutions*. *Cellul. Chem. Technol*, 2021. **55**(3-4): p. 385-401.

134. Satyam, S. and S. Patra, *Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review*. Heliyon, 2024. **10**(9).
135. Giakisikli, G. and A.N. Anthemidis, *Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review*. Analytica chimica acta, 2013. **789**: p. 1-16.
136. Xiao, D., T. Lu, R. Zeng and Y. Bi, *Preparation and highlighted applications of magnetic microparticles and nanoparticles: a review on recent advances*. Microchimica Acta, 2016. **183**(10): p. 2655-2675.
137. Kraus, A., K. Jainae, F. Unob and N. Sukpirom, *Synthesis of MPTS-modified cobalt ferrite nanoparticles and their adsorption properties in relation to Au (III)*. Journal of colloid and interface science, 2009. **338**(2): p. 359-365.
138. Jainae, K., K. Sanuwong, J. Nuangjamnong, N. Sukpirom and F. Unob, *Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio) propylthio) ethanamine*. Chemical Engineering Journal, 2010. **160**(2): p. 586-593.
139. Anbia, M. and R. Mehrizi, *Separation and Recovery of Platinum by Magnetic Coreshell Nanostructures Modified with N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane*. 2016.
140. Wang, H., X. Yuan, Y. Wu, X. Chen, L. Leng, H. Wang, H. Li and G. Zeng, *Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide-Fe₃O₄ magnetic composites and its application for the Cr (VI) removal*. Chemical Engineering Journal, 2015. **262**: p. 597-606.
141. Alorro, R.D., N. Hiroyoshi, H. Kijitani, M. Ito and M. Tsunekawa, *Electrochemical investigation of gold uptake from chloride solution by magnetite*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2015. **36**(5): p. 332-339.
142. Niculescu, A.-G., B. Mihaiescu, D.E. Mihaiescu, T. Hadibarata and A.M. Grumezescu, *An updated overview of magnetic composites for water decontamination*. Polymers, 2024. **16**(5): p. 709.
143. Zhao, X., L. Lv, B. Pan, W. Zhang, S. Zhang and Q. Zhang, *Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review*. Chemical engineering journal, 2011. **170**(2-3): p. 381-394.
144. Bhong, M., T.K. Khan, K. Devade, B.V. Krishna, S. Sura, H. Eftikhaar, H.P. Thethi and N. Gupta, *Review of composite materials and applications*. Materials today: proceedings, 2023.
145. Santos, T.F., C.M. Santos, M.S. Aquino, I. Suyambulingam, E.K. Hussein, A. Verma, S.M. Rangappa, S. Siengchin and J. Nascimento, *Towards sustainable and*

ecofriendly polymer composite materials from bast fibers: a systematic review. Engineering Research Express, 2024. **6**(1): p. 012501.

146. Venkateswarlu, S. and M. Yoon, *Core-shell ferromagnetic nanorod based on amine polymer composite (Fe₃O₄@ DAPF) for fast removal of Pb (II) from aqueous solutions*. ACS applied materials & interfaces, 2015. **7**(45): p. 25362-25372.
147. Shao, D., J. Hu, C. Chen, G. Sheng, X. Ren and X. Wang, *Polyaniline multiwalled carbon nanotube magnetic composite prepared by plasma-induced graft technique and its application for removal of aniline and phenol*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(49): p. 21524-21530.
148. Zhang, Q., B. Pan, X. Chen, W. Zhang, B. Pan, Q. Zhang, L. Lv and X. Zhao, *Preparation of polymer-supported hydrated ferric oxide based on Donnan membrane effect and its application for arsenic removal*. Science in China Series B: Chemistry, 2008. **51**(4): p. 379-385.
149. Wang, S., M. Kong, W. Li, E. Yi, Y. Wang, M. Shen, H. Liu, S. Ren, Y. Guo and J. Zhang, *Carboxymethyl Cellulose/Polyacrylamide/Fe₃O₄ Magnetic Ion Imprinting Biosorbent for Removal and Recovery of La³⁺*. ACS omega, 2023. **8**(40): p. 37374-37383.
150. Abdollahi, H., S. Maleki, H. Sayahi, M. Gharabaghi, M.H.K. Darvanjooghi, S. Magdouli and S.K. Brar, *Superadsorbent Fe₃O₄-coated carbon black nanocomposite for separation of light rare earth elements from aqueous solution: GMDH-based Neural Network and sensitivity analysis*. Journal of Hazardous Materials, 2021. **416**: p. 125655.
151. Rusnadi, R., M. Ledyastuti, M. Iqbal and K. Laylasafit. *Alginate-Fe₃O₄ composite adsorbent for Ce (III) uptake*. in *AIP Conference Proceedings*. 2025. AIP Publishing LLC.
152. Su, N. and B. Li, *Adsorption capability and mechanism of a sustainable magnetic alginate biogel composite for La (III) ions from water*. Environmental Monitoring and Assessment, 2025. **197**(7): p. 788.
153. Bao, S., Y. Wang, Z. Wei, W. Yang and Y. Yu, *Highly efficient recovery of heavy rare earth elements by using an amino-functionalized magnetic graphene oxide with acid and base resistance*. Journal of Hazardous Materials, 2022. **424**: p. 127370.
154. Dos Reis, G.S., V. Srivastava, M.F.A. Taleb, M.M. Ibrahim, G.L. Dotto, D.L. Rossatto, M.L.S. Oliveira, L.F.O. Silva and U. Lassi, *Adsorption of rare earth elements on a magnetic geopolymer derived from rice husk: studies in batch, column, and application in real phosphogypsum leachate sample*. Environmental Science and Pollution Research, 2024. **31**(7): p. 10417-10429.

155. Huang, L., L. Liu, W. Huang, B. Zhao, Z. Shen, Y. Bao and H. Znad, *Recovery of lanthanum cations by functionalized magnetic multi-walled carbon nanotube bundles*. RSC advances, 2021. **11**(8): p. 4751-4759.
156. Zou, C., Q. Wu, Y. Zhou, Z. Wu, H. Gong, S. Ye and Z. Deng, *Tempo-Oxidized Cellulose Nanocrystal/Magnetic Bentonite Composite for Efficient Gd (III) Removal*. Magnetic Bentonite Composite for Efficient Gd (III) Removal.
157. Topal Canbaz, G., *Fe₃O₄@ Granite: a novel magnetic adsorbent for dye adsorption*. Processes, 2023. **11**(9): p. 2681.
158. Reddy, D.H.K. and S.-M. Lee, *Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions*. Advances in colloid and interface science, 2013. **201**: p. 68-93.
159. Wu, F.-C., R.-L. Tseng and R.-S. Juang, *A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals*. Journal of Environmental Management, 2010. **91**(4): p. 798-806.
160. Zhou, L., J. Xu, X. Liang and Z. Liu, *Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine*. Journal of hazardous materials, 2010. **182**(1-3): p. 518-524.
161. Tolessa, T., X.-X. Zhou, M. Amde and J.-F. Liu, *Development of reusable magnetic chitosan microspheres adsorbent for selective extraction of trace level silver nanoparticles in environmental waters prior to ICP-MS analysis*. Talanta, 2017. **169**: p. 91-97.
162. Galhoum, A.A., M.G. Mahfouz, S.T. Abdel-Rehem, N.A. Gomaa, A.A. Atia, T. Vincent and E. Guibal, *Diethylenetriamine-functionalized chitosan magnetic nano-based particles for the sorption of rare earth metal ions [Nd (III), Dy (III) and Yb (III)]*. Cellulose, 2015. **22**(4): p. 2589-2605.
163. Yamaura, M. and D.A. Fungaro, *Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash*. Journal of materials science, 2013. **48**(14): p. 5093-5101.
164. Singh, S., K. Barick and D. Bahadur, *Functional oxide nanomaterials and nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes*. Nanomaterials and Nanotechnology, 2013. **3**(Godište 2013): p. 3-20.
165. Li, X., X. Wang, S. Song, D. Liu and H. Zhang, *Selectively deposited noble metal nanoparticles on Fe₃O₄/graphene composites: stable, recyclable, and magnetically separable catalysts*. Chemistry—A European Journal, 2012. **18**(24): p. 7601-7607.
166. Haider, A., S. Haider and I.-K. Kang, *A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in*

- biomedical and biotechnology*. Arabian Journal of Chemistry, 2018. **11**(8): p. 1165-1188.
167. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, *Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique*. Biotechnology advances, 2010. **28**(3): p. 325-347.
168. Xue, J., T. Wu, Y. Dai and Y. Xia, *Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications*. Chemical reviews, 2019. **119**(8): p. 5298-5415.
169. Didouh, M., *Étude, modélisation et optimisation de l'écoulement à travers une membrane de biosorbant nanofibreux pour la séquestration de métaux lourds dans l'eau*. 2019, Université du Québec à Trois-Rivières.
170. Paradis-Tanguay, L., A. Camiré, M. Renaud, B. Chabot and A. Lajeunesse, *Sorption capacities of chitosan/polyethylene oxide (PEO) electrospun nanofibers used to remove ibuprofen in water*. Journal of Polymer Engineering, 2019. **39**(3): p. 207-215.
171. Omer, S., L. Forgách, R. Zelkó and I. Sebe, *Scale-up of electrospinning: Market overview of products and devices for pharmaceutical and biomedical purposes*. Pharmaceutics, 2021. **13**(2): p. 286.
172. Li, Z. and C. Wang, *Effects of working parameters on electrospinning*, in *One-dimensional nanostructures*. 2013, Springer. p. 15-28.
173. Cardenas Bates, I., *Développement d'un composite biosourcé de chitosane-cellulose pour la séquestration des contaminants dans l'eau*. 2021, Université du Québec à Trois-Rivières.
174. Cárdenas Bates, I.I., É. Loranger, A.P. Mathew and B. Chabot, *Cellulose reinforced electrospun chitosan nanofibers bio-based composite sorbent for water treatment applications*. Cellulose, 2021. **28**(8): p. 4865-4885.
175. Guo, Q. and W. You, *A comprehensive evaluation of the international competitiveness of strategic minerals in China, Australia, Russia and India: The case of rare earths*. Resources Policy, 2023. **85**: p. 103821.
176. Bazilian, M.D., G. Clough, J. Akamboe, A. Malone, M. Amoah, I. Lange, Y. Marin Alvarez, E. Manful-Sam, B.P. Handler and F. Ayaburi, *The state of critical minerals report 2023*. Publications-Payne Institute, 2023.
177. Kumar, R., A. Saxena, J. Chawla and V. Kumar, *Environmental impacts of e-waste: pollution and resource depletion*, in *Sustainable Solutions for E-Waste and Development*. 2024, IGI Global. p. 12-32.

178. Filho, W.L., R. Kotter, P.G. Özuyar, I.R. Abubakar, J.H.P.P. Eustachio and N.R. Matandirotya, *Understanding rare earth elements as critical raw materials*. Sustainability, 2023. **15**(3): p. 1919.
179. Vuppaladadiyam, S.S.V., B.S. Thomas, C. Kundu, A.K. Vuppaladadiyam, H. Duan and S. Bhattacharya, *Can e-waste recycling provide a solution to the scarcity of rare earth metals? An overview of e-waste recycling methods*. Science of the Total Environment, 2024. **924**: p. 171453.
180. de Farias, A.B.V., T.B. da Costa, M.G.C. da Silva and M.G.A. Vieira, *Cerium recovery from aqueous solutions by bio/adsorption: A review in a circular economy context*. Journal of Cleaner Production, 2021. **326**: p. 129395.
181. Kajjumba, G.W. and E.J. Marti, *A review of the application of cerium and lanthanum in phosphorus removal during wastewater treatment: Characteristics, mechanism, and recovery*. Chemosphere, 2022. **309**: p. 136462.
182. Jumadilov, T., A. Utesheva, J. Grazulevicius and A. Imangazy, *Selective sorption of cerium ions from uranium-containing solutions by remotely activated Ion exchangers*. Polymers, 2023. **15**(4): p. 816.
183. Skorodumova, N., R. Ahuja, S. Simak, I. Abrikosov, B. Johansson and B. Lundqvist, *Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles*. Physical Review B, 2001. **64**(11): p. 115108.
184. Omodara, L., S. Pitkäaho, E.-M. Turpeinen, P. Saavalainen, K. Oravisjärvi and R.L. Keiski, *Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications-A review*. Journal of Cleaner Production, 2019. **236**: p. 117573.
185. Agrahari, G.K., M. Vignesh and K. Nigam, *Novel devices for the extraction and recovery of rare-earth metals through recycling of waste*. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2024. **26**(1): p. 109-137.
186. Peer, M., T. Fehn, A. Hofmann, B. Berninger and W. Kunz, *Recovery of Cerium from Automotive Catalytic Converters*. JOM, 2024. **76**(6): p. 3225-3230.
187. Daulay, A., L.H. Nasution, W. Astuti, F.R. Mufakhir, S. Sumardi and H. Prasetia, *Studies for Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption from Wastewater: A Review*. Mining, Metallurgy & Exploration, 2024. **41**(3): p. 1401-1419.
188. Chen, Z., Z. Li, J. Chen, P. Kallem, F. Banat and H. Qiu, *Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(1): p. 107104.

189. Paranjape, P. and M.D. Yadav, *Recent advances in the approaches to recover rare earths and precious metals from E-waste: A mini-review*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023. **101**(2): p. 1043-1054.
190. Negrea, A., A. Gabor, C.M. Davidescu, M. Ciopec, P. Negrea, N. Duteanu and A. Barbulescu, *Rare earth elements removal from water using natural polymers*. Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 316.
191. Awual, M.R., T. Yaita and H. Shiwaku, *Design a novel optical adsorbent for simultaneous ultra-trace cerium (III) detection, sorption and recovery*. Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: p. 327-335.
192. Kegl, T., A. Košak, A. Lobnik, Z. Novak, A.K. Kralj and I. Ban, *Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review*. Journal of hazardous materials, 2020. **386**: p. 121632.
193. Figueiredo, H. and C. Quintelas, *Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites*. Journal of hazardous materials, 2014. **274**: p. 287-299.
194. Mariana, M., A.K. HPS, E. Mistar, E.B. Yahya, T. Alfatah, M. Danish and M. Amayreh, *Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption*. Journal of Water Process Engineering, 2021. **43**: p. 102221.
195. Chai, W.S., J.Y. Cheun, P.S. Kumar, M. Mubashir, Z. Majeed, F. Banat, S.-H. Ho and P.L. Show, *A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application*. Journal of Cleaner Production, 2021. **296**: p. 126589.
196. Fattahi, N., T. Fattahi, M. Kashif, A. Ramazani and W.-K. Jung, *Lignin: A valuable and promising bio-based absorbent for dye removal applications*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024: p. 133763.
197. Al-Gethami, W., M.A. Qamar, M. Shariq, A.-N.M. Alaghaz, A. Farhan, A.A. Areshi and M.H. Alnasir, *Emerging environmentally friendly bio-based nanocomposites for the efficient removal of dyes and micropollutants from wastewater by adsorption: a comprehensive review*. RSC advances, 2024. **14**(4): p. 2804-2834.
198. Basem, A., D.J. Jasim, H.S. Majdi, R.M. Mohammed, M. Ahmed and A.H. Al-Rubaye, *Adsorption of Heavy Metals from Wastewater by Chitosan: A Review*. Results in Engineering, 2024: p. 102404.
199. Joshi, N.C., A. Joshi, D. Mitra, P. Gururani, N. Kumar and H.K. Joshi, *Removal of heavy metals using cellulose-based materials: A mini-review*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2024: p. 100942.

200. Salfate, G. and J. Sánchez, *Rare Earth Elements Uptake by Synthetic Polymeric and Cellulose-Based Materials: A Review*. *Polymers*, 2022. **14**(21): p. 4786.
201. Kore, A., A. Subash, M. Naebe and B. Kandasubramanian, *Application and implementation of chitosan as a potential and sustainable adsorbent for rare earth metal recovery: A review*. *Hybrid Advances*, 2024: p. 100175.
202. Salihu, G., P. Goswami and S. Russell, *Hybrid electrospun nonwovens from chitosan/cellulose acetate*. *Cellulose*, 2012. **19**: p. 739-749.
203. Fadil, F., N.D.N. Affandi, M.I. Misnon, N.N. Bonnia, A.M. Harun and M.K. Alam, *Review on electrospun nanofiber-applied products*. *Polymers*, 2021. **13**(13): p. 2087.
204. Zhu, F., Y.-M. Zheng, B.-G. Zhang and Y.-R. Dai, *A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment*. *Journal of Hazardous Materials*, 2021. **401**: p. 123608.
205. Valizadeh, A. and S. Mussa Farkhani, *Electrospinning and electrospun nanofibres*. *IET nanobiotechnology*, 2014. **8**(2): p. 83-92.
206. Hubbe, M.A., O.J. Rojas, L.A. Lucia and M. Sain, *Cellulosic nanocomposites: a review*. *BioResources*, 2008. **3**(3): p. 929-980.
207. Tan, L., X. Bai, R. Yao, Z. Fu, J. Wang, Y. Wang, T. Lin, Y. Hao, H. Yang and H. Yang, *A Sulfonic-Functionalized Cellulose Adsorbent for the Rapid Removal of Cerium (III) from Aqueous Solutions*. *Fibers and Polymers*, 2024. **25**(5): p. 1713-1725.
208. Hao, Y., Y. Cui, J. Peng, N. Zhao, S. Li and M. Zhai, *Preparation of graphene oxide/cellulose composites in ionic liquid for Ce (III) removal*. *Carbohydrate polymers*, 2019. **208**: p. 269-275.
209. Najafi Lahiji, M., A.R. Keshtkar and M.A. Moosavian, *Adsorption of cerium and lanthanum from aqueous solutions by chitosan/polyvinyl alcohol/3-mercaptopropyltrimethoxysilane beads in batch and fixed-bed systems*. *Particulate Science and Technology*, 2018. **36**(3): p. 340-350.
210. Hanafiah, M.A.K.M., Z.M. Hussin, N.F.M. Ariff, W.S.W. Ngah and S.C. Ibrahim, *Monosodium glutamate functionalized chitosan beads for adsorption of precious cerium ion*. *Advanced Materials Research*, 2014. **970**: p. 198-203.
211. Brandes, R., F. Brouillette and B. Chabot, *Phosphorylated cellulose/electrospun chitosan nanofibers media for removal of heavy metals from aqueous solutions*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021. **138**(11): p. 50021.
212. Jurgens, J.F., J.D. Reid and J.D. Guthie, *Phosphorylated cotton cellulose as a cation-exchange material*. *Textile Research Journal*, 1948. **18**(1): p. 42-44.

213. Nada, A.A.M. and M.L. Hassan, *Phosphorylated cation-exchangers from cotton stalks and their constituents*. Journal of applied polymer science, 2003. **89**(11): p. 2950-2956.
214. Lamoudan, H., L. Abenghal and F. Brouillette, *Improving the Mechanical Strength of Paper Sheets Made from Phosphorylated Fibers Through the Use of Forming Agents*. Journal of Natural Fibers, 2024. **21**(1): p. 2332705.
215. Shi, Y., D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira and B. Chabot, *Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters*. Carbohydrate polymers, 2014. **106**: p. 121-127.
216. Cárdenas Bates, I.I., É. Loranger, A.P. Mathew and B. Chabot, *Cellulose reinforced electrospun chitosan nanofibers bio-based composite sorbent for water treatment applications*. Cellulose, 2021. **28**: p. 4865-4885.
217. Fadaie, M., E. Mirzaei, Z. Asvar and N. Azarpira, *Stabilization of chitosan based electrospun nanofibers through a simple and safe method*. Materials Science and Engineering: C, 2019. **98**: p. 369-380.
218. Luo, W., Z. Bai and Y. Zhu, *Fast removal of Co (ii) from aqueous solution using porous carboxymethyl chitosan beads and its adsorption mechanism*. RSC advances, 2018. **8**(24): p. 13370-13387.
219. Mulin, L.B., C.C.N. Martins, M.C. Dias, A.d.A. dos Santos, A.R.P. Mascarenhas, D. Profeti, M.P. Oliveira, G.H.D. Tonoli and J.C. Moulin, *Effect of phosphorylation on the production of cellulose nanofibrils from Eucalyptus sp.* Industrial Crops and Products, 2023. **193**: p. 116173.
220. Ablouh, E.-H., F. Brouillette, M. Taourirte, H. Sehaqui, M. El Achaby and A. Belfkira, *A highly efficient chemical approach to producing green phosphorylated cellulosic macromolecules*. RSC advances, 2021. **11**(39): p. 24206-24216.
221. Brugnerotto, J., J. Lizardi, F. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrieres and M. Rinaudo, *An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization*. Polymer, 2001. **42**(8): p. 3569-3580.
222. Zhang, Q., X. Liu, Y. Ren and Y. Li, *Phosphorated cellulose as a cellulose-based filler for developing continuous fire resistant lyocell fibers*. Journal of Cleaner Production, 2022. **368**: p. 133242.
223. Joseph, T. and M. Jacob, *Removal of metal ions using Chitosan based electro spun nanofibers: A review*. Наносистемы: физика, химия, математика, 2021. **12**(6): p. 728-748.
224. Mautner, A., H. Maples, T. Kobkeathawin, V. Kokol, Z. Karim, K. Li and A. Bismarck, *Phosphorylated nanocellulose papers for copper adsorption from*

- aqueous solutions*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016. **13**: p. 1861-1872.
225. Vimonses, V., S. Lei, B. Jin, C.W. Chow and C. Saint, *Adsorption of congo red by three Australian kaolins*. Applied clay science, 2009. **43**(3-4): p. 465-472.
226. Zenasni, M.A., S. Benfarhi, A. Merlin, S. Molina, B. George and B. Meroufel, *Adsorption of Cu (II) on maghnite from aqueous solution: Effects of pH, initial concentration, interaction time and temperature*. Natural science, 2012. **4**(11): p. 856-868.
227. Youssef, M.A., N.M. Sami and H.S. Hassan, *Extraction and separation feasibility of cerium (III) and lanthanum (III) from aqueous solution using modified graphite adsorbent*. Environmental Science and Pollution Research, 2022. **29**(52): p. 79649-79666.
228. Han, J., Y. Song, H. Li, Y. Wang, L. Zhang, P. Sun, J. Fan and Y. Li, *Preparation of novel magnetic porous biochar and its adsorption mechanism on cerium in rare earth wastewater*. Ceramics International, 2023. **49**(6): p. 9901-9908.
229. Matusiak, J., E. Grządka and A. Bastrzyk, *Stability, adsorption and electrokinetic properties of the chitosan/silica system*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018. **554**: p. 245-252.
230. Chauhan, K., P. Singh, K. Sen, R.K. Singhal and V.K. Thakur, *Recent Advancements in the Field of Chitosan/Cellulose-Based Nanocomposites for Maximizing Arsenic Removal from Aqueous Environment*. ACS omega, 2024. **9**(26): p. 27766-27788.
231. Li, N. and R. Bai, *Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms*. Separation and purification technology, 2005. **42**(3): p. 237-247.
232. Zhuang, S., K. Zhu and J. Wang, *Fibrous chitosan/cellulose composite as an efficient adsorbent for Co (II) removal*. Journal of Cleaner Production, 2021. **285**: p. 124911.
233. Li, J., Q. Zhang, B. Chen, F. Li and C. Pang, *Co-precipitation fabrication of cellulose/chitosan-aniline grafted composites for efficient removal of Pb²⁺ ions from aqueous solution*. International Journal of Biological Macromolecules, 2025. **295**: p. 139383.
234. Yang, S.-C., Y. Liao, K. Karthikeyan and X. Pan, *Mesoporous cellulose-chitosan composite hydrogel fabricated via the co-dissolution-regeneration process as biosorbent of heavy metals*. Environmental Pollution, 2021. **286**: p. 117324.

235. Wang, Y., M. Qiu, C.C. Tay, Z. Liu, W. Wang and B. Hu, *Efficient adsorption and reduction of Au (III) to gold particles using cost-effective chitosan functionalized cellulose nanofiber*. Carbon Research, 2025. **4**(1): p. 12.
236. Thakur, P. and S. Kumar, *Evaluation of e-waste status, management strategies, and legislations*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022. **19**(7): p. 6957-6966.
237. Moradi, R., M. Yazdi, A. Haghghi and A. Nedjati, *Sustainable resilient E-waste management in London: A circular economy perspective*. Heliyon, 2024. **10**(13).
238. Bhoi, V.N. and T. Shah, *E-waste: A new environmental challenge*. International Journal of Advanced Research in Computer Science and Software Engineering, 2014. **4**(2).
239. Niu, B., S. E, Q. Song, Z. Xu, B. Han and Y. Qin, *Physicochemical reactions in e-waste recycling*. Nature Reviews Chemistry, 2024: p. 1-18.
240. Arya, S. and S. Kumar, *E-waste in India at a glance: Current trends, regulations, challenges and management strategies*. Journal of Cleaner Production, 2020. **271**: p. 122707.
241. Dias, P., A.M. Bernardes and N. Huda, *e-waste management and practices in developed and developing countries*. Electronic Waste: Recycling and Reprocessing for a Sustainable Future, 2022: p. 15-32.
242. Kumar, P., S. Singh, A. Gacem, K.K. Yadav, J.K. Bhutto, M.A. Alreshidi, M. Kumar, A. Kumar, V.K. Yadav and S. Soni, *A review on e-waste contamination, toxicity, and sustainable clean-up approaches for its management*. Toxicology, 2024: p. 153904.
243. Kumar, A., P. Singh and M.K. Khanna, *Sustainable E-Waste Management and Its Effect on Environment and Human Health*, in *Integrated Waste Management: A Sustainable Approach from Waste to Wealth*. 2024, Springer. p. 349-373.
244. Bagum, J., S. Sahoo, A. Samanta, A. Nalluri, S.S. Sana, P. Bhardwaj, K. Ramesh, V. Raghavan, A.P. Garg and M. Choudhury, *Introduction to Environmental Waste: A Serious Issue*, in *Waste Management and Treatment*. 2025, CRC Press. p. 1-25.
245. Yang, W., H.S. Lee, Y.-K. Park and J. Lee, *Recovery of non-metallic useable materials from e-waste: A review*. Chemosphere, 2024: p. 141435.
246. Bhattarai, A., R.L. Gardas, S.N. Yadav, S.K. Chatterjee and R.K. Dev, *Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from Different Sources of E-waste and Their Potential Applications: A Critical Review*. 2024.
247. Rasee, A.I., E. Awual, A.I. Rehan, M.S. Hossain, R. Waliullah, K.T. Kubra, M.C. Sheikh, M.S. Salman, M.N. Hasan and M.M. Hasan, *Efficient separation*,

- adsorption, and recovery of Samarium (III) ions using novel ligand-based composite adsorbent*. Surfaces and Interfaces, 2023. **41**: p. 103276.
248. Awual, M.R., T. Kobayashi, Y. Miyazaki, R. Motokawa, H. Shiwaku, S. Suzuki, Y. Okamoto and T. Yaita, *Selective lanthanide sorption and mechanism using novel hybrid Lewis base (N-methyl-N-phenyl-1, 10-phenanthroline-2-carboxamide) ligand modified adsorbent*. Journal of hazardous materials, 2013. **252**: p. 313-320.
249. Attilio, L.A., J.R. Faria and E. Silva, *Critical Minerals, Electric Goods, and the Global Energy Transition*. The University of Auckland Business School Research Paper Series, 2024.
250. Depraeter, L. and S. Goutte, *The role and challenges of rare earths in the energy transition*. Resources Policy, 2023. **86**: p. 104137.
251. Liu, S.-L., H.-R. Fan, X. Liu, J. Meng, A.R. Butcher, L. Yann, K.-F. Yang and X.-C. Li, *Global rare earth elements projects: New developments and supply chains*. Ore Geology Reviews, 2023. **157**: p. 105428.
252. Patil, A.B., R.P. Struis and C. Ludwig, *Opportunities in critical rare earth metal recycling value chains for economic growth with sustainable technological innovations*. Circular Economy and Sustainability, 2023. **3**(2): p. 1127-1140.
253. D’Orazio, P. and G. Vasishtha, *Critical Minerals and the Low-Carbon Transition: Economic Implications for Emerging Markets and Developing Economies*.
254. Dou, S., D. Xu, Y. Zhu and R. Keenan, *Critical mineral sustainable supply: Challenges and governance*. Futures, 2023. **146**: p. 103101.
255. Awual, M.R., T. Kobayashi, H. Shiwaku, Y. Miyazaki, R. Motokawa, S. Suzuki, Y. Okamoto and T. Yaita, *Evaluation of lanthanide sorption and their coordination mechanism by EXAFS measurement using novel hybrid adsorbent*. Chemical Engineering Journal, 2013. **225**: p. 558-566.
256. Awual, M.R., N.H. Alharthi, Y. Okamoto, M.R. Karim, M.E. Halim, M.M. Hasan, M.M. Rahman, M.M. Islam, M.A. Khaleque and M.C. Sheikh, *Ligand field effect for Dysprosium (III) and Lutetium (III) adsorption and EXAFS coordination with novel composite nanomaterials*. Chemical Engineering Journal, 2017. **320**: p. 427-435.
257. Balaram, V., *Sustainable recovery of rare earth elements by recycling of E-waste for a circular economy: perspectives and recent advances*. Environmental Materials and Waste, 2024: p. 499-544.
258. Gheewala, S.H., *Material recycling in a circular economy—A systems view*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 2024. **13**(1): p. e503.

259. Saidi, A., R. El Khawaja and D.C. Boffito, *A Review of Traditional and Intensified Hydrometallurgy Techniques to Remove Chromium and Vanadium from Solid Industrial Waste*. ACS Engineering Au, 2023. **4**(1): p. 49-70.
260. Botelho Junior, A.B., U.K. Sultana and J. Vaughan, *Hydrometallurgical Processing of E-waste and Metal Recovery*. Management of Electronic Waste: Resource Recovery, Technology and Regulation, 2024: p. 234-288.
261. Sun, Z., H. Cao, Y. Xiao, J. Sietsma, W. Jin, H. Agterhuis and Y. Yang, *Toward sustainability for recovery of critical metals from electronic waste: the hydrochemistry processes*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017. **5**(1): p. 21-40.
262. Nithya, R., C. Sivasankari and A. Thirunavukkarasu, *Electronic waste generation, regulation and metal recovery: a review*. Environmental Chemistry Letters, 2021. **19**: p. 1347-1368.
263. Kowsuki, K., R. Nirmala, Y.-H. Ra and R. Navamathavan, *Recent advances in cerium oxide-based nanocomposites in synthesis, characterization, and energy storage applications: A comprehensive review*. Results in Chemistry, 2023. **5**: p. 100877.
264. Dahle, J.T. and Y. Arai, *Environmental geochemistry of cerium: applications and toxicology of cerium oxide nanoparticles*. International journal of environmental research and public health, 2015. **12**(2): p. 1253-1278.
265. Awual, M.R., M.M. Hasan, A. Shahat, M. Naushad, H. Shiwaku and T. Yaita, *Investigation of ligand immobilized nano-composite adsorbent for efficient cerium (III) detection and recovery*. Chemical Engineering Journal, 2015. **265**: p. 210-218.
266. Poulos, A. and A. Poulos, *E-Waste. The Secret Life of Chemicals*, 2021: p. 181-187.
267. Zhu, Q., J. Xiao, C. Deng, H. Ding, T. Huang, G. Xu and L. Zhang, *Cerium doping induces in-situ reconstruction of Ni₅P₄ to enhance urea-assisted water splitting*. Electrochimica Acta, 2025: p. 147556.
268. Allahkarami, E. and B. Rezai, *Removal of cerium from different aqueous solutions using different adsorbents: A review*. Process Safety and Environmental Protection, 2019. **124**: p. 345-362.
269. Tan, X., Y. Zhong, Z. Wang, Y. Geng, S. Xiao, Y. Zhang and J. Huang, *Mapping cerium flows in China: A dynamic material flow analysis*. Resources Policy, 2024. **99**: p. 105386.
270. Sims, Z.C., M.S. Kesler, H.B. Henderson, E. Castillo, T. Fishman, D. Weiss, P. Singleton, R. Eggert, S.K. McCall and O. Rios, *How cerium and lanthanum as coproducts promote stable rare earth production and new alloys*. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022. **8**(3): p. 1225-1234.

271. de Farias, A.B.V., T.B. da Costa, M.G.C. da Silva and M.G.A. Vieira, *Development of novel composite adsorbents based on biopolymers/vermiculite using the ionic imprinting technique for cerium biosorption*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(6): p. 108730.
272. Shahbaz, A., *A systematic review on leaching of rare earth metals from primary and secondary sources*. Minerals Engineering, 2022. **184**: p. 107632.
273. Allahkarami, E. and B. Rezai, *A literature review of cerium recovery from different aqueous solutions*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 104956.
274. Awual, M.R., M.N. Hasan, M.M. Hasan, M.S. Salman, M.C. Sheikh, K.T. Kubra, M.S. Islam, H.M. Marwani, A. Islam and M.A. Khaleque, *Green and robust adsorption and recovery of Europium (III) with a mechanism using hybrid donor conjugate materials*. Separation and Purification Technology, 2023. **319**: p. 124088.
275. Kubra, K.T., M.M. Hasan, M.N. Hasan, M.S. Salman, M.A. Khaleque, M.C. Sheikh, A.I. Rehan, A.I. Rasee, R. Waliullah and M.E. Awual, *The heavy lanthanide of Thulium (III) separation and recovery using specific ligand-based facial composite adsorbent*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023. **667**: p. 131415.
276. Hasan, M.N., M.S. Salman, M.M. Hasan, K.T. Kubra, M.C. Sheikh, A.I. Rehan, A.I. Rasee, M.E. Awual, R. Waliullah and M.S. Hossain, *Assessing sustainable Lutetium (III) ions adsorption and recovery using novel composite hybrid nanomaterials*. Journal of Molecular Structure, 2023. **1276**: p. 134795.
277. Hasan, M.M., K.T. Kubra, M.N. Hasan, M.E. Awual, M.S. Salman, M.C. Sheikh, A.I. Rehan, A.I. Rasee, R. Waliullah and M.S. Islam, *Sustainable ligand-modified based composite material for the selective and effective cadmium (II) capturing from wastewater*. Journal of Molecular Liquids, 2023. **371**: p. 121125.
278. Awual, M.R., *Efficient phosphate removal from water for controlling eutrophication using novel composite adsorbent*. Journal of Cleaner Production, 2019. **228**: p. 1311-1319.
279. Ji, B. and W. Zhang, *Adsorption of cerium (III) by zeolites synthesized from kaolinite after rare earth elements (REEs) recovery*. Chemosphere, 2022. **303**: p. 134941.
280. Kubra, K.T., M.S. Salman, M.N. Hasan, A. Islam, S.H. Teo, M.M. Hasan, M.C. Sheikh and M.R. Awual, *Sustainable detection and capturing of cerium (III) using ligand embedded solid-state conjugate adsorbent*. Journal of Molecular Liquids, 2021. **338**: p. 116667.
281. Awual, M.R., *New type mesoporous conjugate material for selective optical copper (II) ions monitoring & removal from polluted waters*. Chemical Engineering Journal, 2017. **307**: p. 85-94.

282. Awual, M.R., M.M. Hasan, A. Islam, A.M. Asiri and M.M. Rahman, *Optimization of an innovative composited material for effective monitoring and removal of cobalt (II) from wastewater*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **298**: p. 112035.
283. Al Momani, D.E., Z. Al Ansari, M. Ouda, M. Abujayyab, M. Kareem, T. Agbaje and B. Sizerici, *Occurrence, treatment, and potential recovery of rare earth elements from wastewater in the context of a circular economy*. Journal of Water Process Engineering, 2023. **55**: p. 104223.
284. Bąk, J., P. Bulak, M. Kaczor, D. Kołodyńska and A. Bieganski, *Better Ce (III) Sorption Properties of Unprocessed Chitinous Waste from *Hermetia illucens* than Commercial Chitosans*. Materials, 2024. **17**(21): p. 5255.
285. Salman, M.S., M.N. Hasan, M.M. Hasan, K.T. Kubra, M.C. Sheikh, A.I. Rehan, R. Waliullah, A.I. Rasee, M.E. Awual and M.S. Hossain, *Improving copper (II) ion detection and adsorption from wastewater by the ligand-functionalized composite adsorbent*. Journal of Molecular Structure, 2023. **1282**: p. 135259.
286. Kubra, K.T., M.S. Salman, H. Znad and M.N. Hasan, *Efficient encapsulation of toxic dye from wastewater using biodegradable polymeric adsorbent*. Journal of molecular liquids, 2021. **329**: p. 115541.
287. Maftouh, A., O. El Fatni, S. El Hajjaji, M.W. Jawish and M. Sillanpää, *Comparative review of different adsorption techniques used in heavy metals removal in water*. Biointerface Res. Appl. Chem, 2023. **13**: p. 397.
288. Hasan, M.M., M.S. Salman, M.N. Hasan, A.I. Rehan, M.E. Awual, A.I. Rasee, R. Waliullah, M.S. Hossain, K.T. Kubra and M.C. Sheikh, *Facial conjugate adsorbent for sustainable Pb (II) ion monitoring and removal from contaminated water*. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2023. **673**: p. 131794.
289. Raji, Z., A. Karim, A. Karam and S. Khalloufi. *Adsorption of heavy metals: mechanisms, kinetics, and applications of various adsorbents in wastewater remediation—a review*. in *Waste*. 2023. MDPI.
290. Chi, J., C. Wang, G. Zhou, X. Fu, X. Chen, X. Yin, Z. Zhang and Y. Wang, *A critical review on separation and extraction of scandium from industrial wastes: Methods, difficulties, and mechanism*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023: p. 111068.
291. Salman, M.S., M.C. Sheikh, M.M. Hasan, M.N. Hasan, K.T. Kubra, A.I. Rehan, M.E. Awual, A.I. Rasee, R. Waliullah and M.S. Hossain, *Chitosan-coated cotton fiber composite for efficient toxic dye encapsulation from aqueous media*. Applied Surface Science, 2023. **622**: p. 157008.
292. Rehan, A.I., A.I. Rasee, M.E. Awual, R. Waliullah, M.S. Hossain, K.T. Kubra, M.S. Salman, M.M. Hasan, M.N. Hasan and M.C. Sheikh, *Improving toxic dye removal*

- and remediation using novel nanocomposite fibrous adsorbent. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2023. **673**: p. 131859.
293. Berfai, B.B., M. Cibian and B. Chabot, *Development and structural characterization of a three-dimensional composite adsorbent material for Cerium (III) recovery from aqueous solution*. *Materials Today Communications*, 2025. **45**: p. 112391.
294. Sheikh, M.C., M.M. Hasan, M.N. Hasan, M.S. Salman, K.T. Kubra, M.E. Awual, R. Waliullah, A.I. Rasee, A.I. Rehan and M.S. Hossain, *Toxic cadmium (II) monitoring and removal from aqueous solution using ligand-based facial composite adsorbent*. *Journal of Molecular Liquids*, 2023. **389**: p. 122854.
295. Bouchaud, B., J. Balmain, G. Bonnet and F. Pedraza, *pH-distribution of cerium species in aqueous systems*. *Journal of Rare Earths*, 2012. **30**(6): p. 559-562.
296. Waliullah, R., A.I. Rehan, M.E. Awual, A.I. Rasee, M.C. Sheikh, M.S. Salman, M.S. Hossain, M.M. Hasan, K.T. Kubra and M.N. Hasan, *Optimization of toxic dye removal from contaminated water using chitosan-grafted novel nanocomposite adsorbent*. *Journal of Molecular Liquids*, 2023. **388**: p. 122763.
297. Chen, X., Z. Huang, S.-Y. Luo, M.-H. Zong and W.-Y. Lou, *Multi-functional magnetic hydrogels based on Millettia speciosa Champ residue cellulose and Chitosan: Highly efficient and reusable adsorbent for Congo red and Cu²⁺ removal*. *Chemical Engineering Journal*, 2021. **423**: p. 130198.
298. Sinha, S.P., *Structure and bonding in highly coordinated lanthanide complexes*, in *Rare Earths*. 2005, Springer. p. 69-149.
299. Hossain, M.S., M. Shenashen, M.E. Awual, A.I. Rehan, A.I. Rasee, R. Waliullah, K.T. Kubra, M.S. Salman, M.C. Sheikh and M.N. Hasan, *Benign separation, adsorption, and recovery of rare-earth Yb (III) ions with specific ligand-based composite adsorbent*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024. **185**: p. 367-374.
300. Shimizu, S. and N. Matubayasi, *Temperature dependence of sorption*. *Langmuir*, 2021. **37**(37): p. 11008-11017.
301. Li, J., X. Zhu, Y. Zhao, M. Yang, X. Zhang, H. Chen and Q. Liu, *Highly selective recovery of lanthanum and cerium from wastewater by amidoxime-modified biochar*. *Separation and Purification Technology*, 2025: p. 133303.
302. Chaibou Yacouba, A.-R., A.E. Oral, S. Sert, I.G. Kaptanoglu, I. Natatou, S. Yusan and S. Aytas, *Removal of lanthanum and cerium from aqueous solution using chitosan-functionalized magnetite-pectin*. *Discover Water*, 2024. **4**(1): p. 1.
303. Farahmand, E., *Adsorption of cerium (IV) from aqueous solutions using activated carbon developed from rice straw*. *Open Journal of Geology*, 2016. **6**(03): p. 189.

304. El-Aryan, Y., S. Melhi, I. Ahmed, Y.A. El-Ossaily, H. Ali, B. El-Gammal and M.A. Bedair, *Exploring the adsorption potential of lanthanum (III), samarium (III), and cerium (III) from aqueous solutions utilizing activated carbon derived from date seeds*. Inorganic Chemistry Communications, 2024. **163**: p. 112331.
305. Dubey, S.S. and B.S. Rao, *Removal of cerium ions from aqueous solution by hydrous ferric oxide—a radiotracer study*. Journal of hazardous materials, 2011. **186**(2-3): p. 1028-1032.
306. Awual, M.E., M.S. Salman, M.M. Hasan, M.N. Hasan, K.T. Kubra, M.C. Sheikh, A.I. Rasee, A.I. Rehan, R. Waliullah and M.S. Hossain, *Ligand imprinted composite adsorbent for effective Ni (II) ion monitoring and removal from contaminated water*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024. **131**: p. 585-592.
307. Dan, Z., C. Ji and L. Deqian, *Separation chemistry and clean technique of cerium (IV): A review*. Journal of Rare Earths, 2014. **32**(8): p. 681-685.
308. Pansambal, S., R. Oza, S. Borgave, A. Chauhan, P. Bardapurkar, S. Vyas and S. Ghotekar, *Bioengineered cerium oxide (CeO₂) nanoparticles and their diverse applications: a review*. Applied Nanoscience, 2023. **13**(9): p. 6067-6092.
309. Jowitt, S.M., G.M. Mudd, T.T. Werner, Z. Weng, D.W. Barkoff and D. McCaffrey, *The critical metals: An overview and opportunities and concerns for the future*. 2018.
310. Kotter, R., P.G. Özuyar, I.R. Abubakar, J.H.P.P. Eustachio and N.R. Matandirotya, *Understanding rare earth elements as critical raw materials*. Sustainability, 2023. **15**(3).
311. Weber, R.J. and D.J. Reisman, *Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues*. US EPA Region, 2012. **8**: p. 189-200.
312. Gkika, D.A., M. Chalaris and G.Z. Kyzas, *Review of methods for obtaining rare earth elements from recycling and their impact on the environment and human health*. Processes, 2024. **12**(6): p. 1235.
313. Amato, A., A. Becci, I. Birloaga, I. De Michelis, F. Ferella, V. Innocenzi, N.M. Ippolito, C.P.J. Gomez, F. Vegliò and F. Beolchini, *Sustainability analysis of innovative technologies for the rare earth elements recovery*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **106**: p. 41-53.
314. Paleologos, E.K., A.-M.O. Mohamed, D.N. Singh, B.C. O’Kelly, M.E. Gamal, A. Mohammad, P. Singh, V.S. Goli, A.J. Roque and J.A. Oke, *Sustainability challenges of clean-energy critical minerals: copper and rare earths*. Environmental Geotechnics, 2025. **12**(2): p. 88-100.

315. Ramprasad, C., W. Gwenzi, N. Chaukura, N.I.W. Azelee, A.U. Rajapaksha, M. Naushad and S. Rangabhashiyam, *Strategies and options for the sustainable recovery of rare earth elements from electrical and electronic waste*. Chemical Engineering Journal, 2022. **442**: p. 135992.
316. Chowdhury, M.O.S. and D. Talan, *From Waste to Wealth: A Circular Economy Approach to the Sustainable Recovery of Rare Earth Elements and Battery Metals from Mine Tailings*. Separations (2297-8739), 2025. **12**(2).
317. Danouche, M., A. Bounaga, A. Oulakhir, R. Boulif, Y. Zeroual, R. Benhida and K. Lyamlouli, *Advances in bio/chemical approaches for sustainable recycling and recovery of rare earth elements from secondary resources*. Science of The Total Environment, 2024. **912**: p. 168811.
318. Artiushenko, O., R.F. da Silva and V. Zaitsev, *Recent advances in functional materials for rare earth recovery: A review*. Sustainable Materials and Technologies, 2023. **37**: p. e00681.
319. Jamilah, N., A.B. Cahaya and A. Riswoko, *Adsorption using selective adsorbents as an effective method for rare earth elements recovery—A review*. Reaktor, 2024. **23**(3): p. 77-91.
320. Michailidou, G., I. Koumentakou, E.V. Liakos, M. Lazaridou, D.A. Lambropoulou, D.N. Bikiaris and G.Z. Kyzas, *Adsorption of uranium, mercury, and rare earth elements from aqueous solutions onto magnetic chitosan adsorbents: A review*. Polymers, 2021. **13**(18): p. 3137.
321. Pegoraro, G.M., G.M. Carriello, L.R. Alves, H.S. Lopes, M.F. Barros, A.J. de Menezes and G.P. Mambrini, *Nanocellulose and rare earth elements: a literature review*. Cellulose, 2024: p. 1-29.
322. Tu, Y.-J., S.-C. Lo and C.-F. You, *Selective and fast recovery of neodymium from seawater by magnetic iron oxide Fe₃O₄*. Chemical Engineering Journal, 2015. **262**: p. 966-972.
323. Karamipour, A., P.K. Parsi, P. Zahedi and S.M.A. Moosavian, *Using Fe₃O₄-coated nanofibers based on cellulose acetate/chitosan for adsorption of Cr (VI), Ni (II) and phenol from aqueous solutions*. International journal of biological macromolecules, 2020. **154**: p. 1132-1139.
324. Wang, J., K. Shan, Y. Tang, N. Wu and N. Li, *The Adsorption of CTC onto CFBs: A Study on Fabrication of Magnetic Cellulose/Fe₃O₄ Beads (CFBs) and Adsorption Kinetics*. Materials, 2023. **16**(3): p. 1189.
325. Kaveh, R. and M. Bagherzadeh, *Simultaneous removal of mercury ions and cationic and anionic dyes from aqueous solution using epichlorohydrin cross-linked chitosan@ magnetic Fe₃O₄/activated carbon nanocomposite as an adsorbent*. Diamond and Related Materials, 2022. **124**: p. 108923.

326. Liu, Z., H. Wang, C. Liu, Y. Jiang, G. Yu, X. Mu and X. Wang, *Magnetic cellulose–chitosan hydrogels prepared from ionic liquids as reusable adsorbent for removal of heavy metal ions*. Chemical Communications, 2012. **48**(59): p. 7350-7352.
327. Pal, D. and S. Neogi, *Enhancement of Adhesion of Polymers by Plasma Treatment: A Critical Review*. Progress in Adhesion and Adhesives, 2025. **9**: p. 65-108.
328. Zhianmanesh, M., A. Gilmour, M.M. Bilek and B. Akhavan, *Plasma surface functionalization: A comprehensive review of advances in the quest for bioinstructive materials and interfaces*. Applied Physics Reviews, 2023. **10**(2).
329. Lobato-Peralta, D.R., E. Duque-Brito, A. Ayala-Cortés, D. Arias, A. Longoria, A.K. Cuentas-Gallegos, P. Sebastian and P.U. Okoye, *Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(4): p. 105626.
330. Ladhari, S., N.N. Vu, C. Boisvert, M.A. Polinarski, C. Venne, A. Saidi, S. Barnabe and P. Nguyen-Tri, *Biodegradable polyhydroxybutyrate microfiber membranes decorated with photoactive Ag-TiO₂ nanoparticles for enhanced antibacterial and anti-biofouling activities*. Journal of Applied Polymer Science, 2024. **141**(29): p. e55660.
331. Ibrahim, N.A., B.M. Eid and M.S. Abdel-Aziz, *Green synthesis of AuNPs for eco-friendly functionalization of cellulosic substrates*. Applied Surface Science, 2016. **389**: p. 118-125.
332. Shen, T., Y. Liu, Y. Zhu, D.-Q. Yang and E. Sacher, *Improved adhesion of Ag NPs to the polyethylene terephthalate surface via atmospheric plasma treatment and surface functionalization*. Applied Surface Science, 2017. **411**: p. 411-418.
333. Mohammadi, M.A., S. Asghari and B. Aslibeiki, *Surface modified Fe₃O₄ nanoparticles: a cross-linked polyethylene glycol coating using plasma treatment*. Surfaces and Interfaces, 2021. **25**: p. 101271.
334. Taravati, A., M. Nouri, A. Poursattar Marjani and K. Akbari Dilmaghani, *Innovative synthesis of antimicrobial Biginelli compounds using a recyclable iron oxide-based magnetic nanocatalyst*. Scientific Reports, 2025. **15**(1): p. 17909.
335. Ablouh, E.-H., Z. Kassab, F.-z.S.A. Hassani, M. El Achaby and H. Sehaqui, *Phosphorylated cellulose paper as highly efficient adsorbent for cadmium heavy metal ion removal in aqueous solutions*. RSC advances, 2022. **12**(2): p. 1084-1094.
336. Suwunwong, T., P. Patho, P. Choto and K. Phoungthong, *Enhancement the rhodamine 6G adsorption property on Fe₃O₄-composited biochar derived from rice husk*. Materials Research Express, 2020. **7**(2): p. 025511.

337. Namduri, H. and S. Nasrazadani, *Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry*. Corrosion Science, 2008. **50**(9): p. 2493-2497.
338. Sayadi, S. and F. Brouillette, *Magnetic phosphorylated lignocellulosic fibers: A hybrid material for water purification–Part I material synthesis*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025. **718**: p. 136923.
339. Park, S., J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla and D.K. Johnson, *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. Biotechnology for biofuels, 2010. **3**(1): p. 10.
340. Salem, K.S., N.K. Kasera, M.A. Rahman, H. Jameel, Y. Habibi, S.J. Eichhorn, A.D. French, L. Pal and L.A. Lucia, *Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination*. Chemical Society Reviews, 2023. **52**(18): p. 6417-6446.
341. Garvey, C.J., I.H. Parker and G.P. Simon, *On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005. **206**(15): p. 1568-1575.
342. Cao, G.S., P. Wang, X. Li, Y. Wang, G. Wang and J. Li, *A sensitive nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on Fe₃O₄–Fe₂O₃ nanocomposites*. Bulletin of Materials Science, 2015. **38**(1): p. 163-167.
343. Wu, X., A. Zhu and Z. Nan, *Preparation of hollow Fe₃O₄ spheres through a facile method and their applications*. Functional Materials Letters, 2017. **10**(06): p. 1750075.
344. Vikesland, P.J., R. Rebodos, J. Bottero, J. Rose and A. Masion, *Aggregation and sedimentation of magnetite nanoparticle clusters*. Environmental Science: Nano, 2016. **3**(3): p. 567-577.
345. Sayadi, S. and F. Brouillette, *Magnetic Phosphorylated Lignocellulosic Fibers: A Hybrid Material for Water Purification–Part II Adsorption Capacity for Metallic Anions and Cations*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025: p. 137620.
346. Petrova, T.M., L. Fachikov and J. Hristov, *The magnetite as adsorbent for some hazardous species from aqueous solutions: a review*. International Review of Chemical Engineering, Vol. 3 n. 2, March 2011, 134-152, 2011.
347. Giraldo, L., A. Erto and J.C. Moreno-Piraján, *Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization*. Adsorption, 2013. **19**: p. 465-474.
348. Chang, J., J. Zhang, H. Wang, Y. Bai, Y. Liu, Y. Bi, H. Zhang, H. Chen, S. Barnie and H. Xie, *Cr (VI) adsorption and reduction by magnetite-humic acid adsorption*

complexes under mildly acidic conditions: Synergistic/antagonistic mechanism and multi-step reaction model. Chemical Engineering Journal, 2023. **451**: p. 138648.

349. Bezerra, R.D., P.R. Teixeira, A.S. Teixeira, C. Eiras, J.A. Osajima and E.C. Silva Filho, *Chemical functionalization of cellulosic materials—main reactions and applications in the contaminants removal of aqueous medium*, in *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*. 2015, IntechOpen.
350. Liu, Y., M. Chen and H. Yongmei, *Study on the adsorption of Cu (II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles*. Chemical Engineering Journal, 2013. **218**: p. 46-54.
351. Rashid, S., C. Shen, J. Yang, J. Liu and J. Li, *Preparation and properties of chitosan–metal complex: some factors influencing the adsorption capacity for dyes in aqueous solution*. Journal of Environmental Sciences, 2018. **66**: p. 301-309.
352. Ashour, R.M., R. El-Sayed, A.F. Abdel-Magied, A.A. Abdel-Khalek, M. Ali, K. Forsberg, A. Uheida, M. Muhammed and J. Dutta, *Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies*. Chemical Engineering Journal, 2017. **327**: p. 286-296.
353. Wu, D., Y. Sun and Q. Wang, *Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites*. Journal of hazardous materials, 2013. **260**: p. 409-419.

Annexe 1

Liste des publications (Articles)

[1] Bendhiba Badredine Berfai, Mihaela Cibian, Bruno Chabot, *Development and structural characterization of a three-dimensional composite adsorbent material for Cerium(III) recovery from aqueous solution*
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112391>

Received 20 January 2025; Received in revised form 28 March 2025; Accepted 31 March 2025 Materials Today Communications 45 (2025) 112391 Available online 2 April 2025 2352-4928/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

[2] Bendhiba Badredine Berfai, Rima Hamel, Mihaela Cibian, Éric Loranger, Bruno Chabot, *Recovery of Cerium(III) from aqueous solutions via selective adsorption using a three-layer bio-based composite adsorbent*
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2026.121977>

Published in the journal Journal of Environmental Chemical Engineering (JECE-D-25-17255). Manuscript received on 16 September 2025, revised on 28 January 2026, accepted on 25 February 2026, available online on 26 February 2026, final version published on 7 March 2026.

[3] Bendhiba Badredine Berfai, Mohammed Amin Bezzekhami, Mihaela Cibian, Bruno Chabot, *Sustainable Adsorption of Ce(III) Ions: Design and Evaluation of a Magnetic Biobased Composite Material* – to be submitted to RSC Environmental Science: Nano.

Liste des publications (présentations orales)

[1] Bendhiba Badredine Berfai, Mihaela Cibian, Bruno Chabot, *Développement d'un matériau biosourcé à base de chitosane-peo pour l'adsorption de minéraux critiques et stratégiques en solutions aqueuses*. The 2nd International Conference on Materials for

Environment, Energy and Bioresource Applications , 2023, - Trois-Rivieres, QC, Canada.

[2] Bendhiba Badredine Berfai, Mihaela Cibian, Bruno Chabot, *Adsorbant de nanofibres de chitosane-PEO pour la captation du Ce(III) en solution aqueuse.* ,

List des publications (Posters)

[1] Bendhiba Badredine Berfai, Mihaela Cibian, Bruno Chabot, *Adsorption des ions de cérium par des nanofibres électrofilées de chitosane/PEO*. Symposium étudiant du CQMF 2023 QCAM Student Symposium 2023 – Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 8 et 9 décembre 2023.

[2] Bendhiba Badredine Berfai, Rima Hamel, Mihaela Cibian, Éric Loranger, Bruno Chabot, *Adsorption and recovery of Cerium(III) from an aqueous solution using a three-layer bio-based composite adsorbent*. International Conference on Functional Material Development (ICFMD-2025) 18-20 October 2025 – Annaba, Algeria.