



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Chimie Analytique et Environnement*

Par :

Mlle BENAÏSSA Asma

Sur le thème

Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260

Soutenue publiquement le **Mars 2017** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de Thèse
Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BAHMANI Abdellah	Maitre de conférences A	Université d'Oran	Examineur
Mr BOUSSALEM Smain	Professeur	Université d'Ain Témouchent	Examineur

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicace

*A mes parents qui me sont les plus chers et qui
m'ont toujours soutenu sans relâche durant toutes
mes années d'études*

A mon âme de sœur Sara

A mes chers frères Zaki et Amine

A toute ma famille et mes copines,

A tous ceux qui me sont chers....

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification "LTSF" de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, sous la direction de Monsieur **ABDERRAHIM Omar**, Professeur à l'Université de Tlemcen, à qui J'adresse ma profonde reconnaissance pour avoir dirigé avec intérêt ce travail de thèse, pour ses nombreux conseils et ses qualités scientifiques. Egalement, je le remercie énormément pour le temps qu'il m'a consacré et pour les idées ingénieuses qui resteront des exemples à suivre pour moi.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **DIDI Mohamed Amine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail et m'ont autorisée à le soutenir. Mes vifs remerciements s'adressent à Messieurs : **Choukchou Braham Abderrahim**, Professeur à l'Université de Tlemcen, Monsieur **Bahmani Abdellah** Maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologies d'Oran (U.S.T.O), et **Boussalem Smaine** Professeur à l'Université d'Ain Témouchent, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en jugeant ce travail.

Je remercie également M^{lle}. **BENAOUDA Wafaa** pour son soutien technique et moral, si précieux tout au long de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire pour la bonne ambiance partagée durant cette période.

ABBREVIATIONS

Az(III)	Arsenazo (III)
Cd^{2+}	Cadmium
CGP	Carbone graphite poreux
C_0	Concentration initial en métal
C_e	Concentration en métal à l'équilibre
DVB	Divinylbenzène
CPL	Extraction en phase solide
EPS	Chromatographie en phase solide
ELL	Extraction liquide-liquide
k_1	Constante de vitesse de sorption
k_{-1}	Constante de vitesse de désorption
k_2	Constante de vitesse
K_d	Constante d'équilibre
K_E	Constante d'Elovich
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
K_W	Constante de Webber
La^{3+}	Lanthane
m	Masse de la résine utilisée
θ	Taux de recouvrement
PAN	1-(2-pyridylazo)-2- naphthol
PAR	4-(2-pyridylazo) resorcinol
Pb^{2+}	Plomb
PS-DVB	Copolymères styrène-divinylbenzène
q_e	Capacité d'extraction à l'équilibre
q_m	Capacité d'extraction à la saturation
q_t	Capacité d'extraction à l'instant t
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)
Rdt	Rendement d'extraction (%)
REI	Résine échangeuse d'ions
t	Temps de contact (s)
T	Température absolue (K)
Tpm	Tour par minute
TP 207	Résine Lewatit TP 207
TP 260	Résine Lewatit TP 260
TP 214	Résine Lewatit TP 214
V	Volume de la solution
ΔG°	Variation d'enthalpie libre standard
ΔH°	Enthalpie
ΔS°	Entropie standard

Sommaire

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

Chapitre I

Différentes méthodes de séparation, d'extraction et de purification

I. Introduction	3
I.1- La précipitation chimique	3
I.2- La flottation	4
I.3- L'électrolyse	4
I.4- L'épuration biologique	6
I.5- Les procédés membranaires	6
I.6- L'extraction	6
I.6.1- L'extraction liquide-liquide	7
I.6.2- L'extraction solide-liquide	8
II. L'extraction liquide-solide	8
II.1- Introduction	8
II.2- Principe	9
II.3- Historique	9
II.4- Choix de la phase solide	9
II.5- Processus d'extraction	10
II.6- Mécanisme de l'extraction liquide-solide	11
II.6.1- Adsorption	11
II.6.2- Echange d'ions	12
II.6.3- Partage d'ions	13
II.6.4- Complexation	13
II.6.5- Chélation	13
II.7- Différents modes d'extraction en phase solide	14
II.8- Avantages de l'extraction liquide-solide	15
II.9- Applications de l'extraction liquide-solide	15
III. Cinétique de sorption	16
III.1- Introduction	16
III.2- Modélisation des cinétiques de sorption	17
III.3- Processus globale de sorption	17
III.3.1- Modèle du pseudo-premier ordre	17
III.3.2- Modèle du pseudo-second ordre	18
III. 4- Modèles de diffusion	19
III.4.1- Cinétiques d'adsorption contrôlées par la diffusion externe	19
III.4.2- Cinétiques d'adsorption contrôlées par la diffusion intra-particulaire	19
IV- Equilibre de sorption	20

Sommaire

IV.1- Approche expérimentale : Isothermes d'adsorption	20
IV.2- Modélisation des isothermes	22
IV.2.1- Modèle de Langmuir	22
IV.2.2- Modèle de Freundlich	23
IV.2.3- Modèle de Temkin	24
IV.2.4- Modèle d'Elovich	25
IV.2.5- Modèle de Dubinin-Radushkevich	25
IV.3- Approche thermodynamique	26
V. Etude par plan d'expérience	27
V.1 Introduction	27
V.2 Méthodologie des plans d'expériences	28
V.2.1 La recherche des facteurs influents	28
V.2.2 Domaines expérimentale des facteurs	28
V.2.3 La modélisation	29
V.2.4 L'optimisation	29
V.3 Notions de modélisation mathématique	29
V.4 Surfaces de réponse	29
Références	31

Chapitre II

Généralités sur les supports solides

I. Introduction	35
II- Propriétés physico-chimiques des supports solides utilisés pour l'EPS	35
II-1- Propriétés physiques	35
II-2- Propriétés chimiques	37
III- Supports employés en EPS	37
III.1- Les adsorbants polaires	37
III.1.1- Les silices	37
III.1.2- Les silices greffées	37
III.1.3- Les alumines activées	38
III.1.4- Applications	39
III.2- Les adsorbants carbonés	39
III.2.1- Le charbon actif	39
III.2.2- Carbone graphite poreux	40
III.2.3- Applications	40
III.3- Les échangeurs d'ions	40
IV. Les résines échangeuses d'ions	42
IV.1- Définition	42
IV.2- Historique	42
IV.3- Principes élémentaires de l'échange d'ion	43

Sommaire

IV.4- Mécanisme de l'échange ionique	44
IV.5- Structure des résines échangeuses d'ions	45
IV.5.1- Squelette organique	45
IV.5.2- Groupes fonctionnels	47
IV.5.2.1- Echangeurs de cations sulfoniques ou carboxyliques fortement acide	47
IV.5.2.2- Echangeurs de cations faiblement acides	47
IV.5.2.3- Echangeurs d'anions	47
IV.5.2.4- Autres types d'échangeurs	48
IV.5.3- Contre-ions mobiles	49
IV.6- Propriétés générales des REI	49
IV.6.1- Taux de réticulation	49
IV.6.2- Porosité du squelette	50
IV.6.3- Résines macroporeuses	50
IV.6.4- Taille de grain et granulométrie	51
IV.6.5- Capacité d'échange	51
IV.6.5.1- Capacité totale	51
IV.6.5.2- Capacité utile	52
IV.6.6- Stabilité et dégradation	52
IV.6.6.1- Dégradation mécanique	52
IV.6.6.2- Dégradation thermique	53
IV.6.6.3- Dégradation chimique du squelette	53
IV.6.7- Rétention d'humidité	53
IV.6.8- Adsorption des solutés	54
IV.6.9- Masse volumique	55
IV.6.10- Sélectivité	55
V. Application des REI	57
VI. Généralités sur les résines Lewatit TP 207, TP 260 et TP 214	57
VI.1- Lewatit TP 207	58
VI.2- Lewatit TP 260	58
VI.3- Lewatit TP 214	59
Références	61

Chapitre III

Impact des métaux lourds et des terres rares sur l'environnement.

I. Impact des métaux lourds

I.1 Introduction	64
I.2 Généralités sur les métaux lourds	64
I.2.1- Définition	64

Sommaire

I.2.2- Pollution par les métaux lourds	65
I.2.2.1- Effets sur l'environnement	65
I.2.2.2- Les effets sur la santé	65
I.3 Pollution par le plomb	66
I.3.1- Historique	66
I.3.2- Caractéristiques physico-chimiques du plomb	67
I.3.3- Spéciation en phase aqueuse	67
I.3.4- Les sources du plomb dans l'environnement	68
I.3.4.1- les sources naturelles	68
I.3.4.2- les sources anthropiques	68
I.3.5- Utilisations industrielles	68
I.3.6- Devenir du plomb dans l'environnement	68
I.3.7- Devenir du plomb dans notre organisme	69
I.3.8- Toxicité du plomb	69
I.4 Pollution par le cadmium	70
I.4.1- Historique	70
I.4.2- Propriétés du cadmium	70
I.4.2.1- Propriétés physiques	70
I.4.2.2- Propriétés chimiques	70
I.4.2.3- Propriétés biologiques	71
I.4.3- Principales sources d'exposition	71
I.4.4- Utilisations du cadmium	71
I.4.5- Comportement dans l'eau	71
I.4.6- Toxicité	72
I.4.6.1- Toxicité aiguë	72
I.4.6.2- Toxicité chronique	72
II. Impact des terres rares	
II.1 Généralités sur les terres rares	74
II.1.1- Historique	74
II.1.2- Définition	74
II.1.3- Propriétés	75
II.1.4- Applications des terres rares	76
II.1.5- Ressources	79
II.1.5.1- Gisements primaires	79
II.1.5.2- Gisements secondaires : les placers	79
II.1.5.3- Principaux minerais	80
II.1.6- Toxicité des terres rares	80
II.2 Généralités sur le lanthane	81
II.2.1- Description générale	81
II.2.2- Propriétés du lanthane	81

II.2.3- Ressources	82
II.2.4- Utilisation du lanthane	82
II.2.5- Toxicité et impact sur l'environnement	83
II.2.5.1- Effets sur la santé	83
II.2.5.2- Effets sur l'environnement	83
Références	84

Chapitre IV

Partie expérimentale

I- Introduction	87
II- Réactifs et résines utilisés	87
III- Appareils et instruments utilisés	88
IV. Préparation des solutions	88
IV.1. Préparation d'une solution mère de nitrate de lanthane 0,1 M	88
IV.2. Préparation d'une solution mère de nitrate de plomb 0,1 M	88
IV.3. Préparation d'une solution mère de nitrate de cadmium 0,1 M	88
IV.4. Préparation d'une solution d'arsénazo (III) 10^{-3} M	89
IV.5. Préparation d'une solution du 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) 10^{-3} M	89
IV.6- Préparation de la solution du 1-(2-pyridylazo)-2- naphтол (PAN) 10^{-3} M	89
IV.7- Préparation d'une solution tampon à pH 3,3	89
IV.8- Préparation d'une solution tampon à pH 10	89
IV.9- Préparation d'une solution tampon à pH 13	89
V. Lavage des résines	89
VI- Extraction des métaux par les extractants utilisés	90
VI.1. Extraction des ions La(III) par les résines Lewatit TP 207 et Lewatit TP 260	90
VI.2. Extraction des ions Pb(II) par les résines Lewatit TP 207 et Lewatit TP 260	91
VI.3. Extraction des ions Pb(II) et Cd(II) par la résine Lewatit TP 214	92
VII. Dosage des métaux La(III), Pb(II), Cd(II) par spectrophotométrie UV-visible	93
VII.1. Dosage de l'ion La(III)	93
VII.2. Dosage de l'ion Pb(II)	94
VII.3. Dosage de l'ion Cd(II)	94
Références	95

Chapitre V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 207

I.1 Introduction	96
I.2 Courbe d'étalonnage	96

Sommaire

I.3 Extraction de La^{3+} par la résine Lewatit TP207	97
I.3.1. Effet du pH de la solution	97
I.3.2. Effet du temps de contact	99
I.3.2.1 Recherche du temps de l'équilibre	99
I.3.2.2- Modélisation de la cinétique de sorption des ions La^{3+}	101
I.3.2.3- Etapes limitantes dans le processus de sorption des ions La^{3+}	104
I.3.3 Effet de la concentration initiale en La^{3+}	106
I.3.3.1- Isotherme de sorption	106
I.3.3.2- Modélisation de l'isotherme de sorption des ions La^{3+}	107
I.3.3.2.1- Isotherme de Langmuir	107
I.3.3.2.2- Isotherme de Freundlich	108
I.3.3.2.3- Modèle d'Elovich	108
I.3.4 Effet de la force ionique	109
I.3.5 Effet de la température	110
I.3.5.1- Effet de la température sur l'efficacité de l'extraction	110
I.3.5.2- Détermination des paramètres thermodynamiques de l'extraction	111
I.3.6 Désorption des ions La(III) sorbés sur la Lewatit TP207	112
I.3.6.1- Effet de la nature de l'éluant	112
I.3.6.2- Effet de la concentration de l'éluant	113
I.3.6.3- Cinétique d'éluion des ions La^{3+}	114

II. Extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 260

II.1 Introduction	115
II.2 Extraction de La^{3+} par la résine Lewatit TP 260	115
II.2.1- Effet du pH de la solution	115
II.2.2. Effet du temps de contact	118
II.2.2.1- Modélisation de la cinétique de sorption des ions La^{3+} par la Lewatit TP 260	120
II.2.2.2- Etude de la diffusion des ions La^{3+}	122
II.2.3- Effet de la concentration initiale en La(III)	123
II.2.3.1- Effet sur l'efficacité de la rétention	123
II.2.3.2- Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions La^{3+} sur la Lewatit TP 260	124
II.2.4- Effet d'ion commun	126
II.2.5- Effet de la température	127
II.2.5.1- Effet sur l'avancement de l'extraction	127
II.2.5.2- Détermination des paramètres thermodynamiques	128
II.2.6- Etude de l'éluion des ions La(III) via la résine Lewatit TP 207	129

III. Extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 207

III.1 Introduction	131
III.2 Courbe d'étalonnage de Pb^{2+} par le PAR	131
III.3 Effet du pH de la phase aqueuse	132

III.4 Effet du temps de contact	135
III.5 Effet de la concentration initiale en Pb(II)	137
III.6 Effet de la force ionique	138
III.7 Effet de la température	140
III.7.1- Effet de la température sur l'évolution de l'extraction de Pb(II)	140
III.7.2- Calcul des paramètres thermodynamiques	142
III.8 Modélisation de la cinétique de la sorption des ions Pb(II)	143
III.9 Etude diffusionnelle de l'extraction des ions Pb(II)	145
III.10 Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions Pb(II)	147
III.11 Etude de l'élution de Pb(II) par différents sels et acides	148
III.11.1- Effet de la nature de l'éluant	148
III.11.2- Effet de la concentration de l'éluant	149

IV. Extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 260

IV.1 Effet du pH de la phase aqueuse	151
IV.2 Effet du temps d'agitation	151
IV.3 Effet de la concentration initiale en Pb(II)	153
IV.4 Effet de la force ionique	154
IV.5 Effet de la température	155
IV.6 Etude cinétique de l'extraction des ions Pb(II)	157
IV.6.1 Modèle de pseudo-premier ordre	158
IV.6.2 Modèle de pseudo-second ordre	158
IV.7 Etude de la diffusion des ions Pb(II)	159
IV.7.1 Diffusion externe	159
IV.7.2 Diffusion interne	160
IV.7.3 Diffusion par réaction chimique	160
IV.8 Modélisation d'isotherme d'adsorption des ions Pb(II)	161
IV.8.1- Isotherme de Langmuir	162
IV.8.2- Isotherme de Freundlich	162
IV.8.3- Isotherme d'Elovich	162
IV.9 Régénération de la résine Lewatit TP 260	163

V. Extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214

V.1 Courbe d'étalonnage de Cd(II) par le PAN	165
V.2 Etude paramétrique	166
V.2.1- Effet du pH initial	166
V.2.2- Effet du temps d'agitation	168
V.2.2.1- Modélisation de la cinétique de la sorption des ions Cd(II) par la Lewatit TP 214	169
V.2.2.2- Etude de la diffusion des ions Cd(II)	170
V.2.3- Effet de la concentration initiale en ions Cd(II)	172
V.2.3.1- Capacité de sorption	172

Sommaire

V.2.3.2- Modélisation d'isothermes d'adsorptions des ions Cd(II)	173
V.2.4- Effet de l'ajout de sels en phase aqueuse	174
V.2.4.1-Effet de la nature du sel ajouté	175
V.2.4.2- Effet de la force ionique de la phase aqueuse	176
V.5 Effet de la température	177
V.5.1- Effet du chauffage sur le procédé d'extraction	177
V.2.5.2- Calcul des paramètres thermodynamique	178

VI. Extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 214

VI.1 Effet du pH initial	180
VI.2 Effet du temps de contact	181
IV.2.1 Modélisation de la cinétique de la sorption des ions Pb (II)	181
IV.2.2 Etude de la diffusion des ions Pb(II)	183
IV.3. Effet de la concentration initiale en Pb(II)	184
VI.3.1- Modélisation d'isotherme de sorption des ions Pb(II) sur la résine Lewatit TP 214	185
IV.4 Effet de la nature de sel ajouté en phase aqueuse	186
IV.5 Effet de la température	187

VII. Etude de la sorption de La(III) et de Pb(II) par un plan factoriel 3³

VII.1 Introduction	190
VII.2 L'extraction du La(III) par la Lewatit TP 207	190
VII.2.1 Le domaine expérimentale	190
VII.2.2 La matrice d'expériences	190
VII.2.3 Réalisation du modèle mathématique	191
VII.2.4 Conclusion	192
VII.2.5 Surface de réponse	192
VII.2.5.1 Surface de réponse en fonction de pH et de la [La(III)] _i à t = 14min	193
VII.2.5.2 Surface de réponse en fonction de t et de la [La(III)] _i à pH = 3	194
VII.2.5.3 Surface de réponse en fonction de t et de pH à [La(III)] _i = 3,5 10 ⁻² M	194
VII.2.6 Qualité du modèle	195
VII.3 L'extraction du La(III) par la Lewatit TP 260	197
VII.3.1 Le domaine expérimentale	197
VII.3.2 La matrice d'expériences	197
VII.3.3 Réalisation du modèle mathématique	198
VII.3.4 Conclusion	198
VII.3.5 Surface de réponse	198
VII.3.5.1 Surface de réponse en fonction de pH et de la [La(III)] _i à t = 14min	199
VII.3.5.2 Surface de réponse en fonction de t et de la [La(III)] _i à pH = 3,5	199
VII.3.5.3 Surface de réponse en fonction de t et de pH à [La(III)] _i = 3,5 10 ⁻² M	200
VII.3.6 Qualité du modèle	200
VII.4 L'extraction du Pb(II) par la Lewatit TP 207	202

Sommaire

VII.4.1 Le domaine expérimentale	202
VII.4.2 La matrice d'expériences	202
VII.4.3 Modélisation – évaluation des effets des paramètres	203
VII.4.4 Surface de réponse	203
VII.5 L'extraction du Pb(II) par la Lewatit TP 260	206
VII.5.1 Le domaine expérimentale	206
VII.5.2 La matrice d'expériences	206
VII.5.3 Conclusion préliminaires	208
VII.5.4 Surface de réponse	208
VII.5.5 Qualité du modèle	210
Références	211
Conclusion générale	215



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis l'explosion de l'industrie chimique au début du XX^{ème} siècle et l'utilisation de produits de synthèse dans la vie quotidienne, des quantités croissantes de substances chimiques d'origines industrielles, agricoles ou domestiques, n'ont cessé d'être émises dans l'environnement. Cet accroissement parfois immodéré de ces activités est à l'origine de pollutions anthropiques de natures très diverses (physiques, chimiques, microbiologiques...).

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique. La pollution de l'eau par les métaux en particulier, est un problème de taille par la diversité des espèces, leurs sources et leurs caractéristiques. L'activité humaine en est la principale cause : rejets industriels, urbains, agricoles, ou encore accidentels. Bien que leur contribution soit mineure, les rejets d'origines naturelles sont également à prendre en compte. Tous ces déversements conduisent à la présence d'espèces métalliques dans les eaux souterraines, eaux de mers et eaux douces (lacs et rivières) ; le problème majeur étant que les métaux ne sont pas biodégradables. Tout au long de la chaîne alimentaire, certaines espèces vont donc se concentrer dans des organismes vivants (poissons, mollusques, légumes, etc...) consommés par l'homme. De plus, on a aussi les risques environnementaux que pourrait engendrer les terres rares, comme ressource non-renouvelable, mal répartie, et essentielle à notre modernité provenant des équipements électroniques.

Cette situation alarmante doit pousser les acteurs concernés, de près ou de loin, à trouver des méthodes de dépollution ou de proposer des procédés industriels moins polluants afin de préserver nos ressources en eau et assurer une continuité de la vie à toutes les espèces existantes sur terre et aussi préserver la faune et la flore. De nos jours, dans la plupart des pays développés, la majeure partie des eaux usées et des effluents industriels est traitée afin de protéger la qualité du milieu récepteur. Du fait d'une utilisation de plus en plus intensive de la ressource en eau (croissance démographique et développement de l'activité), le recyclage des eaux usées apparaît dès à présent comme une nécessité.

Les procédés physico-chimiques de traitement et épuration des eaux en général, et des eaux usées en particulier contenant des ions métallifères, sont efficaces mais leurs coûts énergétiques sont souvent très élevés. Dans l'optique de pouvoir fixer ces ions métalliques, de nombreux supports organiques disponibles et peu coûteux tels que les résines synthétiques et

les phases polymériques, ont été développés et ont montré un fort potentiel de préconcentration.

Aujourd'hui l'extraction en phase solide est de loin la méthode la plus utilisée pour le traitement des effluents liquides. C'est un domaine très actif des sciences séparatives et de nombreuses compagnies actuellement produisent et développent de nouvelles phases d'extraction. Son émergence est particulièrement liée aux réglementations sur les solvants organiques mais aussi au fait que l'extraction liquide-liquide, longtemps utilisée, ne peut être appliquée à l'extraction de composés polaires qui ont peu d'affinité pour ces solvants.

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du lanthane (III), plomb (II) et du cadmium (II), en milieu nitrate, par les résines commerciales Lewatit TP207, TP260, TP214. Le but recherché était de déterminer, pour chaque métal, les principaux paramètres d'extraction. La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, temps de contact, concentration initiale en métal et de la force ionique. Nous nous sommes par ailleurs intéressés à l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-solide pour chaque métal, et cela afin de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'extraction.

Le travail réalisé est représenté dans ce document en cinq grandes parties :

- ❖ la première partie est dédiée à une brève introduction aux différentes techniques de traitement des eaux,
- ❖ dans la deuxième partie sont présentées des généralités sur les supports solides utilisés dans l'extraction en phase solide,
- ❖ la troisième partie est consacrée à la description des métaux lourds et les terres rares,
- ❖ la quatrième partie décrit l'ensemble des expériences réalisées pour mener à bien ce travail,
- ❖ dans la cinquième partie, nous exposons les résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.
- ❖ La sixième partie traite la modélisation des essais d'extraction par un plan d'expériences afin de déterminer les zones d'intérêts.

Enfin, une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus est présentée.

CHAPITRE I

***DIFFERENTES METHODES DE
SEPARATION, D'EXTRACTION ET
DE PURIFICATION***

Différentes méthodes de séparation, d'extraction et de purification

I- Introduction

L'eau est indissociable de la vie de l'ensemble des êtres vivants dont elle a influencé l'histoire et conditionné le développement. Elle peut être porteuse de maladies infectieuses dues à des bactéries ou des virus, elle peut être également le réceptacle de divers polluants organiques et inorganiques d'où la nécessité de la protéger et de la traiter avant tout usage domestique. Ce chapitre présente les différentes techniques les plus fréquemment utilisées même à l'échelle industrielle pour le traitement des rejets liquides. Elles sont décrites et discutées en insistant particulièrement sur l'extraction liquide-solide qui a fait l'objet de ce travail.

I.1- La précipitation chimique

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [1]. Dans le traitement des eaux usées, la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous formes d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'aux pH de solubilité minimale [2]. Les particules formées par cette réaction sont retirées de la solution par décantation et/ou filtration.

En pratique, l'efficacité d'un procédé de précipitation chimique dépend de plusieurs facteurs tels que :

- Le coût du réactif, sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se trouvera inévitablement dans les eaux, dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La présence d'autres constituants qui peuvent inhiber la réaction de précipitation.
- Le pH intervient dans la plupart de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [3].

I.2- La flottation

La flottation est une opération unitaire utilisée pour séparer des particules solides ou liquides (phase dispersée) d'une phase liquide (phase continue). Le principe repose sur la capture de corps en suspension dans une pulpe à traiter, par des collecteurs flottants, le plus souvent des bulles d'air. Si les particules mises en contact avec les bulles sont captées par ces dernières, elles peuvent monter à la surface de la cellule, où ces agglomérats sont retenus dans une mousse qui est ensuite évacuée du procédé par déverse ou raclage. La séparation peut être sélective. Ce procédé fait appel à la différence de masse volumique entre les deux phases présentes [4]. Plusieurs cas peuvent être distingués :

- si la masse volumique de la phase dispersée est nettement inférieure à celle de la phase continue, la séparation, qui s'effectue automatiquement, est dite naturelle ;
- si la masse volumique de la phase dispersée est légèrement inférieure à celle de la phase continue, la flottation est dite assistée, puisque des moyens extérieurs doivent être mis en œuvre pour améliorer la séparation ;
- si la masse volumique de la phase dispersée, à l'origine supérieure à celle de la phase continue, est artificiellement réduite, la flottation est dite provoquée. La qualité de la flottation provoquée dépend surtout des interactions physico-chimiques et hydrodynamiques entre les trois phases solides, liquide et gaz.

I.3- L'électrolyse

L'électrolyse permet de réaliser des oxydations et des réductions, par conséquent elle modifie la nature des espèces dissoutes (changement du degré d'oxydation en chimie minérale ou de fonction en chimie organique). Le principe de séparation consiste à éliminer une espèce dissoute (ou plusieurs) sous forme d'un solide déposé sur (ou dans) une électrode. La qualité de ce dernier (le dépôt) et son adhérence sont influencées par les conditions opératoires et le milieu [5]. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode et une cathode (Voir figure 1).

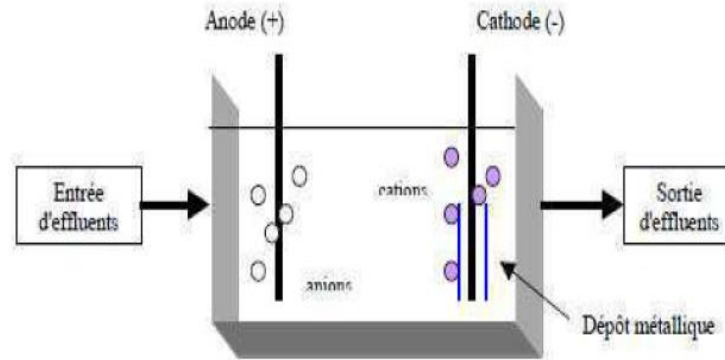


Figure 1 : Schéma d'une électrolyse simple [6].

L'électrolyse peut être menée à des fins de préparation, de séparation ou d'analyse. Dans ce dernier cas, soit la quantité d'électricité mise en jeu au cours de la réaction électrochimique est mesurée soit le dépôt sur l'électrode est pesé. Un avantage de cette méthode est que les conditions opératoires sont parfaitement maîtrisées.

Le domaine d'application est très étendu car la réaction électrochimique peut affecter directement l'espèce à séparer, si elle est électro-active, ou indirectement. A titre d'exemples, on peut citer [5,7] :

- Réduction du cadmium Cd^{+2} sur électrode de mercure,
- Oxydation du Pb^{+2} en oxyde de plomb sur électrode de platine,
- Précipitation de chlorure sous forme de chlorure d'argent sur une électrode d'argent,
- La destruction des cyanures par oxydation en cyanates moins toxiques,
- La réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent (moins toxique) par l'intermédiaire des ions ferriques en milieu acide...etc.

Les différents avantages et inconvénients de cette technique sont regroupés dans le tableau 1 suivant [7] :

Tableau 1 : Avantages et inconvénients de l'électrolyse simple [7]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Extraction des métaux dissous, - Cout d'exploitation faible, - Peu consommatrice d'énergie, - Permet de réduire la quantité des réactifs de précipitation, - Permet de réduire le volume des boues formées. 	<ul style="list-style-type: none"> - Le flux hors métal n'est pas changé (présence de sels), - Surveillance nécessaire de la concentration du bain, - Remplacement périodique des cathodes, - La concentration en métaux doit être supérieure à 0.1 g/l.

I.4- L'épuration biologique

C'est le procédé le plus utilisé pour restaurer la qualité de l'eau en la débarrassant de ses principales impuretés. Elle consiste à mettre la matière organique contenue dans les eaux usées au contact d'une masse de micro-organismes. Cette dernière est composée essentiellement de bactéries et de protozoaires qui vont se nourrir de la matière organique et la dégrader. Elle reproduit dans des réacteurs spécifiques, un phénomène qui se serait déroulé naturellement dans les rivières. Ce traitement est indispensable, mais insuffisant car :

- ❖ en dessous de 5 °C, l'activité bactérienne est stoppée,
- ❖ les bactéries éliminent difficilement les phosphates, les éléments toxiques et les polluants non biodégradables [8].

I.5- Les procédés membranaires

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide. Pour ce faire, des membranes (barrières minces) de perméabilité sélective sont utilisées, qui sous l'effet d'une force laissent passer sélectivement des substances entre les deux milieux qu'elles séparent [9]. Cette force peut être un gradient de concentration, de pression, ou de potentiel électrique. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée rétenta alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat [10]. Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique...) et des conditions hydrodynamiques d'opération [9]. Actuellement, un nombre important de membranes sont utilisées et classées suivant leur domaine d'utilisation, leur structure, leur mode de fabrication, leur mode de fonctionnement ou leur nature chimique.

I.6- L'extraction

L'extraction consiste à éliminer, vers une autre phase, un ou plusieurs espèces chimiques présentes dans un mélange. Cette technique repose sur l'utilisation d'un moyen d'extraction qui sépare sélectivement le composé à extraire, sur la base de ces propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction doit être pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange initial, alors que le composé à extraire doit posséder plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les

composants principaux du mélange initial. L'opération d'extraction se déroule en deux étapes [11] :

- une première étape de transfert du composé à extraire du mélange initial vers le moyen d'extraction,
- une deuxième étape de séparation du moyen d'extraction du mélange principal.

On distingue plusieurs techniques d'extraction, les plus utilisées sont :

I.6.1- Extraction liquide-liquide : L'extraction liquide-liquide constitue une opération unitaire de génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Généralement, on met en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ses constituants est appelée raffinat. En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives [12] :

- ✓ Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- ✓ Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certaines cas, la mise en œuvre d'autres forces telle qu'une force centrifuge, champ électrique...etc.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tels que la distillation, la cristallisation, la précipitation, ...etc. Dans certains cas, elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, telles que [13] :

- La séparation de constituants à point d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- La séparation azéotropique,
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques),

- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

Les inconvénients d'une extraction liquide-liquide sont bien connus tels que [14] :

- La multiplication des cycles d'extraction pour obtenir un rendement optimum,
- Utilisation d'importants volumes de solvants organiques dont les coûts de recyclage deviennent de plus en plus élevés,
- Difficulté d'émulsion qui ne permet pas la récupération de 100 % de l'extrait,
- Traces de solvants organiques et extractants dans le raffinat qui nécessite un traitement supplémentaire.

I.6.2- L'extraction solide-liquide : L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un solide piégé dans le solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [15].

II- Extraction liquide-solide

II.1- Introduction

L'extraction liquide-solide ou Extraction Phase Solide EPS (Solid Phase Extraction), est apparue comme une alternative à l'extraction liquide-liquide, en remplaçant le solvant organique par un support solide non polluant et facilement régénérable. Ceci a poussé les chercheurs à développer des matériaux organiques et inorganiques tels que les résines, les zéolites, les silices et les argiles. La capacité d'extraction de ces solides est accrue par l'incorporation d'un ligand organique dans la matrice solide [16].

L'extraction liquide-solide a constitué un outil puissant et nécessaire pour le développement des méthodes d'analyse des polluants organiques à très faible concentration dans l'eau. Depuis son introduction dans les protocoles de prétraitement de l'échantillon, cette méthode a subi beaucoup de modifications et d'adaptations en fonction de la nature des analytes à extraire et en fonction des objectifs recherchés.

II.2- Principe

L'extraction liquide-solide est un procédé de transfert de matière (une ou plusieurs espèces) d'une phase liquide vers une phase solide. Son principe repose sur la distribution des composés à extraire entre une phase liquide riche en analyte, et une phase solide (adsorbant, agent chélatant ou résines échangeuses d'ions,...). Cette distribution est gouvernée par des mécanismes de rétention basés sur les différences d'interactions moléculaires entre l'analyte, le site actif du support solide, et la phase liquide [17]. En effet, un support solide peut être performant pour la rétention d'une espèce donnée dans une matrice donnée. Donc, de nombreux paramètres guident le développement d'une procédure SPE, comme par exemple, si la matrice est modifiée (nature, volume, présence d'autres ions interférents,...), les facteurs de rétention (taux et sélectivité) changent [18]. L'optimisation de chacun de ces paramètres semble nécessaire dans le but de développer une méthode efficace, rapide et fiable.

II.3- Historique

Par sa mise en œuvre décrite précédemment, il apparaît clairement que l'extraction sur phase solide est bien fondée sur un processus chromatographique, le support solide jouant le rôle de phase stationnaire et le solvant de l'échantillon puis l'éluant jouant successivement le rôle de phase mobile.

Les trois chercheurs, Reginald Adams, Thomas Good et Michael Telepchak, sont les premiers à faire évoluer l'EPS dès 1974. Ils ont découvert par hasard des applications à cette méthode, suite à des erreurs de manipulations sur des colonnes analytiques C18 destinées au départ à la chromatographie en phase liquide [19]. La première publication dans ce domaine est apparue en 1978 ; elle concernait les colonnes SepPak [20]. En 1980, des colonnes échangeuses d'ions étaient utilisées pour l'extraction. En 1986, la première colonne à phase co-polymérique était introduite sur le marché par Telepchak, suivie par d'autres développements [21].

II.4- Choix de la phase solide

Le choix de la phase solide revêt une importance capitale, il est régi par les critères suivants [22] :

- ❖ La phase solide doit être insoluble dans l'eau,
- ❖ Possibilité d'être imprégnée par des extractants organiques,
- ❖ Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,

- ❖ Simplicité du procédé de recyclage.

II.5- Processus d'extraction

Le processus d'extraction se compose de quatre étapes détaillées dans la figure 2 [22].

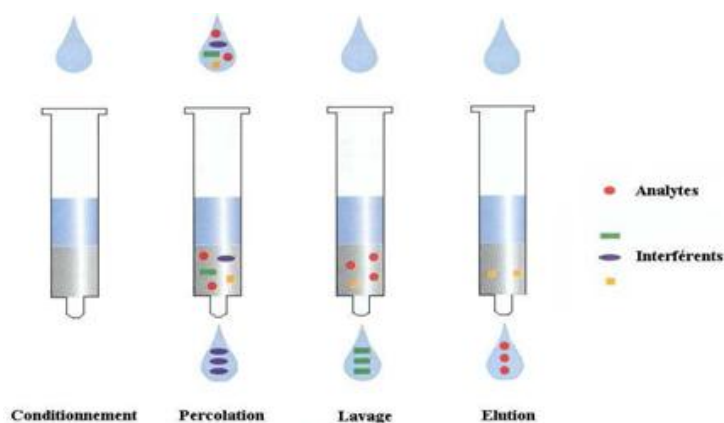


Figure 2 : Etapes importantes dans une extraction liquide-solide

- La première étape est le conditionnement par des lavages préliminaires de la phase solide (support) afin d'éliminer les contaminants (impuretés et produits résiduels de synthèse) piégés dans les pores. Elle permet d'activer les sites de rétention et la solvataion des groupements fonctionnels pour favoriser les interactions avec le soluté (analyte).
- La seconde étape est la fixation de l'analyte (sorption en surface et en profondeur) de l'échantillon sur la phase solide. Le but est de provoquer une rétention quantitative des analytes d'intérêt sur le solide, pour un maximum d'efficacité, le contact entre la phase solide et l'échantillon doit être optimal.
- L'étape suivante est le lavage de la phase solide afin d'éliminer les interférents faiblement retenus. Il faut choisir des solvants de faibles forces éluantes (exemple : solution méthanol/eau) pour n'éluier que les interférents et de conserver la structure et la morphologie de la phase solide. Il est recommandé à la fin de cette étape d'assécher le support pour évaporer les traces de solvant de lavage. Cette étape améliore le rendement d'extraction.
- La dernière étape est celle de l'éluion. Il est préférable d'utiliser des solvants ayant une force éluante nécessaire et suffisante pour entraîner la totalité des molécules d'intérêt et d'éviter aussi la dégradation de la matrice solide. Le choix du solvant est aussi guidé par sa facilité d'évaporation, sa compatibilité avec la technique analytique suivie et son effet sur l'environnement.

II.6- Mécanismes de l'extraction liquide-solide

La figure 3 illustre les principales interactions entre l'analyte et le solide qui déterminent les performances d'une extraction en phase solide [23]. Les processus physico-chimiques à l'interface liquide/solide, qui peuvent permettre le piégeage des ions métalliques, sont les suivants :

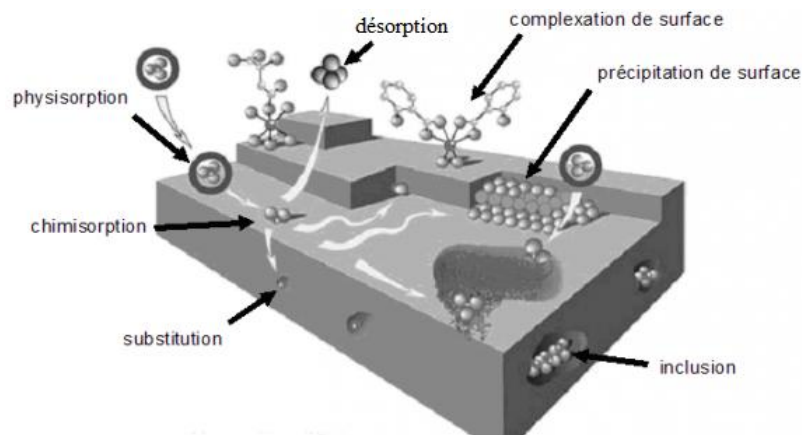


Figure 3 : Principales interactions entre un analyte et un support solide

II.6.1- Adsorption : C'est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption le processus inverse de l'adsorption, par lequel les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

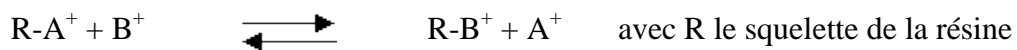
On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu [23] :

✓ **Adsorption physique (ou physisorption) :** Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro-neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type de forces de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible.

✓ **Adsorption chimique (ou chimisorption) :** Dans ce cas, la substance adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison

est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée.

II.6.2- Echange d'ions : L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (exemple: cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles, sélectives et sont régies par la loi des équilibres chimiques, c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises [24].



L'échange ionique a un avantage dans le traitement des effluents du fait de la production d'un minimum de déchets contaminés. Il est surtout utilisé pour les eaux métallifères originaires des traitements métalliques de surface tels que la galvanoplastie qui produit des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel ou en cadmium. Cependant, bien qu'il soit intensivement employé dans l'adoucissement de l'eau, l'élimination du nitrate et le traitement des eaux des chaudières, les problèmes dus à la sélectivité d'échange de cation/anion ont limité son utilisation dans plusieurs autres domaines [25].

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent être classés dans les trois catégories principales suivantes [26] :

- ❖ **Substitution :** L'ion à extraire présent dans une solution est récupéré sur l'échangeur d'ion et on libère l'ion de l'échangeur. Donc, un ion est retiré de la solution et il est remplacé par un autre.
- ❖ **Séparation :** Une solution contenant un certain nombre d'ions différents traverse une colonne de billes de résine. Les ions sont séparés par ordre croissant d'affinité pour la résine.
- ❖ **Elimination :** En utilisant une combinaison de résine cationique (sous forme de H^+) et d'échangeur anionique (sous forme de OH^-), tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau (H^+ , OH^-). La solution est ainsi déminéralisée et ceci est en réalité une variante particulière de la substitution.

II.6.3- Partage d'ions : Cette technique est basée sur l'utilisation des phases greffées obtenues par synthèse. Sur un noyau tel que la silice, le polystyrène, les polyméthanes ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer, des groupements actifs sont greffés. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile. Elle dépend donc des différences d'interactions des solutés avec les motifs organiques greffés. Les phases greffées peuvent être polaires ou apolaires. Le mécanisme de partage est réversible et le mécanisme principal de rétention des corps organiques est dû aux interactions de type Van Der Waals [27].

II.6.4- Complexation : Les interactions complexantes ou interactions métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (liaison de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexe entre un soluté à séparer (ion métallique) et des molécules portant les sites sièges de la complexation appelées généralement ligand, fixées sur le support solide. Ce dernier doit comporter des groupements fonctionnels (agents phosphorés, hydroxydes, amines,...) capables de former des liaisons de coordination avec l'ion métallique. Ces groupements vont conférer au support sa sélectivité [22].

II.6.5- Chélation : On entend par chélation, l'interaction électrostatique entre plusieurs groupements fonctionnels et un cation formant des composés neutres appelés "chélates". Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme un échangeur de cation et un solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part, et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. Le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordinations. La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff. Différents agents chélatants immobilisés sur une variété de matrices solides ont été utilisés avec succès pour la pré-concentration, la séparation et la quantification des ions métalliques en traces [28].

II.7- Différents modes d'extraction en phase solide (EPS) :

D'après le tableau 2, selon le type de soluté à extraire et la nature de la phase solide, l'EPS, peut être adaptée de manière à favoriser préférentiellement un mécanisme de rétention. Ainsi, en fonction de la nature du support, on distingue : l'EPS inverse, l'EPS normale, l'EPS par échange d'ions et l'EPS chélatante [22].

Tableau 2 : Différents modes d'extractions en EPS

EPS	Extractant	Echantillon ou matrice	Analyte	Mécanisme de rétention
Inverse	Apolaire	Polaire	Composés organiques peu polaires	Partage
Normale	Polaire	Polaire ou non polaire	Composés polaires	Partage
Par échange d'ions	Echangeurs de cations ou d'anions	Polaire ou non polaire	Composés chargés	Echange ionique
Chélation	Fonctionnalisé par un ligand	Polaire	Selon la nature du ligand	Chélation

Le choix de la méthode de pré-concentration est conditionné par l'analyte à extraire. Le support solide devra présenter une très bonne sélectivité vis-à-vis du soluté, donnant lieu à une bonne séparation des autres composés contenus dans la matrice. D'après le tableau 3, l'EPS en phase inverse et normale sont peu sélectives et conduisent à des facteurs de pré-concentration relativement faibles [29]. L'EPS par échange d'ions permet d'améliorer les taux de rétention et de sélectivité.

Tableau 3 : Efficacité des différents modes d'extraction

Extraction en phase solide	Efficacité en milieu aqueux	Sélectivité	Taux de rétention
SPE inverse	++	-	-
SPE normale	-	-	-
SPE par échange d'ions	+++	++	+++
SPE chélatante	+++	+++	+++

+++ très performant, ++ performant, + acceptable, - inadapté

L'extraction en phase solide par échange d'ions et par chélation présente donc toutes les conditions requises pour la rétention d'analytes en milieu aqueux. Elle permet de créer une synergie particulière entre les propriétés chimiques des ligands et des analytes (sélectivité) et les propriétés physiques des supports solides (taux de rétention).

II.8- Avantages de l'extraction liquide-solide

L'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques en solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages des procédés d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, les caractéristiques sélectives de l'extractant imprégné dans une phase organique et la simplicité des équipements. Elle présente par rapport à l'extraction liquide-liquide, plusieurs avantages notables tels que [25, 30] :

- Technique moins polluante car elle permet de limiter les pertes en polluants et en solvant et demande moins de transvasement (surtout lorsqu'ils sont très volatils),
- Rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectue par simple filtration),
- Plus de sélectivité en raison d'un grand nombre de phases solides et différents mécanismes de rétention,
- Optimisation de l'extraction par la possibilité de faire varier ou ajuster la phase solide,
 - Plus économique (faible consommation de solvant),
 - Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat,
 - Possibilité d'automatiser,
 - Haute uniformité dans le traitement des échantillons.

II.9- Applications de l'extraction liquide-solide

Aujourd'hui l'extraction en phase solide (EPS) est de loin la méthode la plus utilisée pour le traitement des échantillons liquides avant analyse. C'est un domaine très actif des sciences séparatives et de nombreuses compagnies actuellement produisent et développent de nouveaux formats et phases d'extraction [31]. Dans le domaine analytique, l'extraction liquide-solide est une méthode préliminaire très utile pour la préparation des échantillons selon les besoins suivants [22] :

- ✓ Enrichissement de l'analyte : généralement, les composés ciblés sont en trop faible quantité pour être détectés ou quantifiés, par conséquent une étape de pré-concentration est nécessaire afin de dépasser les limites de détections des techniques d'analyses.

✓ Elimination des espèces indésirables : la présence des espèces interférentes peut perturber l'analyse. L'extraction en phase solide permet d'éliminer l'excès de contaminants.

✓ Conservation des échantillons : la plupart des méthodes de dosage se font en solution où l'environnement chimique de l'analyte est perturbé. La SPE permet de conserver l'analyte en solution, dans son milieu d'origine ou dans une nouvelle matrice (éluant).

III. Cinétique de sorption

III.1- Introduction

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide et l'adsorbat restant en phase liquide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'ensemble de la littérature sur le sujet considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes (Figure 4), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité [32] :

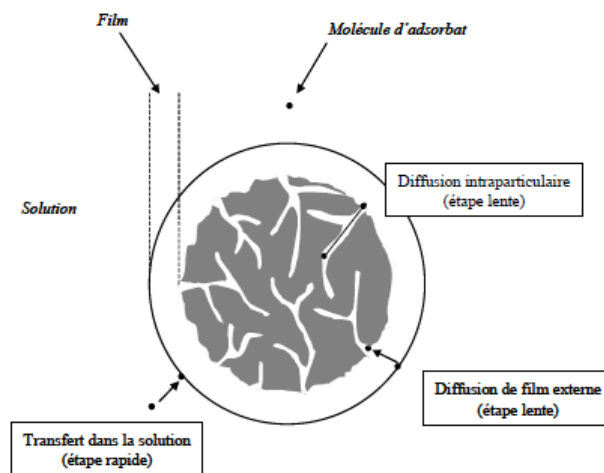


Figure 4 : Etapes de transfert de masse lors d'une adsorption de soluté sur un solide.

- ❖ la diffusion à travers le film liquide entourant les particules solides d'adsorbant, appelée « diffusion externe »,
- ❖ la diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire »,
- ❖ la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

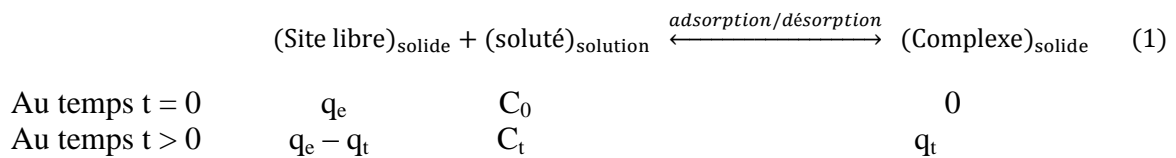
Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions à travers le film externe et intra-particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption [33]. La désorption, quand elle a lieu significativement (K_L faible, $n > 1$), présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse.

III.2- Modélisation des cinétiques de sorption

De nombreux modèles cinétiques sont disponibles dans la littérature pour décrire la cinétique de fixation des solutés sur divers supports solides. Certains d'entre eux se montrent particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur adéquation avec l'expérience. Ces modèles sont utilisés non seulement pour approcher les mécanismes mais aussi pour quantifier les valeurs des vitesses de fixation ainsi que les capacités d'adsorption des supports solides [34].

III.3- Processus global de sorption

Le processus de sorption d'un soluté en phase solide est une réaction superficielle qui peut être globalement schématisée par :



Globalement, l'expression cinétique de cette réaction de sorption doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption proprement dite (constante de vitesse k_{ads}) et de sa réaction inverse de désorption ($k_{\text{dés}}$), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre K_d selon l'équation suivante [32]:

$$K_d = \frac{K_{\text{ads}}}{K_{\text{dés}}} \quad (2)$$

III.3.1- Modèle du pseudo-premier ordre : Il s'agit du modèle de Lagergren (1898) qui est basé sur la quantité de soluté fixée à la surface du support solide. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité q_t d'ion

métallique fixée en surface à tout instant t ainsi que de la quantité q_e fixée à l'équilibre [35]. La loi de vitesse s'écrit comme suit:

$$+ \frac{dq_t}{dt} = K_{ads} \cdot (q_e - q_t) \quad (3)$$

où K_{ads} est une constant de vitesse (min^{-1})

L'intégration de l'équation 3 aux conditions limites ($q_t = 0$ quand $t = 0$) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{ads} \cdot t \quad (4)$$

III.3.2- Modèle du pseudo-second ordre : Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay [36] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Ce modèle développé a permis de bien décrire la fixation de nombreux ions métalliques sur des supports solides. En faisant l'hypothèse que l'énergie de sorption pour chaque ion métallique est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les ions fixés, Ho et McKay ont proposé l'équation suivante :

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

avec K_2 : la constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation 5 et avec les conditions limites $q_t = 0$ à $t = 0$ conduisent à la relation suivante :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (6)$$

Après séparation des variables et réarrangement, une forme linéarisée de l'équation précédente est obtenue :

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \left(\frac{1}{q_e} t \right) + \left[\frac{1}{K_2 \cdot (q_e)^2} \right] \quad (7)$$

En reportant expérimentalement t/q_t en fonction du temps t , une droite peut être obtenue dont la pente représente l'inverse de la capacité de fixation métallique à l'équilibre, et l'ordonnée à l'origine, l'inverse de la vitesse initiale de fixation (car à $t = 0$, la vitesse de sorption correspond à : $v_0 = K^2 q_e^2$).

III.4- Modèles de diffusion

Les mécanismes diffusionnels ont fait l'objet d'un travail considérable en terme de modélisation. Deux types majeurs de diffusion existent, simultanément ou non, la diffusion dans la solution, au travers de la couche externe (diffusion externe) et la diffusion au sein du solide via les pores qui existent dans la structure de d'adsorbant (diffusion intraparticulaire). Ces différents modèles découlent de l'application de la loi de Fick, en postulant que les mécanismes ne font pas intervenir de réaction chimique et que la diffusion s'établit sur un seul axe [37].

III.4.1- Cinétiques d'adsorption contrôlées par la diffusion externe :

L'expression cinétique suivante ou toute autre expression similaire, est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase, notamment solide [38] :

$$-\frac{dC_t}{dt} = K \left(\frac{a}{V}\right) (C_t - C_e) \quad (8)$$

avec a : aire de l'interface liquide/solide,
 V : volume de la solution.

La forme intégrée est :

$$\ln\left(\frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e}\right) = K \left(\frac{a}{V}\right) t = K't \quad (9)$$

Un simple tracé de $\ln\left(\frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e}\right)$ en fonction du temps de réaction devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble du processus. Cette étape est rarement déterminante, notamment quand le mélange de la solution est bien agité.

III.4.2- Cinétiques d'adsorption contrôlées par la diffusion intra-particulaire :

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire, s'appuient généralement sur les travaux de Weber et Morris (1963) portant sur l'adsorption des composés aromatiques simples par le charbon actif. Ces travaux montrent que la capacité d'extraction (q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à une constante de

vitesse (K_{id}) [39]. L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$q_t = K_{id} \times t^{1/2} \quad (10)$$

avec : K_{id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

IV- Equilibre de sorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents composants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

IV.1- Approche expérimentale : Isothermes d'adsorption

Bien que les mécanismes soient complexes, la sorption des métaux peut être représentée à l'équilibre par des isothermes d'adsorption. Celles-ci sont traditionnellement utilisées pour décrire les interactions solide/soluté. Ces isothermes sont des représentations graphiques de la quantité de soluté retenue par le solide, q_e , (en mol.kg⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivées) en fonction de la concentration en soluté dans la phase liquide C_e (en mol.L⁻¹ ou unités dérivées), à l'équilibre [40]. La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. La quantité de métal fixé est déterminée par le bilan matière suivant :

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) \quad (11)$$

avec V : volume de solution, m : masse de solide adsorbant, C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide, C_e : concentration en soluté sorbé sur le solide à l'équilibre.

Plusieurs auteurs, dont Giles et al [41], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Plus récemment, Limousin et al [42] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification (figure 5) et ont classé les isothermes en quatre classes.

- ✓ la forme H, dite de « haute affinité »,
- ✓ la forme L, dite de « Langmuir »,
- ✓ la forme C, dite de « partition constante »,

✓ la forme S, dite « sigmoïdale ».

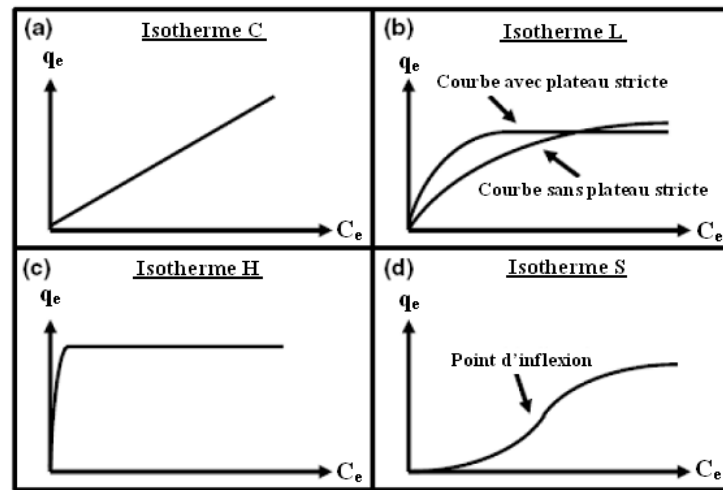


Figure 5 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles. L'isotherme de type C est souvent utilisée comme un modèle facile d'approximation (pour les faibles concentrations, comme dans le cas des polluants en trace). Mais la simplicité de cette isotherme pourrait conduire à des conséquences erronées, par exemple dans le cas où le solide atteint son taux de saturation, la forme de l'isotherme perd sa linéarité.

IV.2- Modélisation des isothermes

L'équilibre entre les quantités des substances fixées et celles restantes en solution est représenté par des isothermes d'adsorption. Elles sont exprimées généralement sous forme d'équations mathématiques. Les modèles les plus couramment utilisés pour représenter les isothermes expérimentales de sorption sont ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich et de Dubinin-Radushkevich.

IV.2.1- Modèle de Langmuir : Développé à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption des gaz sur des solides, l'isotherme de Langmuir [43], proposée en 1918, est largement utilisée pour les systèmes diphasiques liquide-solide. Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption et que l'adsorption est réversible. L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant,
- Les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quel que soit le taux de recouvrement,
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

Pour établir l'expression mathématique de l'isotherme, Langmuir admet qu'à chaque instant, il existe un équilibre dynamique entre les vitesses d'adsorption (ou de fixation) et de désorption. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre de Langmuir définie ci-dessous :

$$k_L = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)} \quad (12)$$

ou

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_L \cdot C_e}{(1 + k_L \cdot C_e)} \quad (13)$$

avec : k_L : constante d'équilibre de Langmuir,

θ : taux de recouvrement,

q_e et q_m : sont respectivement les capacités de rétention à l'équilibre et à la saturation.

Des développements de l'équation (13) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, deux d'entre elles sont les plus utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{k_L \cdot C_e \cdot q_m} \right) \quad \text{« Langmuir I »} \quad (14)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L \cdot q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad \text{« Langmuir II »} \quad (15)$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimée en L.mg^{-1} .

Ces différentes constantes caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont accessibles par régression linéaire. Il est également possible de définir une concentration limite $C_{0\text{lim}}$, concentration initiale en métal à partir de laquelle l'isotherme d'adsorption atteint le palier d'équilibre. Certains auteurs définissent le rapport R_L (équation 16) comme une grandeur sans unité, qui permet de qualifier le type de l'isotherme (tableau 4) [37].

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (16)$$

R_L	Type d'adsorption
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 1$	Irréversible

Tableau 4 : Types d'isothermes en fonction du paramètre R_L

IV.2.2- Modèle de Freundlich : L'équation empirique de Freundlich [44], présentée en 1926, traduit une variation des énergies d'adsorption avec une hétérogénéité des sites d'adsorption. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués.

L'équation mathématique de ce modèle est donnée comme suit :

$$q_e = k_F \times C_e^n \quad (17)$$

La forme la plus exploitée est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e selon l'équation suivante :

$$\log q_e = \log k_F + n \log C_e \quad (18)$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich, consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e .

$$\log K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log k_F + \left[\frac{(n-1)}{n}\right] (\log q_e) \quad (19)$$

avec : k_F : une constante qui est liée à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$),

C_e : est souvent exprimé en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et q_e : en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ($n > 0,5$) révèlent une adsorption modérée ou faible. La constante n est très souvent remplacée par $1/n$ ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [45].

IV.2.3- Modèle de Temkin : Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement θ . Cette décroissance linéaire peut s'exprimer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [46]. Le modèle est exprimé comme suit :

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \text{Ln}(K_T C_e) \quad (20)$$

avec : R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température absolue (K)

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

K_T : constante de Temkin ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

En traçant θ en fonction de $\ln C_e$, puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), on peut calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ .

IV.2.4- Modèle d'Elovich : Le modèle d'Elovich est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption en multicouches [47]. Le taux de recouvrement est exprimé par la relation suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = k_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (21)$$

avec : K_E : constante d'Elovich (en $L \cdot mg^{-1}$)

Le développement de l'équation 21, conduit à la forme linéaire du tracé de l'isotherme d'Elovich :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\left(\frac{q_e}{q_m}\right) + \ln(k_E \cdot q_m) \quad (22)$$

IV.2.5- Modèle de Dubinin-Radushkevich : Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores [48]. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2) \quad (23)$$

avec : q_{mDR} : capacité maximum d'adsorption dans les micropores,

β : constante relié à l'énergie d'adsorption ($E = \frac{1}{\beta^{0.5}}$),

ε : potentiel de Polanyi ($\varepsilon = R \cdot T \ln(C_s/C_e)$),

C_s : solubilité du soluté.

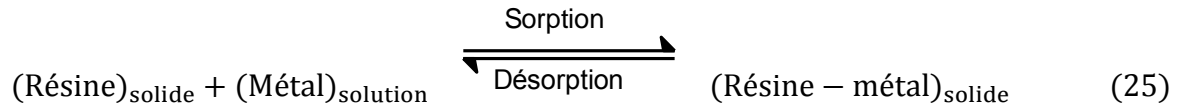
L'équation de Dubinin-Radushkevich peut se linéariser sous la forme suivante :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2 \cdot \left(\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)^2 \quad (24)$$

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln(C_s/C_e)^2$ permet d'atteindre q_{mDR} et E .

IV.3- Approche thermodynamique

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers,) est un équilibre entre le processus d'adsorption et le processus inverse de désorption, qui peut être schématisé par [32]:



La sorption peut donc être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K) et par des constantes de vitesse de sorption (k_1) et de désorption (k_{-1}).

$$K = \frac{[Résine-Métal]_{solide}}{[Métal]_{solution}[Résine]_{solide}} \quad (26)$$

Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre (ΔG) en cours d'une réaction est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) et la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), en prenant en considération les coefficients stœchiométriques. ΔG est aussi exprimée en fonction de la constante d'équilibre par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R. T. \ln K \quad (27)$$

avec : ΔG^0 : variation d'enthalpie libre standard,
 $R = 8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$,
 a : activité (mol.L^{-1}).

ΔG devient nulle quand l'équilibre est atteint [49], donc ΔG^0 peut être alors exprimée par l'expression suivante :

$$\Delta G^0 = -R. T. \ln K \quad (28)$$

Si $\Delta G^0 < 0$, ce qui implique $K > 1$, alors la réaction est spontanée.

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 est aussi la différence entre les énergies d'activation des réactions de sorption (E_1) et de désorption (E_{-1}) selon l'équation 29 suivante :

$$\Delta G^0 = E_1 - E_{-1} \quad (29)$$

L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse (k) de la réaction par la Loi d'Arrhenius (équation 30).

$$K = A \cdot e^{-E/RT} \quad (30)$$

avec A: coefficient de fréquence de collision.

D'un autre côté, on a :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (31)$$

Des deux équations 28 et 31, on peut déduire que :

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT} = -\frac{1}{RT}\Delta H^0 + \frac{1}{R}\Delta S^0 \quad (32)$$

Donc:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{1}{R}\Delta S^0 \quad (33)$$

où: ΔH^0 et ΔS^0 sont respectivement les variations dans l'enthalpie et l'entropie standards du processus.

La courbe qui exprime l'évolution de $\ln K$ en fonction de $1/T$, permettra de calculer ΔH^0 et ΔS^0 , à partir de sa pente et l'ordonnée à l'origine.

V- Etude par plan d'expérience

V.1 Introduction

Les plans d'expériences sont des outils statistiques qui visent à mettre en évidence les relations qui existent entre une variable expliquée et des variables explicatives tout en réduisant le nombre d'essais à réaliser [50]. Ils permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [51]. Ces plans sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y, et des variables, X_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$Y = f(X_i)$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche

rigoureuse [52]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Un facteur peut être représenté schématiquement par un axe gradué et orienté (Figure 6). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes, la borne inférieure (niveau bas) et la borne supérieure (niveau haut) [53].

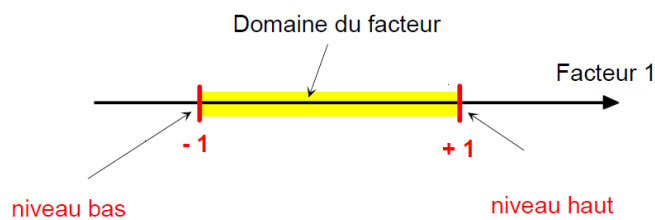


Figure 6 : Domaine de variation d'un facteur compris entre un niveau bas et un niveau haut

V.2 Méthodologie des plans d'expériences

Pour l'élaboration d'un plan d'expériences, on passe généralement par les quatre étapes suivantes [54] :

V.2.1- La recherche des facteurs influents : Cette étape consiste à répondre à un ensemble de questions concernant l'influence des facteurs considérés sur le phénomène étudié : Parmi tous les facteurs susceptibles d'influer sur la réponse, lesquels ont une influence significative ? Que vaut cette influence ? Y'a-t-il des interactions entre ces facteurs ?

Une fois les facteurs influents sont bien déterminés et leurs influences est quantifiées, on passe au second stade.

V.2.2 Domaines expérimentaux des facteurs : Le choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Avant d'organiser les essais d'extraction qui nous permettront de répondre aux questions qui restent pendantes, il est impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. Ces facteurs jugés susceptibles d'affecter l'opération d'extraction sont tous des facteurs continus ou quantitatifs, c'est à dire des facteurs dont on

peut maîtriser le réglage, et qui peuvent adopter toutes les valeurs numériques réelles dans l'intervalle choisi.

V.2.3- La modélisation : Dans cette phase, on cherche quelle est la forme de l'influence définie dans la première étape : linéaire, courbe.... et quelle est l'équation mathématique régissant, avec une précision donnée, la variation du phénomène en fonction des facteurs influents. La modélisation d'une réponse se fait en choisissant des points expérimentaux dont le nombre est au moins égal à la somme des effets, des interactions et des effets quadratiques. Ainsi on définit une matrice de n lignes et k colonnes, où n est le nombre d'expériences et k est le nombre des effets. Cette matrice indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans le quel il faut réaliser les expériences.

V.2.4- L'optimisation : Après la détermination de la forme graphique et analytique de notre réponse, il est primordial d'aller chercher les conditions expérimentales donnant le meilleur résultat.

V.3 Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [53] :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots \quad (34)$$

où :

- ❖ y est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; c'est la réponse ou la grandeur d'intérêt,
- ❖ X_i représente un niveau du facteur i,
- ❖ X_j représente un niveau du facteur j,
- ❖ a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du polynôme.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori".

V.4 Surfaces de réponse

Les plans d'expériences sont des techniques qui permettent de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse et de les optimiser dans des domaines expérimentaux bien

déterminés. On organise une suite d'essais consistant à manipuler les facteurs afin de décrire la méthode permettant d'obtenir la réponse optimale. La méthodologie de surface de réponse fait partie des plans d'expériences utilisés pour l'optimisation. C'est une modélisation empirique et technique consacrée à l'évaluation de la relation d'un ensemble de facteurs expérimentaux contrôlés et observés avec les résultats [55]. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (Figure 7) [51].

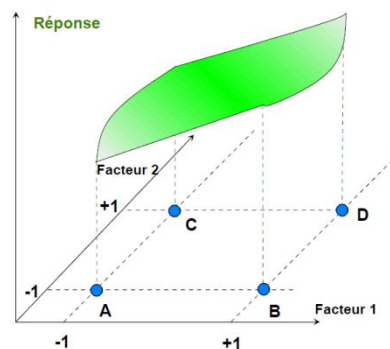


Figure 7 : L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse.

Références

- 1 – R. Leviel, Mémento Technique de l'Eau. Edition (1989).
- 2 – W.W. Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, Editions TEC & DOC, Paris, (1982),
- 3 – J. WANTE, Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie, Dossier Ecotop, juin (1995), 87-91.
- 4 – H. Zhujun, Efficacité de capture dans les procédés de flottation, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2009).
- 5 – www.ense.fr/~brodhag/Tratene/Fich4_14.htm.
- 6 – N. Boulkroune, Détermination des paramètres d'interactions des espèces présentes lors de la purification de l'acide phosphorique, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, (2012).
- 7 – V. Laforest, Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface, Thèse de doctorat, Centre Sciences Information et Techniques pour l'Environnement (SITE) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France (1999).
- 8 – La pollution et l'épuration de l'eau, Cahier pédagogique n° :02, Etablissement public du Ministre chargé du développement durable, France, Octobre (2014).
- 9 – A. Arzate, Procédés de séparation membranaires et leurs applications dans l'industrie alimentaire, ACER, Revue de littérature, (2008), 8.
- 10 – J. Rouquerol, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical report), Pure & App. Chem, 66, (1994), 1739-1758.
- 11 – [http://fr.Wikipedia.org/wiki/extraction_\(chimie\)](http://fr.Wikipedia.org/wiki/extraction_(chimie)).
- 12 – G. Cote, Extraction liquide-liquide, Présentation générale, Editions Techniques de l'ingénieur, Paris, J2760, (1998).
- 13 – J.M. Coulson, J.F. Richardson, Chemical Engineering, Paris 2, 3, (1977), 585.
- 14 – <http://www.interchim.blogspot.com/preparation-echantillon-extra>.
- 15 – J. Leybros, P. Fremaux, Extraction solide-liquide, Aspect théorique, Editions Techniques de l'ingénieur (traité Génie des Procédé), Paris, J2780.
- 16 – H. Lessehal-Miloudi, A. Tayeb, B. Boros, G. Goetz-Grandmont, A. Bengueddach, Solid-liquid extraction of Cu(II) and Zn(II) by organic-inorganic hybrid silicas doped by acidic ligands, J. Mater. Environ. Sci, 5, S2, (2014), 2590-2594.
- 17 – A. Kouzayha, Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des Hap et de pesticides dans l'eau. Application à

- l'évolution de la qualité des eaux libanaises, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, (2011).
- 18 – N.J.K. Simpson, Solid-phase extraction : principes, techniques and applications, Editions Marcel Dekker, New York, Chapter 1, (2000), 1-17.
 - 19 – L. Lambert, Extraction phase solid (SPE) : théorie et application, Ann. Toxicol Anal, 22(2), (2010), 61-68.
 - 20 – W. Mitchell, P. Rahn, HPLC in cosmetic analysis, Drug and Cosmetics Ind, 123, (1978), 6-68.
 - 21 – M. Telepckak, F. August, G. Chaney, Forensic and clinical application of solid phase extraction, Humana Process, (2008).
 - 22 – N. Ferrah, Fonctionnalisation de matrices polymériques et leurs applications dans la rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI), Eu(II), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, (2013).
 - 23 – T. Deschamp, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belen, M. Mbonimpa, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide, Vertigo, 7(2), Septembre (2006)
 - 24 – T.V. Arden, F. de Dondel, Opérations chimiques unitaires, Echange d'ions, Extraits des cahiers de l'ingénieur, J2860, J2862, J2865.
 - 25 – O. Abderrahim, Etude de l'extraction liquide- solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide PEMPA. Etude comparative, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, (2006).
 - 26 – F. de Dandel, Ingénieur- chimiste de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich Rohn and Haas, France, J2783.
 - 27 – F. Zaoui, Extraction liquide-solide de Zn(II) en milieu acétate par des résines Amberlite Xad imprégnée d'extractant organophosphoré, Thèse de Magister, Université de Tlemcen, Algérie, (2002).
 - 28 – A. Aidi, Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par la silicylidèneaniline, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, (2013).
 - 29 – S. Boussetaa, Greffage de résine et membrane polymères par des agents chélatantes : application à l'extraction en phase solide de cations métalliques, Thèse de Doctorat, Université de Sud Toulon var, France, (2013), 1-195.
 - 30 – www.eau-seine-normandie.fr.
 - 31 – F. Chapuis, V. Pichon, M.C. Hemrion, Méthode de préconcentration par extraction en phase solide : Principe et application aux industries environnementales et pétrolières, Oil & Gaz Science and Technology- Rev.IFP, 60, (2005), 299-212.

- 32** – F. Mardini. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 16 septembre 2008.
- 33** - G. McKAY, Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption*, 4, (1998), 361-372.
- 34** – Z. Reddad, Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel. Etude Expérimentale et Modélisation, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, N° : ED0367-055, (2002).
- 35** - S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, *Kungliga Svendka Vetenskapsakademiens, Hand lingar*, 24(4), 1898, 1-39.
- 36** – Y. S. Ho, G. Mckay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, (1999), 451-465.
- 37** – S. Colombani, Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux. Application au traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux, France, N° :401, (1997).
- 38** - T. Furusawa, J.M. Smith, Fluid-Particle and Intraparticle Mass transport Rates in Slurries, *Industrial Engineering Chemical Fundamental*, 12 (2), (1973), 197-203.
- 39** - J.R. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), (1963), 31.
- 40** – M. Boumediene, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants et ions métalliques lourds par des matériaux d'origine agricole, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, (2015).
- 41** – C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherme I theoretical, *Colloid Interface Science*, 47, (1974), 755-765.
- 42** – G. Limousin, P.T. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimisa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measument. *Applied Geochemistry*, 22, (2007), 249-275.
- 43** – I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, (1918), 1361–1403.
- 44** – H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuem, London, (1926), 883.
- 45** – O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Hazardous Materials*, B 135, (2006), 264-273.
- 46** - M.J. Tempkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physicochim, URSS*, 12, (1940), 217-256.

- 47** - S. Y. Elovich, O.G. Larinov, Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 2, (1962), 209–216.
- 48** - L. J. Kennedy, J.J. Vijaya, K. Kayalvizhi, G. Sekaran, Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, 132, (2007), 279-287.
- 49** - A. Kayode Coker. *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*. Gulf Publishing Company. ISBN 0-88415-481-5. 67.
- 50**- D. Fanou, B. Yao, S. Siaka, G. Ado, optimisation de la synthèse et étude de la complexation du 1,3,5-triphénylpentane-1,5-dione pour l'élimination du plomb, du cuivre, du zinc et du fer en solutions aqueuses, *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, 12, (2008), 63 – 76.
- 51**- J. Goupy, *Introduction aux Plans d'expériences*, Dunod. Paris, (2001), 303.
- 52**- E. P. G. BOX, W. G. Hunter, S. T. Hunter, *Statistics for Experimenters*, deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York, (2005), 633.
- 53**- J. Goupy, *Les plans d'expériences*, Revue MODULAD, (2006).
- 54- 8**- F. Z. Choumane, *Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses*, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
- 55**- M. Fadil, A. Farah, B. Ihssane, T. Rachiq, Optimisation des paramètres influençant l'hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* L. par la méthodologie de surface de réponse, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (8) (2015) 2346-2357.

CHAPITRE II

***GENERALITES SUR LES
SUPPORTS SOLIDES***

Généralités sur les supports solides

I- Introduction

Le choix du support solide revêt une importance capitale, il faut trouver celui qui pourra extraire avec un excellent rendement le(s) composé(s) d'intérêt tout en maintenant un extrait propre c'est-à-dire sans extraire une grande partie des substances endogènes de la matrice. Les facteurs tels que la nature de l'échantillon (aqueux ou organiques), et ensuite de la nature de ou des analytes à extraire (caractéristiques physico-chimiques, polarité, propriétés acido-basiques, taille, groupes fonctionnels, ...), sont des paramètres qui détermineront la force de rétention qu'aura celui-ci pour le support choisi [1]. En effet, une réflexion préalable doit être menée sur la nature des interactions impliquées dans le mécanisme de rétention des solutés à extraire sur le support afin de choisir l'adéquat. Ainsi, les supports solides peuvent être classés en fonction de la nature des interactions qu'ils développent avec les analytes.

II- Propriétés physico-chimiques des supports solides utilisés pour l'EPS

II-1- Propriétés physiques

De part son principe, l'extraction en phase solide fait intervenir un support solide poreux interagissant avec une phase liquide. Ce matériau doit donc posséder des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. L'ensemble des pores définit "la porosité totale" du matériau qui peut être exprimée par le volume poreux (le volume des pores (ouverts ou fermés) par rapport au volume du support) [2]. La porosité d'un matériau peut se présenter sous différentes formes comme il est montré dans la figure 1, ci-dessous.

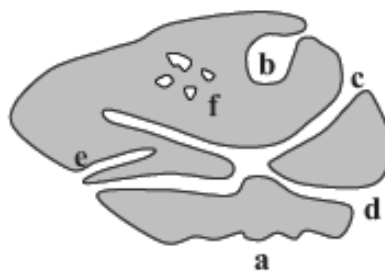


Figure 1 : Schémas d'un solide poreux

Le matériau présente une porosité de formes variables :

❖ Irrégularité de la surface (a) : la porosité est dans ce cas peu profonde, on parle alors de rugosité.

❖ Pores ouverts (b, c, d, e) : sont des pores communiquant avec la surface et ils sont accessibles aux différents fluides (gaz et liquide). Ils peuvent donc être facilement quantifiés par des méthodes classiques (adsorption de gaz, porosimétrie au mercure). Parmi les pores ouverts, différentes formes peuvent être distinguées : des pores en bouteilles (b), cylindriques (c), en entonnoir (d), en doigt de gant (e) et en intercommunication (d et c). Dans tous les cas, l'accessibilité et la diffusion des molécules dans le réseau poreux dépendent du diamètre des pores ainsi que de la taille de leur ouverture.

❖ Pores fermés (f) : sont des inclusions puisqu'ils ne débouchent pas à la surface du matériau.

Les pores sont généralement nommés et classés en fonction de leur diamètre (d) selon la définition donnée par l'IUPAC [3] :

- $d < 2 \text{ nm}$: micropores,
- $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$: mésopores,
- $d > 50 \text{ nm}$: macropores.

La taille des pores est un paramètre important puisqu'elle détermine l'espèce retenue. Plus celle-ci est volumineuse, plus les pores devront être larges.

Les caractéristiques de la structure poreuse (texture) sont estimées à partir de trois paramètres :

➤ La surface spécifique (ou aire spécifique), qui devra être supérieure à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour une application en EPS, afin d'améliorer la surface de contact avec la matrice. Elle représente la surface totale (surface externe et surface interne) rapportée à la masse du matériau,

➤ Le volume poreux, caractéristique de la porosité ouverte qui permet d'évaluer la capacité du solide poreux,

➤ La distribution des tailles des pores qui correspond à la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores. Par ailleurs, le support peut se présenter sous forme de particules sphériques ou non selon le procédé de fabrication. Cependant, la taille de ces particules devra être supérieure à $250\text{-}300 \mu\text{m}$ afin d'empêcher le colmatage des filtres. Enfin, la densité du support devra être aussi supérieure à celle de la matrice. Dans le cas contraire, les particules (support) risquent de surnager, entraînant une extraction de mauvaise qualité [4]. La stabilité mécanique ainsi que la stabilité thermique sont également très importantes. Les particules doivent être résistantes à haute compression et assez élastiques pour permettre des débits de percolation élevés. La température ne doit pas modifier ni la nature du support ni sa texture [5].

II.2- Propriétés chimiques

L'hydrophilie d'un support est un paramètre essentiel : plus le support est hydrophile, plus la qualité du contact avec la phase aqueuse sera meilleure et l'extraction sera d'autant plus performante. Par ailleurs, le support devra présenter une bonne stabilité chimique, principalement vis-à-vis des solutions fortement acides, basiques et des solvants organiques auxquels il sera nécessairement confronté.

La grande diversité des supports solides disponibles est l'un des points forts de l'extraction en phase solide [6]. Classiquement, les adsorbants sont divisés en deux grandes catégories : les supports inorganiques et les supports organiques.

III- Supports employés en EPS

III.1- Les adsorbants polaires

Les principaux adsorbants polaires sont la silice vierge, la silice greffée par des groupements polaires (diols, amines ou nitriles), l'alumine ou le Florisil. Grâce à ce type d'adsorbants, les analytes sont extraits d'échantillons apolaires par le développement d'interactions polaires. L'éluion est réalisée par percolation d'un solvant polaire pour rompre ces interactions [7].

III.1.1- Les silices : La silice est un solide poreux amorphe [8]. Elle comporte des groupements silanols (Si-OH) en surface qui peuvent être isolés, géminaux (deux groupements hydroxyles sur un même atome de silicium) ou associés (formation de liaisons hydrogène entre deux groupements silanols), qui rendent d'autant plus complexe et hétérogène sa surface. Selon les conditions de préparation, elle peut présenter des surfaces spécifiques variables de 50 à 500 m².g⁻¹, des diamètres de pores de 5 à 10 nm et des tailles de particules allant de 40 à 60 µm. Elles sont stables à la fois mécaniquement, thermiquement et chimiquement à un pH compris entre 2 et 7.5 [1]. Par la présence de ces groupements silanols, les silices ont tendance à adsorber de l'eau, mais elles ne gonflent pas. Les groupements hydroxyles sont capables de retenir certaines espèces. Cependant, la rétention est très peu sélective et n'est effective que dans une gamme de pH relativement étroite : à pH acide les silanols sont protonés (diminution des propriétés complexantes) et à pH basique, la silice est hydrolysée.

III.1.2- Les silices greffées : Largement utilisées comme phases stationnaires en chromatographie phase liquide (CPL), les silices greffées C8 ou C18 ont été longtemps les phases les plus utilisées en EPS pour le traitement d'échantillons aqueux. Leur évolution a été

menée avec des objectifs différents de ceux de la CPL à savoir favoriser les interactions hydrophobes par augmentation de la surface spécifique jusqu'à 500 à 600 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [9]. Les modifications chimiques couramment réalisées sur les silices sont l'estérification, l'organosilanisation, la chloration (suivie d'une réaction avec un réactif de Grignard ou un composé organolithien) ou la silanisation/hydrosilylation. Il est également possible d'adsorber une molécule organique sur la silice par des interactions faibles. Dans les deux cas, les propriétés du support modifié résultent de l'espèce organique greffée. Pour des composés fortement hydrophobes pour lesquels ces supports conviennent, il peut être intéressant d'optimiser le choix du greffage en optant par exemple pour des chaînes hydrocarbonées courtes ce qui facilite leur élution ou des phases greffées par des fonctions cyclohexyle ou phényle qui sont adaptées à l'extraction des composés possédant des noyaux aromatiques. Néanmoins, les modifications chimiques des silices ne sont pas homogènes en particulier à cause des gênes stériques générées par les greffons. En raison de leur nature amorphe et des modes de synthèse, les silices présentent une double distribution poreuse (mésopores et micropores). Ainsi, les mésopores, correspondant aux propriétés physiques des supports, sont modifiés dans leur quasi-totalité. Au contraire, les micropores ne sont pas greffés car ils sont inaccessibles (Figure 2) [2,9].

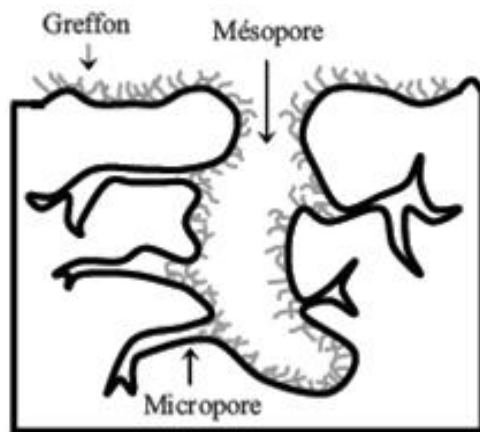


Figure 2 : Section schématisée d'une silice poreuse greffée

III.1.3- Les alumines activées : Les alumines activées (Al_2O_3 , 0,5 H_2O) sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, obtenues par déshydratation de la gibbsite ou de la bayerite. Elles sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint 350 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les

espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides. Elles sont utilisées pour sécher les gaz et l'air, pour éliminer les traces d'alcool, d'éther, d'hydrocarbures et les acides [10].

III.1.4- Applications : Les principales applications de ce type d'adsorbant concernent les échantillons non aqueux, comme les huiles ou les produits pétroliers. Ils peuvent également intervenir comme support de purification après une première étape d'extraction par solvant d'un échantillon solide. Pour l'isolation d'espèces métalliques, les silices fonctionnalisées par des groupements polaires ou échangeurs cationiques seront préférées. Il est cependant envisageable d'utiliser les silices greffées apolaires pour la rétention de cations métalliques en faisant intervenir un agent chélatant [7].

III.2- Les adsorbants carbonés

Cette appellation regroupe les charbons actifs et les matériaux à base de fibres de carbones. Les premiers se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés tandis que les seconds sont disponibles sous forme de tissus, feutres ou mats.

III.2.1- Le charbon actif : Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m² .g⁻¹ d'où sa grande capacité d'adsorption. Sa structure est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [11]. Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [10], comme représenté sur la figure 3. Le charbon actif possède deux caractères donnant lieu à deux types d'interactions :

- ✓ un caractère hydrophobe permettant la rétention des analytes par adsorption physique (forces de Van der Waals),
- ✓ un caractère ionique en raison des hétérogénéités de surface (groupements carbonyles, hydroxyles).

Cependant, la régénération reste leur inconvénient principal, l'élution des analytes retenus étant lente et incomplète. Par ailleurs, leur activité catalytique de surface peut également poser des problèmes pour une application en EPS.



Figure 3 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique

III.2.2- Carbone graphite poreux : Le carbone graphite poreux (Porous Graphitic Carbon PGC) caractérisé par une structure cristalline en feuillet de plans d'atomes de carbone, a été largement utilisé pour l'extraction des composés phénoliques polaires. Sur ce support, les composés sont retenus par interactions hydrophobes mais aussi électroniques permettant d'extraire aussi bien des composés apolaires que des composés polaires très solubles dans l'eau [9]. Les CGP sont capables de retenir les cations métalliques à partir des solutions aqueuses. Une modification de la surface, par exemple par de l'acide oxalique, peut permettre d'améliorer nettement leurs propriétés complexantes [12].

III.2.3- Applications : Leur importante porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus. Leur nature hydrophobe les rend efficaces sur les substances organiques non polaires. Une large gamme d'imprégnation (Ag, Cu, soufre, iode, acide phosphorique, iodure de potassium, acide sulfanique, aniline...) permet par ailleurs de fixer sélectivement par chimisorption des polluants tels que le chlore, l'ammoniac, le mercure, le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène [13]. Cependant, leur application en EPS est limitée du fait d'une faible sélectivité et d'une fonctionnalisation délicate. Ils sont généralement modifiés, par oxydation sous air ou oxydation acide, pour améliorer leur pouvoir complexants [14].

III.3- Les échangeurs d'ions

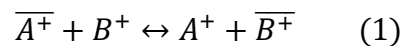
L'échange ionique est un phénomène chimique superficiel qui intervient entre un solide ionique et une solution d'électrolyte sans modification substantielle de la structure du solide. Dans la plupart des cas, le matériel utilisé est un produit synthétique avec un pouvoir élevé d'échange ionique.

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui a la propriété essentielle de pouvoir échanger stœchiométriquement les ions qu'il contient avec d'autres ions provenant de la solution dans laquelle il est plongé. Il s'agit d'un procédé réversible [15].

Lorsqu'une résine échangeuse d'ions est mise en contact avec une solution aqueuse, deux équilibres ont lieu. Le premier est l'équilibre de gonflement de la résine et le second est l'équilibre d'échange d'ions [16].

❖ **Equilibre de gonflement** : A cause de la porosité du réseau de la résine, de l'élasticité du réseau et de l'affinité de l'eau pour les groupements fonctionnels, l'eau pénètre à l'intérieur des grains de résine provoquant ainsi un gonflement de la résine. L'équilibre de gonflement est atteint lorsque les forces de pression de l'eau sont égales aux forces élastiques du réseau. L'eau hydrate les groupements fonctionnels, ce qui permet la dissociation ionique de ces groupements. Ils sont alors composés d'une espèce associée à la résine et d'un contre ion mobile et échangeable.

❖ **Equilibre d'échange d'ions** : Les contre ions mobiles de la résine sont échangeables en nombre équivalent (en nombre de charge) avec les ions de même signe présents dans la solution extérieure, jusqu'à ce que l'équilibre d'échange d'ions soit atteint. En considérant l'échange entre le contre ion mobile de la résine (par exemple, $\overline{A^+}$) et un ion de même charge présent dans la solution extérieure (par exemple B^+), l'équilibre d'échange peut s'écrire sous la forme suivante :



Les espèces surlignées sont les espèces liées aux groupements fonctionnels de la résine par force électrostatique. La constante d'échange apparente ($K_{A/B}$) associée à cet équilibre s'écrit sous la forme :

$$K_{A/B} = \frac{[A^+][\overline{B^+}]}{[\overline{A^+}][B^+]} \quad (2)$$

La valeur de $K_{A/B}$ est fonction de la nature et de la concentration des espèces présentes dans la solution extérieure et de la composition ionique de la résine. Dans le cas des résines dont les groupements fonctionnels sont des acides faibles, l'affinité pour la résine sera surtout fonction de la stabilité des complexes que peuvent donner les groupements fonctionnels avec les cations métalliques.

Comme dans le cas de l'extraction liquide-liquide, l'équilibre d'échange d'ions sur une résine peut être représenté à l'aide du coefficient de distribution D. En considérant l'échange entre le contre ion mobile de la résine ($\overline{A^+}$) et un ion de même charge présent dans la solution extérieure (B^+), D est le rapport entre la concentration de B^+ fixée sur la résine (mol.kg^{-1} de

résine sèche) et la concentration de B^+ restée dans la solution extérieure (mol.L^{-1}), à l'équilibre. Il s'écrit sous la forme :

$$D = \frac{\overline{B^+}}{B^+} \quad (3)$$

❖ **Les différents échangeurs d'ions :** L'interaction des phases échangeuses d'ions dépend essentiellement du pH et de la force ionique des contre ions. C'est pourquoi, il existe différents greffons échangeurs d'ions [1]:

- Les phases échangeuses d'anions fonctionnalisées par des bases amines quaternaires très fortes qui sont utilisées pour extraire les acides faibles portant une ou des charge(s) négative(s), dans une plage de pH de 1 à 12,
- Les phases échangeuses d'anions portant des amines (tertiaires ou secondaires) moins fortes que les précédentes, sont utilisées pour extraire les acides forts à des pH inférieurs à 5 (l'acide chromique en particulier). Ils fixent dans une proportion variable, les acides faibles tels que l'acide carbonique et l'acide silicique,
- Les phases échangeuses de cations ayant une fonctionnalité sulfonique sont utilisées pour extraire tous les composés basiques faibles portant une ou des charge(s) positive(s),
- Les phases échangeuses de cations fonctionnalisées par un acide carboxylique, sont utilisées pour extraire tous les composés basiques forts portant une ou des charge(s) positive(s).

IV- Résine échangeuses d'ion

IV.1- Définition

Les résines échangeuses d'ions (REI) sont des polymères organiques insolubles dans l'eau comportant des groupements fonctionnels capables de s'ioniser, libérant ainsi un ion qui peut permuter avec d'autres ions de même signe. Le nombre de sites fonctionnels par masse de résine définit la capacité d'échange (C_E) de la résine. L'usage de ces résines présente plusieurs avantages notamment la facilité de régénération sans utiliser de traitement thermique, ce qui permet un gain d'énergie et prolonge aussi la durée de vie de la résine [17].

IV.2- Historique

Très anciennement, Aristote relate que l'eau de mer perd une partie de sa salinité lorsqu'elle percole sur certaines variétés de sable. Il n'est alors plus fait référence à l'échange d'ions jusqu'en 1850, date à laquelle la science s'empare du sujet : deux chimistes anglais

Thompson et Way redécouvrent l'échange d'ions lorsqu'ils remarquèrent que le sulfate d'ammonium, après percolation à travers un tube rempli de terre, se transformait en sulfate de calcium. En 1858, Henneberg et Stohmann interprètent ce phénomène comme un processus chimique en démontrant qu'il est réversible et équilibré. Les sols capables de faire de l'échange d'ions sont identifiés beaucoup plus tard en 1912 par Lemberg et Wiegner comme les argiles, les glauconites, les zéolithes et les acides humiques [15].

En 1903, le premier échangeur d'ions industriel d'origine synthétique est fabriqué par Harms et Rümpler, deux chimistes allemands [18].

En 1905, la première application pratique de l'échange d'ions est découverte par Gans qui prouva qu'il était possible d'adoucir les eaux naturelles en substituant les ions calcium et magnésium par des ions sodium [19].

En 1935, Adams et Holmes inventèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques, produits de la polycondensation du phénol avec le formaldéhyde d'une part, et avec un polyamide d'autre part.

C'est en 1944 que d'Alelio inventa la première résine à base de polystyrène. Deux ans plus tard, Mc Burney produisait les échangeurs d'anions correspondants, par chlorométhylation et amination du même type de squelette. On pouvait alors déminéraliser totalement l'eau et arriver à une pureté que n'obtenait, précédemment, que par distillation multiple dans du platine [20].

Pour faire face à deux problèmes d'exploitation, l'empoisonnement des résines par les acides organiques naturels présents dans les eaux de surface et les contraintes mécaniques provenant des débits de plus en plus élevés des installations, trois producteurs indépendants, inventèrent les résines macroporeuses.

Entre 1970 et 1972, un nouveau type de résines échangeuses d'anions à squelette polyacrylique apparut sur le marché, caractérisé par une résistance exceptionnelle à l'empoisonnement organique et une très bonne stabilité mécanique.

La technologie de fabrication des résines a atteint une certaine maturité, l'effort des fabricants porte aujourd'hui davantage sur la stabilité des résines et sur l'uniformité de leur distribution granulométrique que sur la recherche de nouveaux polymères ou de groupes fonctionnels inédits [20].

IV.3- Principes élémentaires de l'échange d'ions

L'échange d'ions fait partie des phénomènes de sorption. Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui a la propriété essentielle de pouvoir échanger stœchiométriquement les ions qu'il

contient avec d'autres ions provenant de la solution dans laquelle il est plongé, selon la réaction présentée sur la figure 4 [15].

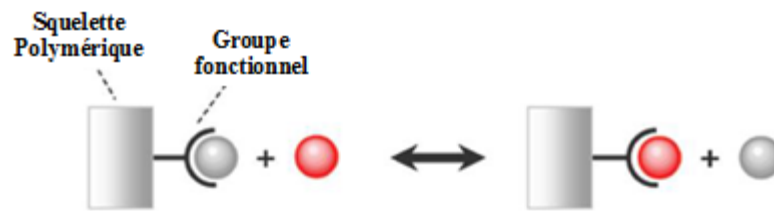


Figure 4 : Réaction d'échange ionique

IV.4- Mécanisme de l'échange ionique

Plusieurs hypothèses sont émises afin de simplifier le traitement de la cinétique de l'échange ionique:

➤ Les billes de résine sont considérées sphériques et de taille uniforme. Elles contiennent initialement le contre-ion A et sont placées au sein d'une solution d'un électrolyte B vigoureusement agitée (B étant un autre contre-ion).

➤ La modélisation de la cinétique de l'échange ionique est effectuée dans le cadre du concept de la couche limite de diffusion de Nernst. Cette couche limite est une zone d'épaisseur δ , adhérente à la bille de résine, au sein de laquelle il n'y a aucune agitation (Figure 5). Ainsi, seule la diffusion des espèces s'y trouvant permet leur transfert de la solution agitée vers l'intérieur de la bille de résine, et vice-versa.

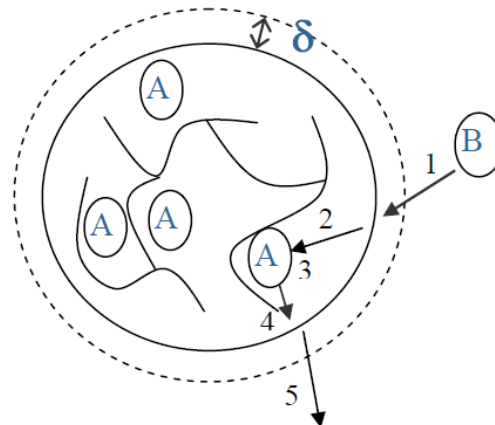


Figure 5 : Représentation schématique des étapes cinétiques de l'échange de l'ion A initialement dans la résine par l'ion B de la solution après son passage à travers la couche limite d'épaisseur δ

Le mécanisme de l'échange d'ions se décompose en plusieurs étapes :

- ❖ diffusion du contre-ion B vers la surface de la particule échangeuse d'ions à travers la couche limite,
- ❖ diffusion du contre-ion B à l'intérieur de la résine jusqu'au site d'échange,

- ❖ réaction d'échange d'ions entre B et A,
- ❖ diffusion du contre-ion A vers la surface de la particule échangeuse d'ions, à l'intérieur de la résine,
- ❖ diffusion du contre-ion A de la surface vers la solution externe à travers la couche limite.

De manière générale, le processus limitant est la diffusion des contre-ions à l'intérieur des billes de résine (étape 2 et 4) ou bien au sein du film de Nernst (étape 1 et 5) [21].

Une exception notable est le cas des résines chélatantes pour lesquelles l'étape limitante semble être la réaction chimique au niveau du site d'échange même (l'étape 3). Ainsi, dans la plupart des cas, l'échange ionique est un phénomène purement diffusif.

IV.5- Structure des résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions se présentent sous forme de billes de diamètre variant de 0,5 à 2 mm ou sous forme de poudre, de densité (d) légèrement supérieure à celle de l'eau (d varie de 1,05 à 1,40). Les résines sont obtenues par polymérisation d'un monomère (styrène, acrylate,...) dont les longues chaînes sont "attachées" entre elles par un réticuleur qui est majoritairement le divinylbenzène (DVB) pour les résines de squelette polystyrénique. Selon la porosité recherchée, deux types de résines sont fabriquées [17].

- les résines de type gel qui ont une porosité naturelle limitée à des distances intermoléculaires qui leur donne une structure de type microporeuse,
- les résines de types macroporeuses ont des pores de plus grandes tailles du fait de l'ajout d'agents chimiques générateurs de pores.

Les résines sont activées en greffant sur leur squelette des groupes fonctionnels qui définissent le caractère de la résine (anionique ou cationique).

IV.5.1- Le squelette organique

Les squelettes des REI sont des composés organiques polymériques qui sont obtenus, en fonction de la nature des monomères utilisés, par polymérisation de type polyaddition ou polycondensation. Les squelettes organiques typiquement utilisés dans la fabrication des REI sont le squelette polystyrénique et le squelette polyacrylique qui sont connus pour leur stabilité chimique du fait de la résonance électronique des cycles aromatiques [22]. Le squelette polystyrénique, constitue le squelette des résines utilisées dans ce travail.

- ❖ **Squelette polystyrénique :** La polymérisation du styrène (ou vinylbenzène), sous l'influence d'un catalyseur d'activation, le plus souvent un peroxyde organique, produit un polystyrène linéaire. Si une certaine proportion de divinylbenzène (DVB) est

mélangée au styrène, le polymère se réticule et devient alors totalement insoluble (Figure 6) [20].

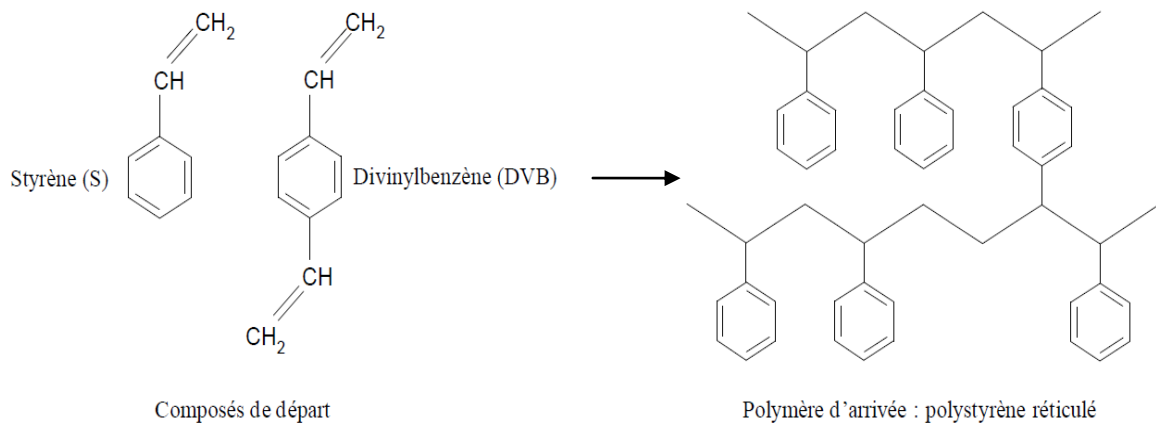


Figure 6 : Formation d'un squelette polystyrénique

Dans la fabrication des résines échangeuses d'ions, la polymérisation se fait généralement en suspension. Pour cela, les monomères (styrène, divinylbenzène et éthylstyrène) sont introduits en présence d'un catalyseur (le peroxyde de benzoyle) dans une solution aqueuse fortement agitée ayant une température comprise entre 60 et 85 °C. Des gouttelettes d'oligomère se forment dans ce milieu et croissent jusqu'à devenir des billes dures et sphériques de polymère (figure 7) [20,15].

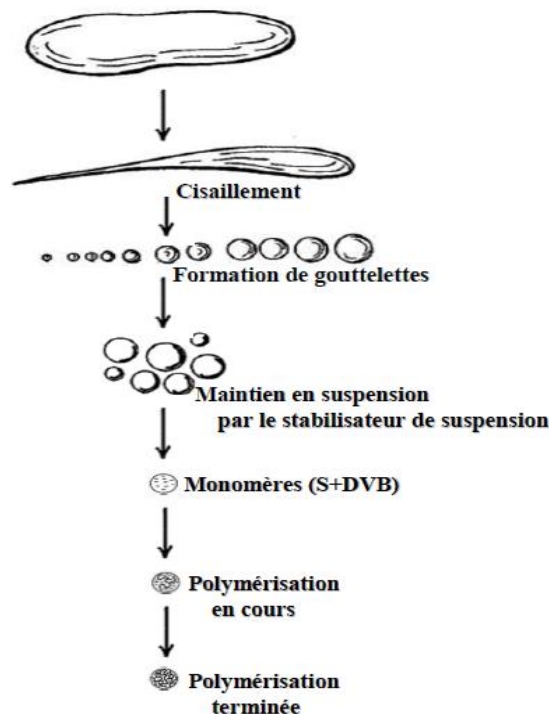


Figure 7 : Représentation schématique de la formation des billes de résines

❖ **Squelette polyacrylique :** La polymérisation de l'acrylate, du méthacrylate ou de l'acrylonitrile en présence du DVB aboutissent au squelette polyacrylique.

IV.5.2- Groupes fonctionnels

La fonction d'échange des REI est assurée par des groupements fonctionnels fixés sur leur squelette. Ces groupements sont des fonctions acides ou basiques qui définissent les deux grandes catégories de résines : les résines cationiques et les résines anioniques.

IV.5.2.1- Echangeurs de cations sulfoniques ou carboxylique fortement acide : Les résines cationiques fortement acides, les plus couramment utilisées, sont des sulfonates de polystyrène obtenus par traitement du polystyrène réticulé avec de l'acide sulfurique ou sulfochlorique (Figure 8) [22]. A titre d'exemple on peut citer : Amberlite IR 120, Dowex HCRS, Duolite C 20, Lewatit S 100, etc [20].

Ces résines peuvent cependant exister sous forme saline, obtenue par échange du proton de leur groupement fonctionnel avec le contre ion correspondant. Par exemple, la forme Na^+ est obtenue par traitement de la résine avec une solution de Na^+Cl^- ou de Na^+OH^- .

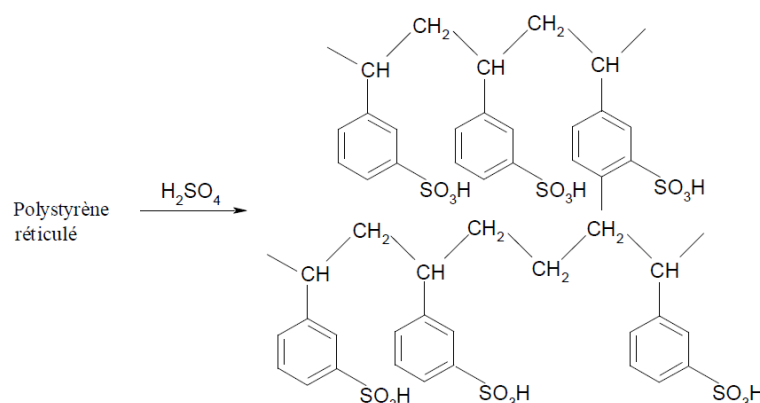


Figure 8 : Synthèse des REI cationiques fortement acides à groupement fonctionnel SO_3H

IV.5.2.2- Echangeurs de cations faiblement acide : Les résines faiblement acides sont pratiquement toujours obtenues à partir d'un squelette polyacrylique hydrolysé en présence de soude (NaOH) ou d'acide sulfurique (H_2SO_4). Amberlite IRC 86, Lewatit CNP 80, Relite CC sont les résines les plus utilisés dans ce groupe [20].

IV.5.2.3- Echangeurs d'anions : Les échangeurs anioniques sont fabriqués en deux étapes [20]:

➤ Le traitement du polystyrène réticulé par du chlorométhyl méthyl éther $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_3$, en milieu anhydre et en présence d'un catalyseur (AlCl_3 ou SnCl_4) pour former le polystyrène chlorométhylé (Figure 9).

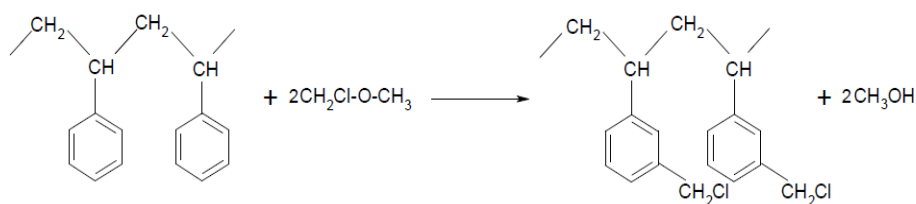


Figure 9 : Préparation du polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène réticulé.

➤ Le chlore du groupe chlorométhyle est ensuite remplacé par une amine primaire, secondaire ou tertiaire pour obtenir un échangeur d'anion faiblement basique. Les résines ayant des groupes ammonium quaternaire sont toutes fortement basique.

Le tableau 1 résume les différentes caractéristiques des groupes fonctionnels cités précédemment [23].

Tableau 1 : Caractéristiques des groupes fonctionnels

Type de résine	Base	Groupe fonctionnel	Capacité d'échange (meq/mL)	Composés ciblés	Ion régénérant
Cationique forte	Sulfone	SO ₃ ⁻	1,7-2,1	Cations ou cations divalents	H ⁺ ou Na ⁺
Cationique faible	Carboxylique	COO ⁻	4-4,5	Cations divalents et monovalents	H ⁺
Anionique forte type 1	Amonium quaternaire type 1	N ⁺ (CH ₃) ₃	1-1,4	Anions et sulfate, nitrate, etc.	OH ⁻ ou Cl ⁻
Anionique forte type 2	Amonium quaternaire type 2	N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2-2,5	Anions et sulfate, nitrate, etc.	OH ⁻ ou Cl ⁻
Anionique faible	Groupes amines	(CH ₃) ₂ N	2-3	Anions divalents et monovalents	OH ⁻

IV.5.2.4- Autres types d'échangeurs : On peut greffer sur un polymère donné une grande variété de groupes fonctionnels, parmi lesquels ceux qui permettent la fixation sélective des métaux :

- Le groupe thiol, qui forme des liaisons très stables avec certains métaux, en particulier le mercure.
- Les groupes iminodiacétiques, aminophosphonique et amidoxime qui forment avec les métaux des complexes dont la stabilité dépend notamment du pH de la solution : en faisant varier celui-ci, on peut donc fixer sélectivement certains métaux. Les résines fonctionnalisées par ces groupes s'appellent résines chélatantes ou complexantes.

IV.5.3- Contre ions mobiles

L'échangeur d'ions est une sorte de macromolécule qui présente un squelette porteur de nombreuses charges de même signe compensées par des ions libres appelés contre ions. Les contre ions correspondent à tous les ions de signe inverse à ceux portés par le squelette. Dans le cas d'un échangeur de cations, il s'agirait d'une macromolécule poly-anionique qui porterait comme contre ions des cations. Pour un échangeur d'anions, il s'agirait d'une macromolécule poly-cationique qui porterait comme contre ions des anions. Un échangeur d'ions peut être représenté schématiquement comme une éponge à l'intérieur de laquelle flotte des contre ions. Lorsque l'éponge est immergée dans une solution, la solution entre faisant gonfler l'éponge. De plus, les contre ions présents dans l'éponge peuvent être échangés avec les solutés présents dans la solution à condition de respecter l'électro-neutralité. Le modèle de l'éponge permet d'avoir une vision simplifiée du phénomène en ne prenant en compte que la diffusion (voir Figure 10) [15].

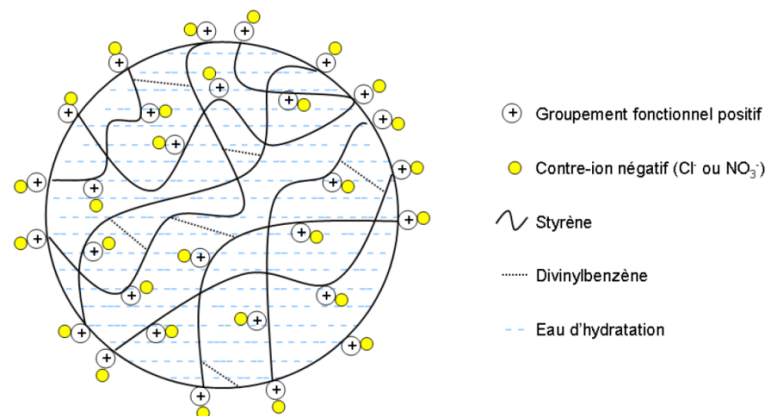


Figure 10 : Représentation schématique d'une bille de résines échangeuses d'anions constituée d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène

IV.6- Propriétés générales des REI

Les propriétés générales d'une résine sont fonction de sa structure. Cette structure est déterminée lors de la synthèse. Pendant la synthèse, des caractéristiques fondamentales et déterminantes pour le comportement de la REI vont être imposées. Ces propriétés sont souvent interdépendantes. Par exemple, le pourcentage de DVB, directement lié à la réticulation, va influencer la porosité du grain qui va avoir des conséquences sur la rétention d'humidité.

IV.6.1- Taux de réticulation

L'introduction de DVB permet de réticuler le polymère et le rend ainsi insoluble. L'augmentation du taux de réticulation (pourcentage de DVB dans le monomère, en masse), rigidifie la structure des REI. Lorsque la réticulation est importante, la résine devient de plus

en plus dure, donc de moins en moins élastique. En effet, le pourcentage de DVB va affecter l'élasticité et donc le gonflement de la bille [15].

Plus grande est la mobilité des ions dans la structure, moins la résine aura tendance à privilégier une espèce ionique par rapport à une autre de même charge. Lorsqu'on veut accroître la différence d'affinité entre plusieurs ions, il est donc nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine.

En traitement d'eau, les résines légèrement plus réticulées sont utilisées pour augmenter la rétention des ions minéraux dans la production d'eau de très haute pureté. Par contre, des résines légèrement moins réticulées peuvent être choisies lorsque l'on veut avoir une désorption plus facile, donc une meilleure régénérabilité, particulièrement dans le domaine de l'adoucissement de l'eau [20].

IV.6.2- Porosité du squelette

La porosité est définie comme le volume rempli par l'eau à l'intérieur du squelette. On distingue les résines dont la porosité est naturelle (diamètre ≈ 1 nm), sont dites de type gel Figure 11-a. Leurs petits pores sont répartis uniformément dans le polymère. Alors que durant la synthèse des résines macroporeuses, une substance porogène est additionnée pour former au sein de la bille des canaux qui constituent une porosité artificielle (des pores de grande taille dont le diamètre ≈ 100 nm) insérés dans des zones très réticulées (Figure 11-b) [22].

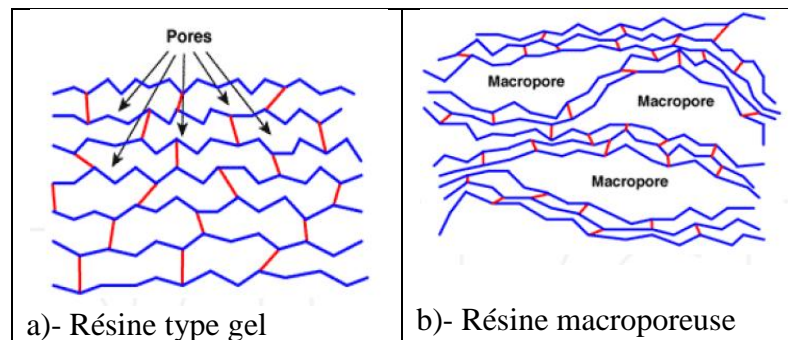


Figure 11 : Structure schématique des résines de type gel et macroporeuse

En pratique, les résines macroporeuses sont plus réticulées que les résines de type gel. On peut ajuster la porosité et la résistance physique de la résine, en agissant sur les deux paramètres : le taux de réticulation et la quantité d'agent porogène.

IV.6.3- Résine macroporeuse

Ces résines sont caractérisées par des macropores, qui forment une sorte de canaux remplis d'eau libre. Les grandes molécules pénètrent donc facilement l'intérieur des résines

macroporeuses jusqu'au cœur de la bille. Les ions, en général, ont un chemin bien plus court à parcourir pour atteindre un groupe actif, une fois qu'ils ont pénétré la structure. Ce chemin est de l'ordre de 0.1 μm pour les résines macroporeuses tandis qu'il peut atteindre 250 μm pour les résines de types gel. L'échange est donc rapide pour une résine macroporeuse.

Les résines macroporeuses ont une résistance élevée aux contraintes physiques. Elles ont aussi, dans l'ensemble, un très bon comportement à l'égard des chocs osmotiques qu'elles absorbent bien. Elles sont donc utilisées dans les systèmes où les contraintes mécaniques et osmotiques soumettraient les résines de type gel à une dégradation rapide, tels que :

- Systèmes continus à circulation de résine ;
- Lits fluidisés ;
- Débits élevés (par exemple en traitement de condensats) ;
- Milieux oxydants ;
- Températures élevées (de 70 à 120°C).

Enfin, on se sert des résines macroporeuses lorsque l'on veut adsorber réversiblement des molécules de grande taille sans empoisonner la résine. Les adsorbants ionisés, phénoliques et inertes, ont une macroporosité sur mesure pour fixer sélectivement certains types de molécules [20].

IV.6.4- Taille de grain et granulométrie

En utilisation industrielle, la taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines, et les débits élevés nécessitant de grosses particules pour limiter la perte de charge. Les résines courantes ont des particules de 0.3 à 1.2 mm de diamètre, mais des coupes granulométriques plus resserrées peuvent être obtenues, par exemple pour améliorer la séparation dans les lits superposés ou mélangés.

Lors de la polymérisation dans un réacteur agité, La nature du milieu, la force de l'agitation vont déterminer la taille des gouttelettes. Cette taille est par la suite affectée une seconde fois lors la réaction par la concentration des monomères présents en solution. La taille de grain nominale est ainsi obtenue. Cette taille n'est pas forcément uniforme pour l'ensemble des billes. La taille des billes peut varier en fonction de leurs conditions d'utilisation [20].

IV.6.5- Capacité d'échange

IV.6.5.1- Capacité totale : La capacité totale d'échange d'une résine, exprimée en équivalents par unité de masse (ou de volume), représente le nombre de sites actifs

disponibles. Dans le cas d'un échangeur polystyrénique, le maximum de sites actifs correspond à la greffe d'un groupe actif par noyau benzénique. La capacité est exprimée en éq/kg de résine sèche (capacité massique C_p) ou en éq/L de résine humide (capacité volumique C_v).

IV.6.5.2- Capacité utile : Par définition, c'est la partie de la capacité totale réellement utilisée au cours de l'échange d'ions. La capacité utile peut représenter une partie plus ou moins grande de la capacité totale. La capacité utile dépend des conditions d'utilisation suivante :

- Concentration et type d'ions à fixer ;
- Débit de percolation ;
- Hauteur du lit de résine ;
- Type, concentration et dosage du régénérant.

La capacité d'échange (C_E) est une caractéristique fondamentale intrinsèque à la résine échangeuse d'ions. La C_E peut diminuer si la résine est détériorée. Nous allons développer par la suite les différents types de dégradation et leurs conséquences sur la stabilité d'une résine.

IV.6.6- Stabilité et dégradation

Les REI sont utilisées dans des conditions sévères, leur stabilité doit donc être très grande afin d'avoir une durée de vie importante. Leur stabilité peut être affectée thermiquement, mécaniquement et chimiquement [24].

La stabilité représente la proportion du squelette à rester stable durablement tout en gardant sa capacité d'échange. La qualité de fabrication de la résine conditionnera sa stabilité et donc sa longévité [25]. Son degré de réticulation et sa capacité d'échange vont être notamment des facteurs de tenue importants. Les différents modes de dégradation et leurs effets sur la REI sont présentés ci-dessous.

IV.6.6.1- Dégradation mécanique : Il y a plusieurs modes :

- ❖ l'attrition : due aux forces de friction,
- ❖ l'écrasement : compression due à un débit important par exemple,
- ❖ les chocs osmotiques : alternance de contraction et de gonflement dus à la variation importante de la concentration des solutions au contact de la résine
- ❖ le séchage et la réhydratation répétés : qui conduisent à des tensions analogues à celles dues aux chocs osmotiques et à la rupture de la plupart des résines de type gel, il y a donc lieu de toujours conserver les résines à l'état humide).

La REI idéale serait résistante aux chocs physiques mais souple et poreuse pour se déformer sous l'effet des chocs osmotiques. Pour être utilisables industriellement, les résines doivent pouvoir résister à des centaines de cycles de saturation et de régénération. Les résines macroporeuses sont souvent les plus solides et sont utilisées de manière générale dans les conditions les plus dures.

II.6.6.2- Dégradation thermique : Les résines échangeuses d'anions sont moins stables à partir de 50°C. Sous l'effet de chaleur, la réaction dite de dégradation d'Hoffman peut transformer les ammoniums quaternaires (bases fortes) en amines tertiaires (bases faibles), ou même dégrader le groupe actif tout entier. Cette réaction a lieu en permanence à température ambiante mais à une vitesse très lente. C'est pourquoi les résines anioniques ont une date de péremption. Les résines cationiques sont affectées par la dégradation thermique à des températures très élevées. Dans ce cas, elles subiraient une dé-sulfonation. Les résines anioniques sont moins résistantes thermiquement que les résines cationiques.

II.6.6.3- Dégradation chimique du squelette : Les résines disponibles industriellement ont un taux de réticulation suffisant pour assurer leur parfaite insolubilité. Lorsqu'une résine est neuve, elle peut libérer dans les solutions traitées d'infimes quantités de bas-polymères ou d'autres substances solubles, mais ce phénomène disparaît rapidement. Il s'agit d'ailleurs plus d'un décrassage que d'une dissolution de la résine.

Par contre, des conditions très oxydantes (chlore, acide chromique,) peuvent éventuellement attaquer le squelette et le dé-réticuler. Les billes de résine vont alors s'amollir et gonfler provoquant une augmentation du volume total pouvant entraîner des pertes de charges. Il est donc, préférable d'utiliser des résines très réticulées, telles que les résines macroporeuses en présence d'oxydants, qui résistent mieux à l'oxydation. Toutefois, dans les conditions habituelles du traitement de l'eau, les résines peuvent fonctionner en permanence durant des années (parfois jusqu'à vingt ans) sans perdre leurs propriétés physiques ou chimique [20].

IV.6.7- Rétention d'humidité

Comme nous l'avons vu précédemment, les sphères de REI sont insolubles, mais présentent des propriétés hygroscopiques, caractérisées par une adsorption d'eau. Une fois activées, les résines portent des ions fixes et des ions mobiles. Ces ions sont toujours environnés de molécules d'eau au sein même des billes de résine. Cette capacité de rétention d'humidité des résines est une grandeur essentielle pour la compréhension des propriétés

d'une REI telle que : cinétique, capacité d'échange et solidité de la résine en dépendent étroitement.

Pour obtenir la rétention d'humidité, il faut mesurer le volume d'eau à l'intérieur de la résine. Pour cela, il faut peser la masse de résine humide, puis, la résine est séchée par un passage à l'étuve à 110 °C pendant au moins une heure. Et enfin, la masse de la résine sèche est mesurée.

La rétention d'humidité h peut alors être calculée par l'expression suivante :

$$h = \frac{\text{masse résine}_{\text{hydratée}} - \text{masse résine}_{\text{séchée}}}{\text{masse résine}_{\text{séchée}}} \quad (4)$$

Avec : h : rétention d'humidité,

$m_{\text{résine}_{\text{hydratée}}}$: masse de résine humide en g,

$m_{\text{résine}_{\text{séchée}}}$: masse de résine sèche en g.

La teneur en eau d'une résine échangeuse d'ions est une fonction inverse du taux de réticulation, à moins que l'on augmente artificiellement la porosité ou la réticulation du polymère (résines macroporeuses).

IV.6.8- Adsorption des solutés

Au contact d'une solution, il y a un phénomène de partage des solutés. Ces solutés peuvent être de deux types : non électrolytiques ou électrolytiques.

Dans le cas où les solutés sont non électrolytiques, il s'agit simplement d'un partage de solutés entre la solution externe et les billes de la REI. La pénétration des solutés non électrolytiques dans la résine est régie par l'exclusion stérique. Si les solutés non électrolytiques ne sont pas affectés par cette dernière alors ils entreront. Cette entrée est proportionnelle à leur concentration dans la solution. De même les interactions spécifiques faciliteront l'entrée des solutés non électrolytiques. Parmi ces interactions spécifiques, il y a des interactions possibles avec les contre ions, avec les groupes ioniques fixes et avec la matrice. Les mécanismes de ces interactions peuvent être de type complexation ou interaction dipôle-dipôle [26].

Dans le cas des solutés électrolytiques, il est possible de distinguer les électrolytes faibles qui se comportent comme les non électrolytes, des électrolytes forts qui ont un comportement bien distinct. Les électrolytes forts sont constitués d'anions et de cations correspondant à des éléments neutres, ceci afin de conserver l'électro-neutralité. Dans ces éléments, le contre ion est généralement identique à celui porté par la résine. C'est-à-dire que pour une résine sous

forme protonée (H), il peut s'agir d'acide chlorhydrique (HCl). Dans ce cas, le contre ion correspond aux protons et le co-ion correspond au chlorure. La présence de groupes ioniques fixes va empêcher l'entrée des co-ions car ils ont des charges de même signe. Leur adsorption entrainerait donc un déséquilibre au niveau des charges et empêcherait la conservation de l'électroneutralité. Ce phénomène est appelé « exclusion de Donnan ». Ce phénomène va aussi empêcher la sorption de solutés électrolytiques.

IV.6.9- Masse volumique

La masse volumique des grains des résines (ou densité) est une caractéristique importante, car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le flux ascendant. Le tableau 2 montre la densité de chaque résine (entre parenthèse, la valeur la plus courante des résines standards) [20].

Tableau 2 : Valeurs de densité des différentes résines.

Type de résine	Densité (g/cm ³)
Echangeuses de cations fortement acides	1,18 à 1,38 (1.27)
Echangeuses de cations faiblement acides	1,13 à 1,20 (1.17)
Echangeuses d'anions fortement basiques	1,07 à 1,12 (1.09)
Echangeuses d'anions faiblement basiques	1,02 à 1,10 (1.05)

On peut théoriquement augmenter la densité des résines en alourdissant le squelette, par exemple en y fixant des atomes de chlore ou brome. De cette façon, on peut obtenir des échangeurs d'anions de haute densité, utiles lorsque l'on veut travailler en lit fluidisé. De telles résines ont été produites à l'échelle industrielle, mais n'ont pas rencontré de succès commercial.

IV.6.10 Sélectivité

Lorsqu'une REI sous forme A est mise en contact avec une solution contenant des contre ions avec des charges de même signe B, des échanges de A et de B ont lieu entre la phase aqueuse externe et la phase résine. Une fois l'équilibre établi, il est possible de constater que les deux contre ions ne se sont pas partagés de façon identique entre la phase résine et la phase aqueuse externe. L'un d'eux, l'ion B par exemple est présent en plus grande quantité en phase résine. La REI a sélectionné de préférence l'ion B. Les préférences de la REI sont regroupées sous le terme de sélectivité. Selon l'affinité de la résine utilisée, certains anions ou cations seront enlevés en premier. Ce qui détermine la sélectivité d'une résine est d'une part l'ion avec lequel elle a été régénérée et d'une autre part la charge ionique, le poids moléculaire et la concentration des ions [27].

En tout premier lieu, les préférences de la résine s'orientent vers l'ion portant la charge la plus élevée. Le terme pour désigner ce phénomène est l'électro-sélectivité. Il s'agit d'un phénomène purement électrostatique qui ne prend pas en compte les autres types d'interactions (phénomène de gonflement, interactions spécifiques...). La résine préfère les contre ions de plus fortes valences car ils permettent de réduire le potentiel de Donnan.

A valence égale, la REI marque une préférence pour le contre ion ayant le diamètre solvaté le plus faible. Il s'agit d'un phénomène de stéréo-sélectivité. Le diamètre solvaté dépend de la taille de la sphère de solvation qui est estimée grâce au degré d'hydratation d'un contre ion. Cette préférence a pour origine un abaissement de la contrainte élastique liée à la matrice de la résine. En effet, le contre ion ayant le diamètre solvaté le moins important est préféré car il provoque le moins de gonflement.

La porosité intra-granulaire de la REI entraîne parfois une exclusion stérique à partir d'un certain diamètre. Il s'agit d'un phénomène de tamis moléculaire. Les larges contre ions sont ainsi mécaniquement exclus de la résine.

La sélectivité de la REI diminue lorsque les contre ions « à échanger » forment des complexes avec des co-ions en solution aqueuse externe. La résine préfère les contre ions qui ne s'associent pas avec les co-ions de la solution en raison de l'exclusion de Donnan.

Pour conclure, les ions avec une valence élevée seront enlevés en premier, tout comme les ions avec un rayon hydraté plus faible. L'ordre général de sélectivité pour les cations et les anions les plus fréquemment retrouvés dans l'eau est présenté ci-dessous [28].
 $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{CNS}^- > \text{CNO}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CN}^- > \text{HCO}_3^- > \text{HSiO}_3^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$.

Les résines sont régénérées avec les ions H^+ , Na^+ , Cl^- et OH^- . Comme on peut le voir, ces ions sont relativement loin dans la chaîne d'affinité avec les résines. C'est pourquoi, lorsque une résine cationique avec H^+ est immergée dans une eau très dure (CaCO_3), l'ion Ca^{2+} remplacera l'ion H^+ sur la résine et il y aura formation de HCO_3^- . La réaction d'échange pour une résine cationique d'acidité faible est comme suit :



où n est la valence de l'ion, R le squelette de la résine et M l'ion à enlever dans l'eau.

V. Applications des REI

L'usage des résines se développe en traitement de l'eau pour la rétention des impuretés métalliques. Ses résines sont largement utilisées dans les domaines de la chimie analytique, l'hydrométallurgie, les antibiotiques, la purification et la séparation des isotopes radioactifs, et elles trouvent leur grande application dans la lutte contre la pollution de l'eau [29]. La liste des métaux qui sont récupérés et purifiés à l'échelle industrielle par les REI comprend : l'uranium, le thorium, les éléments des terres rares, l'or, l'argent, platine, le chrome, le cuivre, le zinc, le nickel, le cobalt et le tungstène. Dans certains de ces cas, l'échelle des opérations est relativement faible, pour le cas des éléments de terre ou des métaux nobles, mais les valeurs des métaux récupérés sont très élevées. Les REI sont particulièrement appropriées pour la purification de solutions d'ions métalliques à haute valeur et à faible traitement. L'alternative est également un processus de récupération à grande échelle, de traces de métaux à partir d'effluents de déchets, tels que le cadmium et le mercure, le chrome ou le cuivre et le zinc.

L'utilisation des procédés d'échange d'ions dans l'hydrométallurgie est élevée et continue de croître chaque année. Elle est associée principalement au progrès observé dans la synthèse de nouvelles résines chélatantes sélectives contenant des ligands complexants [30].

VI. Généralités sur les résines Lewatit TP 207, TP 260 et TP 214

Les résines échangeuses d'ions chélatantes, contenant de groupes fonctionnels introduits dans la surface du polymère par copolymérisation, possèdent des chaînes latérales liées par covalence qui contiennent une, deux ou plusieurs atomes donneurs (multiples). En raison de ce fait, en tant que base de Lewis, ils sont capables de former des liaisons de coordination avec des acides de Lewis tels que les ions métalliques les plus toxiques. Les interactions de type coordination entre les résines chélatantes et les ions métalliques sorbés, leur fournissent une sélectivité extrêmement élevée vis-à-vis de l'ion métal rencontré. L'efficacité de sorption dépend principalement des types de groupes fonctionnels de résine et, dans une moindre mesure, de la granulométrie de résine et de ses autres propriétés physico-chimiques.

Dans une résine chélatante, les groupes fonctionnels contenant des atomes donneurs sont rigidement liés à des monomères répétitifs (comme le styrène), qui, encore une fois, sont fixés dans le réseau tridimensionnel réticulé à travers le divinylbenzène. Selon le nombre d'atomes donneurs dans les ligands, les groupes fonctionnels sont des mono-, bi- ou polydenté [31].

VI.1- Lewatit TP 207

La résine Lewatit TP 207 est une résine macroporeuse, échangeuse de cations et faiblement acide. Elle est constituée d'une matrice de styrène-(di-vinyle-benzène) avec des groupes actifs iminodiacétique chélatant pour l'extraction sélective de cations de métaux lourds dans des solutions faiblement acides à faiblement basiques (voir figure 13)[32].

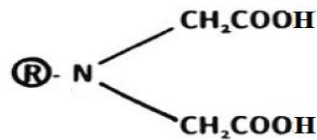


Figure 13 : Groupement fonctionnel acide iminodiacétique.

Les cations divalents sont éliminés d'une eau neutre par cette résine dans l'ordre suivant : cuivre > vanadium (VO) > uranium (UO₂)⁺⁺ > plomb > nickel > cadmium > fer (II) > béryllium > manganèse > calcium > magnésium > strontium > baryum > sodium.

Comme utilisation, la Lewatit TP 207 est particulièrement adaptée aux applications suivantes :

- l'élimination sélective de traces de métaux lourds d'effluents de l'industrie du traitement de surface, même en présence de fortes concentrations de calcium,
- la récupération des métaux de valeurs pour un usage industriel, contenus dans des eaux de rinçage de galvanoplastie,
- l'élimination d'ions métalliques qui contaminent les bains de décapage ou de procès,
- la concentration, l'extraction et la récupération d'ions de métaux lourds de solutions d'hydrométallurgie,
- l'élimination d'ions de métaux lourds contaminant des eaux de nappe.

L'extraction sélective a lieu même en présence des complexants suivants :

- composés de l'azote, tels que : l'ammoniaque, les amines aliphatiques et aromatiques,
- les acides carboxyliques polyvalents, comme l'acide citrique, l'acide gluconique, l'acide oxalique, l'acide tartrique,
- les phosphates, tels que : le diphosphate tétrasodique, les polyphosphates de sodium.

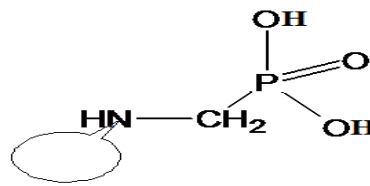
VI.2- Lewatit TP 260

La résine Lewatit TP 260 est une résine macroporeuse, échangeuse de cations et faiblement acide avec une capacité d'échange importante. Elle est constituée d'une matrice

macroporeuse de styrène-(di-vinyle-benzène), fonctionnalisée par le groupement acide aminométhyle phosphonique chélatant pour l'extraction sélective de cations alcalino-terreux (figure 14). Les billes monodisperses présentent des stabilités chimique et mécanique extraordinaires. La cinétique optimisée conduit à une plus grande capacité utile que celle des résines d'une granulométrie hétérodisperse [33].

L'élimination ou la récupération des cations divalents à partir d'une eau neutre par la résine Lewatit TP 260, suit l'ordre suivant : uranium (UO_2^{2+}) > Plomb > Cuivre > Zinc > Nickel > Cadmium > Cobalt > Magnésium > Strontium > Barium >>> Sodium.

L'adsorption des cations trivalents a lieu, mais la désorption peut être difficile.



Styrène-divinylebenzène

Figure 14 : Structure de la résine Lewatit TP 260

Comme utilisation, la Lewatit TP 260 est particulièrement adaptée à l'utilisation dans :

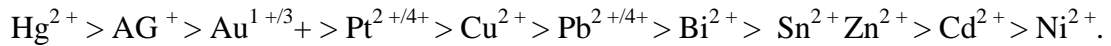
- La purification ultime des bains de saumure des cellules à membranes pour l'électrolyse chlore-soude; les traces d'alcalino-terreux sont éliminées en aval de la précipitation des carbonates, à un pH de 7-11, en absence de Fer(III) et dans le cas d'une exigence modérée sur l'élimination du Sr et du Ba,
- l'élimination de l'uranium d'acide phosphorique brut,
- l'élimination du titane d'acide de batterie recyclé,
- l'élimination d'aluminium des solutions d'urée.

VI.3- Lewatit TP 214

La Lewatit TP 214 est une résine chélatante monosphérique et macroporeuse. Cette résine est un polymère sous forme de bille de couleur crème, échangeuse de cation faiblement acide avec une capacité d'échange importante. Elle est constituée d'une matrice macroporeuse de polystyrène. Le diamètre des particules (billes) de cette résine varie de 0,4 à 1,25 mm.

La résine commerciale est stable dans le domaine de température allant de -10 °C à 85 °C, à 110 °C, elle peut perdre environ 60 % de son poids (décomposition). Cette résine est fonctionnalisée avec des groupements de thio-urée d'affinité élevée pour le mercure. De plus de sa spéciale sélectivité pour le mercure, la Lewatit TP 214 a une haute sélectivité pour des

métaux tels que le platine, l'or et l'argent [34]. Des études ont montré qu'elle retient les métaux dans l'ordre suivant:



Cette nouvelle résine offre plusieurs avantages tels que:

- une stabilité mécanique plus élevée,
- une meilleure cinétique,
- une capacité de 10 à 20 % plus élevée,
- une faible perte de masse.

La structure développée de cette résine est donnée dans la figure 15 suivante:

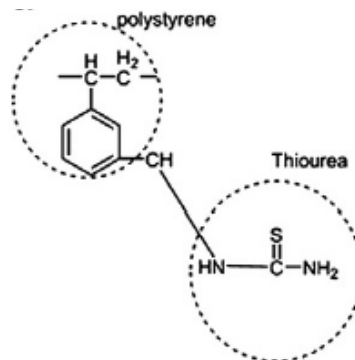


Figure 15: Structure de Lewatit TP 214

Le tableau 3 donne les caractéristiques essentielles des trois résines utilisées dans ce travail.

Tableau 3 : Caractéristiques essentielles des trois résines utilisées, Lewatit TP 207, 260 et 214

Résine	Lewatit TP 207	Lewatit TP 260	Lewatit TP 214
Forme ionique à la livraison	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺
Groupes fonctionnels	Acide iminodiacétique	Acide aminométhylène phosphonique	Thio-urée
Matrice	Polystyrène réticulé	Polystyrène réticulé	Polystyrène réticulé
Structure	Macroporeuse	Macroporeuse	Macroporeuse
Aspect	Beige, opaque	Beige, opaque	Beige, opaque
Stabilité au pH	0 - 14	0 - 14	0 - 10
Granulométrie (mm)	0,4 - 1,25	0,63 (+/-0,05)	0,55 (±0,05)
Capacité totale (eq/L)	2,2	2,4	2
Masse volumique (g/mL)	1,17	1,2	---
Température de service (°C)	max. 80	max. 80	max. 80

Références

- 1- L. Humbert, Extraction en phase solide (SPE) : théorie et applications, *Ann. Toxicol. Anal.* 22(2), (2010), 61-68.
- 2- N. Ferrah, Fonctionnalisation de matrices polymériques et leurs application dans la rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- 3- K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985), 603-619.
- 4- J.S. Fritz, *Analytical solid-phase extraction*, Wiley – VCH: New York (1999), Chapter 3, 28-62.
- 5- L. Jervis, *Synthesis and separation using functional polymers*, John Wiley and Sons, New York (1988), Chapter 8, 265-304.
- 6- N. Masqué, R.M. Marcén, F. Borrull, New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water, *Trends in Analytical Chemistry*, 17(6) (1998), 384-394.
- 7- B. Madru, Développement d'un support d'extraction sélective à base d'aptamères : synthèse, caractérisation et application à des matrices complexes, Thèse de Doctorat, l'Université Pierre et Marie curie, Paris, (2010).
- 8- N.J.K. Simpson, *Solid-phase extraction: principles, techniques and applications*, Editions Marcel Dekker, New York (2000), Chapter 2, 19-38.
- 9- F. Chapuis, V. Pichon, M.C. Hennion, Méthode de préconcentration par extraction en phase solide : principe et application aux industries environnementales et pétrolières, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 60, (2005), 899-912.
- 10- L. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, (2004).
- 11- J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2010).
- 12- C. Merly, B. Lynch, P. Ross, J.D. Glennon, Selective ion chromatography of metals on porous graphitic carbon, *Journal of Chromatography A*, 804(1-2) (1998), 187-192.
- 13- S. Marsteau, traitement des gaz dangereux captés sur les lieux du travail, Institut Nationale de Recherche et de Sécurité, ED 4263, (2006).
- 14- W. Bratek, K. Bratek, M. Kuła Y Ski, The utilization of waste ion exchange resin in environmental protection, *Fuel Processing Technology*, 77-78 (2002), 431-436.

- 15- A. Mabrouk, Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêts pour les réacteurs à eau sous pression. Application et validation d'un modèle dédié, Thèse de Doctorat, Ecole National Supérieure des Mines de Paris, (2012).
- 16- B. Boulet, Extraction selective des actinides par les calixarènes, Application à l'analyse radiotoxicologique, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, (2005).
- 17- S. Khirani, Procédés hybrids associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2007).
- 18- W. Holl, Fundamentals of ion exchange, (2000), 139.
- 19- J.P Mégard, M. Berger, B. Gilles, G. Bellue, Livre blanc de la purification des circuits actifs des centrales REP, Rapport. EDF/Code : ENTECH50085. Villeurbanne, (2006), 164.
- 20- F. Dardel, Echange d'ions, principes de bases, Editions Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés, Paris, J 2783, (1998).
- 21- F. Helfferich, Ion exchange kinetics - Evolution of a theory: mass transfer and kinetics of ion exchange. Ed. Kluwer, La Hague, (1982), 157-179.
- 22- A. Traboulsi, Radiolyse gamma et lixiviation post irradiation de résines échangeuses d'ions, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2012).
- 23- E. Deziel, Couplage de la filtration granulaire aux résines échangeuses d'ions pour le traitement des eaux de surface des petites communautés, Mémoire de Maîtrise ès Sciences Appliquées, Université de Montréal, (2013).
- 24- L. Millet, Résines échangeuses d'ions PMUC Retour d'expérience de leurs comportement en service sur les circuits d'épuration des centrales REP Enseignements pour le parc REP. Saint Denis, (1999), 68.
- 25- J. Korkish, Handbook of ion exchange resins: Their application to inorganic analytical Chemistry, CRC Press, 1. (1989).
- 26- F. Helfferich, Ion exchange. McGraw-Hill, New York, (1962), 624.
- 27- W.H. Montgomery, Water treatment: principles and design (Second Edition), John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA: (2005).
- 28- S. Kawamura, Integrated design and operation of water treatment facilities (Second Edition), John Wiley and Sons, Inc. New York, USA, (2000).
- 29- C. Luca, C.D. Vlad, I. Bunia, Trends in weak base anion exchangers resins, Revue Roumaine de Chimie, 54, (2009), 107-117.
- 30- J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński, Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, Wiley-VCH, New York, (1982).
- 31- A. Wołowicz, Z. Hubicki, The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions, Chemical Engineering Journal 197, (2012), 493-508.

32- <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-TP-207-FR-L.pdf>.

33- <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-TP-260-L.pdf>

34- [www.lenntech.com/Français/métaux lourds.htm](http://www.lenntech.com/Français/métaux_lourds.htm), « cadmium, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement, 1998–2008.

CHAPITRE III

***IMPACT DES METAUX LOURDS
ET DES TERRES RARES SUR
L'ENVIRONNEMENT***

Impact des métaux lourds et des terres rares sur l'environnement

I. Impact des métaux lourds

I.1 Introduction

Depuis la révolution industrielle à ce jour, les eaux sont tout le temps exposées à diverses formes de pollution. Les eaux qui sont les plus exposées à la pollution due aux métaux lourds, sont les eaux près des centres d'enfouissement techniques, qui ne sont pas traitées dans des stations d'épuration modernes utilisant des procédés appropriés aux traitements des métaux lourds, et, les eaux usées des mines. Ajoutant à ceux-là les eaux de ruissellements qui traversent les champs où on utilise des engrais, insecticides et pesticides contenant des métaux lourds.

L'eau est un vecteur transportant ces métaux lourds de leurs sources jusqu'à l'être humain en passant par les chaînes alimentaires (fruits, légumes, algues, poissons, viande animale et l'eau potable). Même si les métaux lourds sont à l'état de trace, qui ne constituent pas un réel danger dans un environnement précis, leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes jusqu'à atteindre des concentrations critiques qui les rendent dangereux. A cet effet leur élimination des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème.

I.2 Généralités sur les métaux lourds

I.2.1- Définition

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'y a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue. Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3,5 à 6), d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique [1]

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme [2] :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en faibles concentrations dans la croûte terrestre.

Toutefois, des facteurs anthropiques comme l'activité minière, peuvent générer une augmentation considérable des concentrations en métaux dans les eaux et les sédiments de la région affectée, alors dans ce cas ces éléments peuvent être considérés comme des éléments majeurs dans le milieu étudié. C'est pourquoi au cours de ce travail, nous avons préféré utiliser l'expression « métaux lourds » pour ne pas altérer la définition des éléments traces métalliques [3].

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux [4]. Ainsi, normalement ces éléments sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface, les organismes vivants et dans l'air soit sous forme d'ions ou de complexes (organiques, inorganiques ou chélates). La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer leurs émissions en fixant des limites (normes) et en imposant l'utilisation de procédés appropriés de dépollution [5].

I.2.2- Pollution par les métaux lourds

I.2.2.1- Effets sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux. L'identification des dangers des métaux lourds s'appuie sur des tests éco-toxicologiques dans le sol et dans les milieux aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents. Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (*Apis mellifica*), des oiseaux (*coturnix japonica*, *colinus virginianus*, *Anas platyrhynchos*) ou des mammifères ont montré l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire [6].

Dans les systèmes aquatiques, la pollution métallique affecte la qualité des eaux de surface et des nappes phréatiques pouvant aller jusqu'à une limitation de l'utilisation de l'eau. Dans les systèmes terrestres, les métaux s'accumulent dans les sols et peuvent contaminer les cultures. Néanmoins, les effets des métaux lourds sur les écosystèmes ne peuvent pas toujours être bien établis en raison de l'émergence d'organismes résistants ou adaptés [6].

I.2.2.2- Effets sur la santé

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite où les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie. Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale.

Il ne sera alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations. Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité [7]. Le tableau 1 suivant, regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé humaine.

Tableau 1 : Principaux effets des métaux lourds

Elément	Effets
Plomb	Troubles du système nerveux, affecte le foie et les reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Zinc	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie
Cuivre	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés

I.3 Pollution par le plomb

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium. Le Pb a trois états d'oxydation 0, 2+ et 4+. Dans l'état tétravalent, le Pb est un oxydant très fort, mais cet état est très rare, par-contre l'état divalent est le plus stable dans l'environnement [8]. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il se trouve sous forme métallique, sel ou complexe inorganique ou organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux de chlorures, de chromate, de nitrate, de phosphate et de sulfate [9]. Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [10].

Les apports naturels de plomb dans l'environnement ne représentent qu'environ 4 % des émissions totales et se font essentiellement sous forme inorganique. Les émissions de cet élément sont donc notamment liées à des activités anthropiques, l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie représentant environ 80% des émissions de Pb dans l'environnement [4].

I.3.1- Historique

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure

(galène) [11]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

Le plomb est un métal exploité depuis 5000 ans, son utilisation est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle ; et pendant la révolution industrielle pour l'industrie, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles qui sont aujourd'hui à l'origine de sa large diffusion dans l'environnement [12].

I.3.2- Caractéristiques physico-chimique du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau 2 suivant.

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [13]

Numéro atomique	82
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	207,2
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique (g.cm ⁻³ à 20°C)	11,34
Température d'ébullition (°C)	1755
Température de Fusion (°C)	327
Rayon atomique (Van der Waals) (nm)	0,154
Rayon ionique (nm)	0,132 (+2) ; 0,084 (+4)
Isotopes	4
Energie de première ionisation (kJ.mol ⁻¹)	715,4
Potentiel standard (V)	- 0,13 (Pb ²⁺ /Pb), -1,5 (Pb ⁴⁺ /Pb ²⁺)

Le plomb est mou, malléable, il a une faible conductivité électrique et sa corrosion chimique est très lente. Ce métal est lentement dissout par l'acide chlorhydrique, beaucoup plus rapidement par l'acide nitrique et est solubilisé dans les acides organiques (acide acétique, aliments acides et par l'eau contenant du citrate et des sels d'ammonium). Le plomb possède un rayon ionique et une charge de valence, identiques à celles du calcium. Cette analogie structurale, est à l'origine des interactions avec le calcium [12].

I.3.3- Spéciation en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres (Pb²⁺) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10⁻⁹-10⁻⁸ M. Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres importants, le pH et le potentiel redox, ainsi que

par le type et la concentration de l'agent complexant présent dans la solution. A cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins.

I.3.4-Sources du plomb dans l'environnement

I.3.4.1- Sources naturelles

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Dans l'air, les émissions de plomb proviennent des poussières volcaniques véhiculées par le vent. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. En milieu marin, il arrive majoritairement par les apports atmosphériques et le lessivage des zones urbanisées [14]. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement.

I.3.4.2- Sources anthropiques : Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent de :

- Transport routier,
- Industries métallurgiques,
- Raffineries et les cimenteries,
- Industries chimiques (fabrication des accumulateurs),
- Activités minières,
- Les industries de décapage,
- Déchets industriels et incinération des déchets.

I.3.5- Utilisations industrielles

A cause de la facilité de son extraction, sa malléabilité, sa capacité de résister à la corrosion, son bas point de fusion et sa densité élevée, le plomb a été largement employé depuis des siècles à travers le monde. Il a été utilisé entre autres pour les canalisations d'eau, dans la verrerie, dans des objets divers (boîte de conserve pour les soldats), dans les peintures, dans les céramiques, comme additif dans les carburants, dans les batteries, dans des composants électroniques et dans divers alliages [15]. Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine, sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse, et il est d'une grande utilité pour construire des protections afin d'atténuer les rayons γ et les rayons X [16].

I.3.6- Le devenir du plomb dans l'environnement

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques,

épandage de boues de stations d'épuration...). Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques, ils souffrent par conséquent d'un empoisonnement au plomb. Dans les sols, la présence de plomb résulte également des retombées atmosphériques et des rejets industriels tels que les fonderies et la pétrochimie. Par la suite, le plomb est absorbé passivement par les racines des plantes. Une fois le plomb est déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb qui parviennent des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb, peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut [17]. Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale.

I.3.7- Le devenir du plomb dans notre organisme

L'ingestion est la voie d'exposition principale du plomb. Après absorption, le plomb passe facilement dans l'organisme, après quelques semaines 90% du plomb conservé dans l'organisme est stocké dans les os ou dans les dents où il peut rester des dizaines d'années s'il n'est pas remobilisé (grossesse, lactation, vieillesse) de même certaines pathologies (ostéoporose, fracture) pourraient entraîner une mobilisation intense du plomb osseux [18]. Le plomb sanguin représente 2% de la quantité présente dans l'organisme. La consommation des produits de la mer (poissons frais, crustacés et mollusques) représente 3 à 11% de l'apport en plomb via l'alimentation.

I.3.8- Toxicité du Plomb

La présence du plomb dans l'organisme témoigne toujours d'une contamination. L'intoxication par le plomb est une pathologie insidieuse dont les signes ne sont pas suffisamment caractéristiques pour pouvoir être diagnostiqués aisément. Elle est souvent détectée tardivement après avoir été confondue avec d'autres affections digestives, neuropsychiatriques, hématologiques.... [19]. Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux effets sont séparés en trois catégories : effets physiologiques, effets neurologiques et effets cancérogènes [4].

➤ **Effets physiologiques :** Les Effets physiologiques produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie. Chez l'enfant, le plomb peut remplacer le calcium dans

les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies. Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés quand l'exposition a été prolongée au Pb. Finalement, chez la femme quand elle est enceinte, le plomb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus [12].

➤ **Effets neurologiques :** Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique, les symptômes les plus fréquents sont des pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales, ces troubles sont la conséquence des changements produits dans le cerveau par l'empoisonnement au Pb. Les enfants sont plus affectés par ces effets que les adultes [12].

➤ **Effets cancérigènes :** Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le plomb et ses dérivés inorganiques dans la catégorie 2B (potentiellement cancérigènes pour l'homme). L'administration de fortes doses de plomb a induit des cancers du rein chez des petits rongeurs.

I.4 Pollution par le cadmium

I.4.1 Historique

Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois [4]. Le nom de cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc – cadmium, le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français *Cadmée* [16].

I.4.2 Propriétés du cadmium

I.4.2.1- Propriétés physiques

C'est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320.9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse volumique est de 8650 kg/m³. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux [20].

I.4.2.2- Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à la température ambiante et brûle dans l'air en donnant de l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du cadmium est de 112,4 g/mol [20].

I.4.2.3- Propriétés biologiques

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes, animaux ou végétaux, et ne semble pas biologiquement bénéfique au métabolisme cellulaire [21]. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus.

I.4.3- Principales sources d'expositions

Le cadmium est un contaminant de l'environnement en raison de sa présence naturelle dans l'écorce terrestre. Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Son minerai, la greenockite (CdS), est très rare et inexploité [22, 23]. Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0.01 à 0.05 %). Le cadmium est également présent dans des minerais de plomb et de cuivre, ainsi que dans des phosphates naturels [23]. Il est introduit dans l'environnement aussi et surtout par des activités humaines telles l'utilisation d'engrais phosphatés dans l'agriculture, les industries d'extraction et de raffinage du cadmium, les fonderies, les effluents et les boues d'épuration, la fumée de cigarette etc.

Le cadmium facilement dispersé dans le sol et les milieux aquatiques, est adsorbé sur les sédiments ou les particules en suspension, conduisant à sa bioaccumulation dans les poissons et les coquillages.

I.4.4- Utilisations du cadmium

Le cadmium a de multiples utilisations : notamment dans les écrans de télévision, les barres de contrôles des réacteurs nucléaires, les colorants (émail, glaçure). Il entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion (soudures, brasures) et sert à la fabrication de certaines batteries d'accumulateurs [16]. Mais, ses principales utilisations sont celles de ces composés qui concernent les revêtements anticorrosion (appliqués sur l'acier par cadmiage, le cadmium protège contre la corrosion, en particulier saline) ou encore la fabrication de pigments de couleurs (jaune et rouge). Le sulfate de cadmium (CdSO₄) est utilisé comme produit de base dans la fabrication de pigments et de stabilisateurs pour des matières plastiques [4].

I.4.5- Comportement dans l'eau

Le cadmium se présente en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimique (minérale ou organique). Un ensemble de variables physicochimiques du milieu (salinité, pH, caractéristique sédimentologique, concentration en chlorure...) gouvernent les transformations du cadmium dans l'environnement [24,25].

Dans l'eau de mer, le cadmium s'associe aux ions chlorures (2Cl^-), de façon variable selon la salinité. Les acides fluviques et la matière humique sont de bons chélateurs du cadmium; cette fixation du cadmium est surtout importante en eau douce [12].

Seules les rivières très riches en matières en suspension ou des eaux proches du fond des rivières peuvent présenter du Cd adsorbé à l'état solide. L'adsorption du Cd dans la fraction solide est considérée comme étant un enjeu majeur pour expliquer la concentration de cet élément dans les eaux naturelles [4].

I.4.6- Toxicité

L'absorption digestive du cadmium est faible (environ 5 à 10 %). Après passage de la barrière intestinale, le cadmium se trouve dans le sang où il est rapidement distribué dans le foie et les reins et dans une moindre mesure dans le pancréas et la rate. Sa toxicité est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec les aliments. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension [24]. Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux [25].

I.4.6.1- Toxicité aigue

Les effets aigus n'apparaissent qu'après ingestion d'au moins 10 mg de cadmium. Les symptômes observés sont des gastro-entérites avec des vomissements, des diarrhées, des myalgies et des crampes épigastriques [12]. L'inhalation de fumées d'oxyde de cadmium entraîne des symptômes semblables à ceux de la fièvre des fondeurs (état grippal débutant). L'exposition à des niveaux plus élevés de ces fumées, peut causer de sérieux dommages pulmonaires voire la mort.

I.4.6.2- Toxicité chronique

L'exposition chronique au cadmium, par inhalation ou ingestion, a comme conséquence des atteintes rénales qui peuvent continuer de progresser même après la cessation de l'exposition. Même si l'absorption par ingestion est basse, l'exposition chronique à des niveaux élevés de cadmium peut causer des désordres osseux, incluant l'ostéoporose (déméralisation et fragilisation des os) et l'ostéomalacie (déméralisation et déformation des os). L'ingestion à long terme, par une population japonaise, d'eau et de nourriture contaminées par le cadmium, a provoqué la maladie « itai-itai » (aie-aie). Elle se caractérise

par des douleurs au dos et dans les articulations, de l'ostéomalacie (rachitisme adulte), des fractures osseuses, et occasionnellement des défaillances rénales.

Les autres conséquences de l'exposition chronique au cadmium sont l'anémie, la coloration jaunâtre des dents, la rhinite, l'ulcération occasionnelle du septum nasal, les dommages au nerf olfactif et la perte de l'odorat. Il s'avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes [25].

Il faut noter que, outre les boissons et la nourriture, le tabagisme est une source importante de cadmium notée dans toutes les études épidémiologiques. De la même façon que pour le mercure, le règlement de la communauté européenne (CE) n° 466/2001 fixe les quantités maximales de cadmium dans les denrées alimentaires à 1mg/kg poids humide [7,12].

Plusieurs composés inorganiques du cadmium causent des tumeurs malignes chez l'animal. L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon. Le CIRC (Centre de Recherche International sur le Cancer) a déterminé qu'il y a suffisamment de preuves chez l'homme quant à la cancérogénicité du cadmium et de ses composés [12].

II. Impact des terres rares

II.1 Généralité sur les terres rares

II.1.1- Historique

L'histoire de la découverte des terres rares est une des plus longues et des plus compliquées de toutes celles qui concernent les sciences physico-chimiques. Le premier minerai de terre rare « Cérite » a été trouvé en 1750, mais considéré d'abord comme un composé du tungstène. Il fallut plus de cinquante ans pour que, simultanément, Klaproth et Berzelius mettent en évidence un oxyde encore inconnu, la « Cérine ». En 1794, Johan Gadolin avait découvert la première terre rare, dénommée d'abord « Ytterbia », puis « yttria ». L'étude de la Cérine et de l'Yttria montra par la suite qu'en réalité ces substances étaient des mélanges complexes de plusieurs éléments inconnus, mais chimiquement analogues [26]. Le dernier élément à en être isolé, fut le lutétium, en 1907. Leurs usages ont été très limités jusque dans les années 1960 (ferrocérium des pierres à briquet), puis divers usages technologiques ont commencé à apparaître dans les années 1970 (europium pour les écrans cathodiques couleur, lasers, etc.) puis se sont diversifiés et étendus.

II.1.2- Définition

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques repris dans le tableau périodique de Mendeleïev (figure 2). Elles rassemblent 15 lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique. Cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f [27].

1																		2																			
1 H 1.007 - 1.009																		2 He 4.003																			
3 Li 6.939 - 6.997		4 Be 9.012		Symbol nominal atomique weight														5 B 10.80 - 10.83		6 C 12.00 - 12.02		7 N 14.00 - 14.01		8 O 15.99 - 16.00		9 F 18.99		10 Ne 20.18									
11 Na 22.99		12 Mg 24.31																13 Al 26.98		14 Si 28.08 - 28.09		15 P 30.97		16 S 32.05 - 32.08		17 Cl 35.44 - 35.46		18 Ar 39.95									
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38(2)		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.96(3)		35 Br 79.90		36 Kr 83.80			
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.94(3)		43 Tc 101.1		44 Ru 101.07		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.87		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3			
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57 - 71 Lanthanoids actinoids		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.3 - 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po		85 At		86 Rn			
87 Fr		88 Ra		89 - 103 actinoids		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn															
Lanthanoids		57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0							
Actinoids		89 Ac 227.0		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.0		93 Np		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr							

Figure 2 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev [28]

On les appelle des terres « rares » parce qu'elles ne sont pas fréquemment trouvées en concentrations commercialement rentables. Certains éléments, dont le cérium, atteignent même une abondance relative comparable à celle du cuivre. Leur qualificatif de « rare » a pour origine plutôt des difficultés technologiques à les extraire et à les purifier, car il y'a peu d'exploitations et d'usines de traitement pour répondre à la demande mondiale. De plus, il ne s'agit pas d'une « terre » mais bien de métaux présents naturellement sous forme d'oxydes d'apparence terreux historiquement confondue avec des terres. En somme, les terres rares ne sont ni « rares » ni des « terre » [29].

Les éléments terres rares sont souvent subdivisés en deux sous-groupes selon leur masse atomique : d'un côté les terres rares légères, aussi appelées terres cériques, qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euprium, et de l'autre les terres rares lourdes, dites aussi terres yttriques, qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium au lutétium, ainsi que l'yttrium. Cette distinction est importante notamment car chaque catégorie possède des niveaux d'utilisation et de demande différents [27,30]. Les gisements minéraux d'élément terre rare sont souvent riches en terres rares légères ou en terres rares lourdes, mais ne contiennent que rarement les deux catégories en quantité importante. En général, les terres rares sont essentielles dans certains marchés ayant la croissance la plus rapide du monde : l'énergie propre et la haute technologie.

II.1.3- Propriétés

À l'état pur, les lanthanides et l'yttrium, ainsi que le scandium, sont des métaux gris-acier, sauf l'euprium et l'ytterbium dont la couleur a une tendance jaune pâle. Les lanthanides sont moyennement denses (allant d'une densité de 5,24 pour l'euprium à 9,84

pour le lutétium). L'yttrium est relativement léger (densité de 4,47). La température de fusion des terres rares s'échelonne de 799 °C (cérium) à 1 663 °C (lutétium).

Plusieurs éléments des terres rares ont des propriétés magnétiques remarquables, à l'origine d'une de leurs applications majeures, les aimants permanents de haute performance (Samarium-Cobalt et Néodyme-Fer-Bore).

Les propriétés catalytiques des terres rares sont, elles, essentielles au craquage catalytique en lit fluidisé pour le raffinage du pétrole ainsi que pour les convertisseurs catalytiques utilisés dans l'industrie automobile.

Sous forme métallique, les terres rares s'oxydent plus ou moins rapidement à l'air à température ambiante (l'euporium exposé à l'air ambiant s'oxyde complètement en quelques jours, les terres rares les plus lourdes sont relativement stables à l'air sec). Elles ont tous une tendance à s'oxyder avec un degré d'oxydation de +III, quelques-unes ayant aussi des degrés d'oxydation +II (Eu, Sm) ou +IV (Ce, Pr, Tb).

Les propriétés chimiques des éléments des terres rares sont remarquablement homogènes, en particulier en solution, où le rayon ionique influe peu.

Les éléments des terres rares ont des propriétés spectrales remarquables, tant en absorption (coloration) qu'en émission (luminescence), utilisées dans les applications de luminophores (écrans, éclairage) et de lasers. Les plus utilisés sont les ions d'yttrium, d'euporium (rouge et bleu), de terbium et de thulium (vert), ainsi que de cérium (jaune) [31].

Les propriétés optiques trouvent aussi une utilité dans l'industrie du verre. De nombreux produits, tels que les lentilles optiques ou les appareils photos numériques, contiennent du verre enrichi aux terres rares. Ces dernières confèrent au verre certaines qualités bien spécifiques : elles permettent la coloration ou la décoloration du verre, une modification de l'indice de réfraction, l'absorption des rayons ultra-violetts... [32,33].

II.1.4- Applications des terres rares

Souvent appelés les « germes de la technologie » par les Japonais, les terres rares sont une composante importante de nombreux matériaux de pointe, surtout dans les secteurs de la haute technologie et de l'énergie verte, où une performance robuste, une durabilité et de faibles émissions de CO₂ sont si importantes. En effet, elles sont utilisées dans bon nombre d'objets de notre quotidien, comme les téléphones portables, les téléviseurs à écran plat, les piles rechargeables, les aimants de haute performance, les pots catalytiques, les alliages magnétiques, les ampoules basse consommation ou même les billets de banque. Elles ont

aussi de nombreuses applications médicales. Parmi les nombreuses applications des terres rares on peut citer :

➤ **Les aimants permanents** : Les aimants permanents sont en forte demande en raison de leur puissance, de leur résistance à la chaleur et de leur capacité à maintenir leur magnétisme pendant de très longues périodes. Elles servent alors pour fabriquer les générateurs des grosses éoliennes offshore et les moteurs électriques utilisés dans les véhicules électriques et hybrides. Elles sont utilisées pour l'enregistrement magnétique haut densité et pour les disques durs, les téléphones portables et les haut-parleurs [34].

L'intérêt des aimants à terres rares est que le volume et le poids nécessaires pour une performance magnétique équivalente est bien inférieur à celui des aimants de technologies plus anciennes. Ils permettent ainsi des gains de poids ou une miniaturisation significative (génératrices d'éoliennes, micromoteurs électriques dans l'automobile, défense, microordinateurs, appareils nomades, etc.) [31].

Les aimants fabriqués d'éléments de terres rares comme le néodyme, le praséodyme et le dysprosium sont les aimants permanents les plus puissants connus. Un aimant miniature fabriqué en néodyme fait vibrer le téléphone cellulaire lorsqu'il reçoit un appel. La capacité de production représente un des plus grands défis du secteur éolien. En remplaçant les turbines à engrenages par des générateurs à aimants permanents à entraînement direct, l'efficacité peut augmenter de 25 %. Certaines des plus grandes turbines nécessitent deux tonnes d'aimants en terres rares, composés d'environ 30 % de terre rare.

Si la recherche porte sur le développement d'aimants encore plus performants, il n'est pas possible pour les aimants les plus performants de s'affranchir des terres rares.

➤ **Pile rechargeable** : Les piles rechargeables NiMH (Nickel Metal Hydride) fabriquées à l'aide de lanthane, de cérium, de néodyme et de praséodyme (combinés avec du nickel, du cobalt, du manganèse et/ou de l'aluminium), ont remplacé les batteries nickel-cadmium à la fin des années 1990, et ont aujourd'hui de nombreuses applications. On les retrouve dans une multitude d'appareils électroniques portatifs ainsi que dans les premiers véhicules hybrides [31].

➤ **Auto-catalyseurs** : Le lanthane et le cérium servent à la fabrication de convertisseurs catalytiques, qui convertissent les polluants de l'échappement des moteurs en composés non toxiques.

➤ **Catalyseurs fluidifiés de craquage** : Les catalyseurs fluidifiés de craquage, composés de lanthane et de cérium, servent à raffiner le pétrole brut. Ils sont essentiels au processus de

transformation des molécules lourdes en formes utiles, comme en gazoline, en carburant aviation et en diesel.

➤ **Poudres à polir** : La poudre à polir faite d'oxyde de cérium est un des meilleurs matériaux à polir. Elle est utilisée pour polir le verre, les lentilles, les tubes cathodiques, les bijoux, les puces de silicium, les écrans de télévision et les moniteurs.

➤ **Additifs au verre** : Le cérium réduit la transmission de lumière UV et le lanthane augmente l'indice de réflexion du verre des lentilles d'appareils photo numériques.

➤ **Les luminophores** : Les terres rares lourdes sont utilisées tout particulièrement comme luminophores dans les ampoules de basse consommation et les LED, les écrans plats à cristaux liquides (LCD), les écrans plasma,etc. Le marché des LED pour éclairage est considérable. Ces luminophores sont des alliages complexes de terres rares préalablement très purifiées qui permettent d'obtenir une lumière blanche proche de la lumière naturelle [34]. Historiquement, c'est cette filière qui a permis l'essor de l'industrie des terres rares dans les années 1970, tiré par la croissance de la demande en téléviseurs couleur à tube cathodique, qui utilisaient des luminophores à base d'europlum et d'yttrium. Les tubes cathodiques ont progressivement disparu entre 2004 et 2008 au profit des écrans plats, moins consommateurs de terres rares. Les propriétés luminescentes des terres rares et en particulier de l'europlum et du terbium sont utilisées dans des encres spéciales pour la protection des billets de banque (Euro) contre la contrefaçon [31].

➤ **Les Lasers** : Mis au point et développés dans les années 1960, les lasers sont désormais largement utilisés dans les domaines militaires (communication, guidage de missiles), en médecine de précision (dentisterie, dermatologie, ophtalmologie), dans la recherche sur la fusion nucléaire, dans les réseaux de communication longue distance (fibres optiques), dans la découpe industrielle (joaillerie et coupe de haute précision de certains matériaux), dans l'équipement informatique et loisirs multimédias (stockage et lecture de données sur CD, DVD, Blu-ray etc.) et le spectacle [32].

➤ **Les applications médicales** : Certains médicaments peuvent contenir des terres rares. On peut aussi les utiliser comme marqueurs. Le signal de la RMN peut être amélioré par les terres rares. Plusieurs terres rares sont ou ont été utilisées en médecine : l'yttrium en médecine nucléaire, le gadolinium, comme produit de contraste. Les applications médicales des terres rares portent sur les agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM), le relargage contrôlé de substances associées aux particules magnétiques, et le catabolisme de tumeurs par hypertrophie. Elles permettent de doper des cristaux utilisés en ophtalmologie et en chirurgie esthétique.

Une petite quantité d'une terre rare rajoutée dans un alliage donne de nouvelles propriétés très intéressantes. Des alliages comprenant des terres rares, sont ainsi utilisés pour la chirurgie osseuse et la dentisterie car ils donnent des propriétés mécaniques permettant des résistances plus élevées à la température. Cela permet de répondre à la résistance mécanique du magnésium, et d'utiliser des biomatériaux résorbables [34].

II.1.5- Ressources

Les dépôts de terres rares se produisent dans une large variété de roches ignées, sédimentaires et métamorphiques. Les environnements qui contiennent des terres rares peuvent être divisés en deux catégories : les gisements primaires, associés à des processus magmatiques et hydrothermaux, et les gisements secondaires, issus de processus sédimentaires. Les gisements de terres rares les plus intéressants d'un point de vue économique, sont généralement associés à des processus magmatiques et sont principalement liés aux roches ignées alcalines et aux carbonatites [35].

II.1.5.1. Gisements primaires

a. Gisements associés aux carbonatites

Les carbonatites sont des roches ignées qui contiennent plus de 50 % de carbonates. Elles sont considérées comme originaires de magmas venant du manteau supérieur riches en dioxyde de carbone et pauvre en silice. Ces gisements sont particulièrement enrichis en terres rares légères concentrées dans des minerais tels que la bastnaésite, l'allanite, l'apatite ou encore la monazite [36].

b. Gisements associés aux roches ignées alcalines

Les roches ignées alcalines ultrabasiques (roches riches en potassium et en sodium) constituent elles aussi d'excellents gisements d'élément terre rare. On peut aller plus loin en distinguant d'autres catégories telles que les roches ignées peralcalines qui se caractérisent par des proportions moléculaires en soude et en potasse plus élevées que celles en alumine [37]. Plusieurs dépôts de terres rares sont associés à ce type de roches. Ces gisements, bien qu'ils constituent de gros volumes, ne contiennent que de faibles teneurs en élément terre rare mais sont bien souvent enrichis en terres rares lourdes [35].

II.1.5.2. Gisements secondaires : les placers

Les placers sont des gisements sédimentaires, généralement d'origine alluvionnaire. Les minéraux lourds sont transportés par le courant de rivière avec du sable et des graviers, et se déposent dans des sites spécifiques (de moindre énergie) de lits anciens ou récents appelés

placers alluviaux. Ces gisements peuvent contenir des concentrations économiquement exploitables d'éléments de terre rare. Les minerais que l'on retrouve dans ce type de gisement sont la monazite, le xénotime, l'allanite ou encore la loparite [35].

II.1.5.3. Principaux minerais : L'ensemble des terres rares sont généralement mêlées dans les différents minerais mais dans des proportions différentes et avec une prédominance soit des terres rares lourdes, soit des terres rares légères [33]. Les trois principaux minerais à partir desquels sont actuellement extraites les terres rares, sont la bastnaésite, la monazite et le xénotime.

La bastnaésite est un fluorocarbonate d'une teneur d'environ 70 % d'oxyde de terres rares. Elle contient principalement des terres rares légères, notamment du Ce, La, Pr et du Nd. Il s'agit de la première source de terre rare à travers le monde.

La monazite est un orthophosphate de terres rares et de thorium. Tout comme la bastnaésite, elle comprend surtout des terres rares légères, à la différence près qu'on y trouve moins de La et que les concentrations en Nd et en terres rares lourdes sont plus élevées. La monazite contient également de grandes proportions de thorium et des quantités variables d'uranium. La présence de ces éléments radioactifs engendre un risque de contamination non négligeable.

Le xénotime est un orthophosphate d'yttrium avec des teneurs en oxyde de terres rares estimées à 67 % approximativement. On y trouve moins de Ce, La, Pr et de Nd que dans les deux précédents minerais. Cette source, bien que moins abondante que la bastnaésite et la monazite, est importante car elle renferme de nombreuses terres rares lourdes [27,35].

II.1.6- Toxicité des terres rares

Les éléments terres rares libérés sous la dynamique des activités anthropiques, se manifestent généralement sous une forme plus soluble et plus biodisponible que leurs équivalents naturels. Ces éléments solubles peuvent migrer dans le sol, contaminer les eaux souterraines et se disséminer dans d'autres zones, causant la pollution des rivières, des lacs, etc. L'éco- et la bio-toxicité des terres rares sont peu documentées, ces éléments ayant rarement des concentrations susceptibles de provoquer des problèmes de toxicité. De plus, ils sont peu solubles et peu mobiles.

Les métaux des terres rares ne sont pas absorbés par la peau, sont peu absorbés par l'appareil digestif, et sont lentement absorbés par les poumons ou par injection. Ils tendent alors à se concentrer dans le foie et le squelette (substitution au calcium), duquel ils peuvent mettre des années avant d'être éliminés.

L'inhalation de poussières et de fumées contenant des composés de terres rares en assez grande quantité, peut provoquer des bronchites et des pneumonies chimiques aiguës d'irritation. Quelques cas de pneumoconiose professionnelle ont été rapportés chez les photgraveurs et les projectionnistes, suite à l'inhalation chronique de fumées d'oxydes de terres rares provenant de lampes à arc au carbone. Les fumées au lanthane peuvent provoquer des maux de tête et nausées.

Le chlorure de terbium est un irritant de la peau intacte. Les chlorures de gadolinium et de samarium ont produit des ulcères sur des peaux déjà lésées.

Dans les yeux, les chlorures de terres rares causent des irritations oculaires sous forme de conjonctivite passagère. Le chlorure de terbium produit des dommages cornéens.

Les problèmes environnementaux liés aux terres rares, sont surtout liés à leurs procédés d'extraction. Ainsi, l'exploitation des terres rares lourdes dans le sud de la Chine, utilisant probablement des lixiviations in situ mal contrôlées, a entraîné localement des niveaux de pollutions critiques. L'exploitation des terres rares légères (gisements à monazite ou bastnaesite), dont les gisements contiennent souvent du thorium (quelques centaines de ppm) et des traces d'uranium, peut conduire à des pollutions radioactives au thorium et à l'uranium, notamment au niveau des sites de production de concentrés et de métallurgie séparative [31].

II.2 Généralités sur le Lanthane

II.2.1- Description générale

L'élément de lanthane a donné son nom à la famille des lanthanides : il en est le premier de la série. L'appellation « lanthane » dérive du mot grec "lanthanein", ce qui signifie "cacher". Ce nom a été attribué parce que le lanthane est resté longtemps caché dans l'oxyde de cérium que l'on a considéré dans un premier temps comme étant une substance pure. Le lanthane a été découvert en 1838 par le chimiste minéralogiste suédois Mosander [26]. Le lanthane est un métal gris-blanc, ductile, doux et malléable, assez mou pour être coupé au couteau. Dans les 14 éléments qui le suivent, les nouveaux électrons qui s'ajoutent à la périphérie de l'atome se logent dans la couche 4f masquée par les électrons des couches plus éloignées du noyau [38]. Ceci explique que les propriétés chimiques sont invariables dans la famille des lanthanides de $Z = 57$ à 71 .

II.2.2- Propriétés du lanthane

Le lanthane s'oxyde facilement et ternit au contact de l'air, c'est l'un des éléments les plus réactifs de la série des lanthanides, réagissant avec l'eau en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène. Il réagit aussi avec les oxydants et s'enflamme facilement, il est relativement

répandu dans la nature, c'est le 28^{ème} élément le plus abondant. L'ion La^{3+} est un acide dur selon la classification de Pearson des acides et des bases. Sa configuration électronique est $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$, sa densité est de 6,18 [38].

Le tableau 3 suivant, résume les principales propriétés de cet élément [39].

Tableau 3 : Propriétés chimiques du lanthane

Numéro atomique	57
Masse atomique (g.mol^{-1})	138,91
Masse volumique (g.cm^{-3}) à 20 °C	6,18
Température de fusion (°C)	920
Point d'ébullition (°C)	3464
Rayon atomique (Van der Waals) (nm)	0,186
Rayon ionique (nm) +3	0,104
Energie de première ionisation (kJ.mol^{-1})	539
Energie de deuxième ionisation (kJ.mol^{-1})	1098
Energie de troisième ionisation (kJ.mol^{-1})	1840
Potentiel standard (La^{+3}/La) (V)	- 2,52

II.2.3- Ressources

On extrait le lanthane de la monazite ((Ce, La, Th, Nd,Y)PO₄) et de la bastnäsite ((Ce, La, Th, Nd,Y)(CO₃)F). Sa séparation des autres terres rares est délicate. La monazite brute contient 25 % du lanthane, 50 % du cérium, 15 % de néodyme et 10 % d'autres éléments terres rares.

II.2.4- Utilisations du lanthane

Le lanthane est la deuxième terre rare la plus abondante. Dans les gisements connus, le lanthane représente en moyenne près d'un quart des terres rares totales. C'est aussi, avec le cérium, l'une des terres rares dont le prix est aujourd'hui le plus bas.

Ses utilisations sont récapitulées comme suit [31]:

- ❖ il sert à fabriquer des piles rechargeables à hydrure métallique de nickel-lanthane (le type utilisé dans les véhicules électriques et hybrides, les ordinateurs portatifs et les caméras),
- ❖ alliages métallurgiques (principalement sous forme de mischmétal), dont le lanthane est un constituant majeur, cet alliage est employé dans les pierres de briquet,
- ❖ catalyse de craquage des pétroles lourds en lit fluide,
- ❖ la fibre optique pour augmenter la vitesse de transmission, des lentilles d'appareil photo haut de gamme, des télescopes, des jumelles (puisque le lanthane améliore la clarté), du verre absorbant le rayonnement infrarouge pour les lunettes de vision nocturne,
- ❖ dopant dans certains cristaux pour lasers,
- ❖ composé fluorescent pour des marquages antifraude (phosphate de lanthane LaPO₄),

- ❖ allié au tungstène, sous forme de baguettes cylindriques, comme électrode émissive pour les torches de soudage TiG ou les torches de soudage plasma. L'alliage tungstène-oxyde de lanthane permet d'accroître l'intensité admissible, de faciliter l'amorçage de l'arc et de limiter la dégradation de l'électrode lors du soudage,
- ❖ cathodes pour la microscopie électronique,
- ❖ détecteurs de neutrons et de rayons gamma,
- ❖ le médicament Fosrenol, commercialisé par la compagnie pharmaceutique Shire sous forme de comprimés à croquer, indiqué dans le contrôle de l'hyperphosphorémie chez les patients souffrant d'insuffisance rénale chronique, intègre du carbonate de lanthane $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ comme chélateur du phosphate. Il en existe une version vétérinaire.

II.2.5- Toxicité et impact sur l'environnement

II.2.5.1- Effets sur la santé : On trouve peu de lanthane dans la nature, car il est présent en petites quantités. Le lanthane est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air, ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. Le lanthane et les terres rares en général, ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés [39].

Une étude concernant l'aptitude d'apprentissage et le système cognitive chez des enfants de 6 à 9 ans, a montré que le degré d'intelligence chez les enfants habitant les régions contenant de grandes quantités de lanthane, est très inférieur à celui des habitants des autres régions non polluées par ce métal. La prise à long terme de petites doses aussi causerait un effet considérablement négatif sur la conduction du flux nerveux dans le cerveau pour les gens qui vivent dans les régions contaminées. En plus, il a été prouvé que le lanthane peut croiser la barrière hémato-méningée (Blood-Brain-Barrier BBB) chez les patients urémiques [38].

II.2.5.2- Effets sur l'environnement : Le Lanthane et les terres rares, en général, sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple). Le lanthane s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et finalement on va augmenter les concentrations en lanthane et en terre rare en général chez l'homme, les animaux et dans le sol. Chez les animaux vivant dans l'eau, le lanthane provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux [39].

Références

- 1- T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, M. Mbonimpa, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement [En ligne], Volume 7, (2006), 2.
- 2- M. Di Benedetto, Méthodes spectrométriques d'analyses et de caractérisation : Métaux lourds, Ecoles des Mines de Saint-Etienne, (1997).
- 3- S. Kadouche, Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Tizi Ouzou, (2013).
- 4- M.M. Salvarredy Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val Milluni par des déchets miniers, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- 5- C. Tiffreau, Sorption du mercure(II) à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (1996).
- 6- J. Berthelin, P.H. Bourrelier, Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Éditions Tec & Doc, Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, Paris, (1998), 440.
- 7- S. Ghali, Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de Magister, Université de Skikda, (1995).
- 8- E. Callender, Heavy metals in the environment-historical trends, Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry (2003), 67-105.
- 9- A. Kabata, H. Pendias, Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).
- 10- C.N, Hewitt., M.B, Rashed, Organic lead compounds in vehicles. Exhaust. Apple. organoment. Chem2, (1988), 25-100.
- 11- I. Bodek, W. Lyman, W. Reehl, D. Rosenblatt, Environmental inorganic chemistrie: properties, processes and estimation methods. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).
- 12- L. Nakib, Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2010).
- 13- International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003, (1991).
- 14- A. Pichard, M. Bison, R. Diderich, B. Doomaert, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, A. Morin, D. Oberon, G. Pepin, S. Tissot, Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS, (2003), 90.
- 15- N. Boulkroune, Détermination des paramètres d'interactions des espèces présentes lors de la purification de l'acide phosphorique, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2012).

- 16- Anonyme, Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, (2007), 2800.
- 17- H. Boulkrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université de Skikda, (2008).
- 18- J.M. Links, B.S. Schwartz, D. Simon, K. Bandeen-Roche, W.F. Stewart, Characterization of toxicokinetics and toxicodynamics with linear systems theory: application to lead-associated cognitive decline. *Environ. Health Perspect.* 109, (2001), 361–368.
- 19- Guide pratique, Le saturnisme intoxication par le plomb, ARS (Agence Régionale de Santé du Centre), (2010).
- 20- A. Pichard, M. Bison, R. Diderich, B. Doomaert, G. Lacroix, J. P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, A. Morin, D. Oberon, G. Pepin, S. Tissot, Cadmium et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, (2005), 60.
- 21- J.F. Chiffolleau., J.L. Gonzalez, P. Miramand, B. Thouvenin, Le cadmium: Comportement d'un contaminant métallique en estuaire. *Programme scientifique Seine- Aval*, 10, (1999), 31.
- 22- Jr., C.S. Hurlbut, C. Klein, *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, (1982), 564.
- 23- H.K. Wedepohl, The composition of the continental crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), (1995), 1217-1232.
- 24- G.S Plumlee, T.L. Ziegler, The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry*, (2003), 264-310.
- 25- N. Bonnard, M. Falcy, D.Jargot, A. Laudet-Hesbent, S. Miraval, S. Perrot, J.C. Protois. *Servise Technique et Médicaux de l'INRS*, (2003).
- 26- B. Bakiz, Etude de système de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu), Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon Var, France, (2010).
- 27- A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Minerals Engineering*, 41, (2013), 97-114.
- 28- G.P. Hatch, Recent dynamics in the global critical rare earths market and the regionalization/globalization of the metals markets, *International Seminar on rare earth*, Malaysia, (2013), 44.
- 29- K. Champagne, Cadre de référence sur l'exploitation des terres rares au Québec selon le développement durable, *Maîtrise en Environnement*, Université de Sherbrooke, Québec, (2014).
- 30- A. Chakhmouradian, F. Wall, Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more), *Elements : An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, 5 (8), (2012), 333-340.

- 31-** K. Bru, P. Christmann, J.F. Labbé, G. Lefebvre, Panorama 2014 du marché des Terres Rares, Rapport public, BRGM/RP-65330-FR, (2015),194.
- 32-** BGS – British Geological Survey, Rare Earth Elements, (2011), 53.
- 33-** J-P. Clamadieu, E. Butstraen,. « Les terres rares, des matières premières stratégiques », Annales des Mines – Responsabilité et environnement, 58, (2010). 92-98.
- 34-** M. Patrick Hetzet, D. Bataille, Etude de la faisabilité de la saisine sur « les enjeux stratégiques des terres rares », Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, (2014), 20.
- 35-** N. Bel Lahoucine, L'exploitation des terres rares au Groenland : Enjeux et risques pour l'environnement, Mémoire de Master, Université Libre de Bruxelles, (2013).
- 36-** MRN - Ministère des Ressources Naturelles, Terres rares : propriétés, usages et types de gisement, In Ressources naturelles Québec. En ligne. <<http://www.mrn.gouv.qc.ca/mines/industrie/metaux/metaux-proprietes-terres-rares.jsp>>, (2013).
- 37-** S. Castor, The Mountain pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California, Canadian Mineralogist, 46, (2008), 779-806.
- 38-** M. Kaid, Synthèse d'acides phosphoniques & préparation de catalyseurs. Applications a la catalyse et a l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2009).
- 39-** <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/la.htm#ixzz4HUeiS7gm>.

CHAPITRE IV



PARTIE EXPERIMENTALE

Partie expérimentale

I. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Celles-ci concernent l'extraction en phase solide des métaux (La(III), Pb(II)), Cd(II) par des extractants commerciaux : Lewatit TP 207, TP 260 et TP 214.

Plusieurs tests d'extraction ont été réalisés, sur la sorption des métaux par des extractants commerciaux, pour étudier les effets des paramètres opératoires suivants :

- ❖ Effet du temps de contact,
- ❖ Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en cation métallique,
- ❖ Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- ❖ Effet de la force ionique de la phase aqueuse,
- ❖ Effet de la température,
- ❖ Effet de la nature de l'éluant sur l'éluion du métal à partir de résines chargées (saturées en métal)

Le dosage des solutions aqueuses avant et après l'extraction est effectué par spectrophotométrie UV-Visible.

II. Réactifs et résines utilisés

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

- Nitrate de lanthane ($\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$), Merck,
- Nitrate de Plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), Merck,
- Nitrates de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$), 99,0 %, Merck,
- Résine Lewatit TP207, Fluka,
- Résine Lewatit TP260, Fluka,
- Résine Lewatit TP214, Fluka,
- Acide chlorhydrique (HCl), 36 %, Reidel de Haën,
- Acide sulfurique (H_2SO_4), 98 %, Fluka,
- Acide nitrique (HNO_3), 63 %, Panreac,
- Hydroxyde de sodium (NaOH), Fluka,
- Acétate de sodium (CH_3COONa), Reidel de Haën,
- Acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), Reidel de Haën,
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4), Fluka,
- Chlorure de sodium (NaCl), Panreac,
- Nitrate de sodium (NaNO_3), Merk,

- Chlorure d'ammonium (NH_4Cl), Aldrich,
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3), Merk
- Arsenazo (III), ($M=776,36\text{g/mol}$), Merk,
- 4-(2-PyridylAzo)Resorcinol (PAR), 99%, Merk,
- 1-(2-pyridylazo)-2- naphthol (PAN), 99%, Merk,
- Ethanol, Reidel de Haen,
- Ammoniaque (NH_4OH), Fluka.

III. Appareils et instruments utilisés:

Les appareils et instruments utilisés au cours de cette étude sont :

- Balance analytique (KERN ABS),
- Potentiomètre muni d'une électrode de pH combinée (CONSORT C 831),
- Spectrophotomètre UV-visble (Perkin-Elmer, Lambda 800),
- Banc vibrant multi poste (Haier platform shaker),
- Agitateur magnétique avec régulateur de température (Kika Werke TC-2),
- Micropipettes de volumes variables 5 – 50, 20 - 200 et 100 - 1000 μL (Accumax),
- Verreries ordinaires : béchers, erlenmeyers, pipettes, éprouvettes, fioles jaugées,...

IV- Préparation des solutions

IV.1. Préparation d'une solution mère de nitrate de lanthane 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 6,4025 g de nitrate de lanthane hydratée ($\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillée. On la laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

IV.2. Préparation d'une solution mère de nitrate de plomb 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 200 ml, on introduit 4,9922 g de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillée. On la laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

IV.3. Préparation d'une solution mère de cadmium(II) 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 0,7712 g de nitrate de Cadmium tétra-hydratée ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillée. On la laisse reposer, puis on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

IV.4. Préparation d'une solution d'arsénazo(III) 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 50 ml, on introduit 0,6400 g d'arsénazo(III). On dissout cette quantité de composé organique dans le minimum d'eau distillée. On la laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

IV.5. Préparation d'une solution du 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 200 ml, on introduit une masse égale à 0,0430 g de 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR). On ajoute une quantité d'éthanol pour solubiliser le composé organique. Le volume est complété avec de l'éthanol jusqu'au le trait de jauge.

IV.6- Préparation d'une solution du 1-(2-pyridylazo)-2- naphthol (PAN) 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 0,0250 g de PAN, on le dissout dans un minimum d'éthanol puis on complète avec l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

IV.7- Préparation d'une solution tampon à pH 3,3

On prépare une solution d'acétate d'ammonium à pH = 3,3 par l'addition de 38,54 g de ce dernier dans 250 ml d'eau distillée. Le pH sera ajusté à 3,3 par l'ajout de HCl (3M) et on complète avec l'eau distillée jusqu'à 500 ml.

IV.8- Préparation d'une solution tampon à pH 10

On introduit une quantité de 26g de chlorure d'ammonium dans un bécher de 500 ml contenant un volume d'eau distillée. On fait augmenter le pH jusqu'au 10 avec NH_3 et on complète avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge d'une fiole de 1 L.

IV.9- Préparation d'une solution tampon à pH 13

Dans un bécher, on introduit 5,32 g de NaOH (0,133 M), on dilue avec un peu d'eau distillée puis on ajoute 5 mL d'acide acétique (99%). Le pH est ajusté à 13 avec une solution de NaOH, puis le mélange est introduit dans une fiole jaugée de 1 litre et on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

V- Lavage des résines

Avant d'entamer la procédure d'extraction, il a été nécessaire de faire un lavage des résines par l'éthanol plusieurs fois afin d'éliminer les impuretés solubles en phase organique, suivi d'un lavage avec de l'eau distillée pour l'élimination des impuretés solubles en phase aqueuse. Enfin, la résine est introduite dans l'étuve à 40 °C jusqu'à le séchage complet.

VI- Extraction des métaux par les extractants utilisés

VI.1- Extraction des ions La(III) par les résines Lewatit TP 207 et Lewatit TP 260

L'extraction des ions La(III) à partir d'une solution aqueuse a été réalisée dans des erlenmeyers de 10 mL. Un volume bien déterminé de la solution de La(III) (5mL) a été mis en contact avec une quantité, pesée sur balance analytique (≈ 0.1000 g), de la résine Lewatit (TP207 ou TP260), pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH initial, temps d'agitation, ajout d'ions commun, ... etc.. A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, ont été séparées par une simple filtration et les valeurs de pH à l'équilibre ont été déterminées. Le reste du La(III) non extrait (phase aqueuse) a été dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, par l'utilisation de L'arzenazo(III) comme agent complexant à pH = 3.3. L'absorption maximale du complexe La^{3+} -Arzenazo(III) a été mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 662$ nm.

Les étapes de l'extraction des différents ions métalliques par les résines Lewatit choisies, sont résumées dans le schéma suivant:

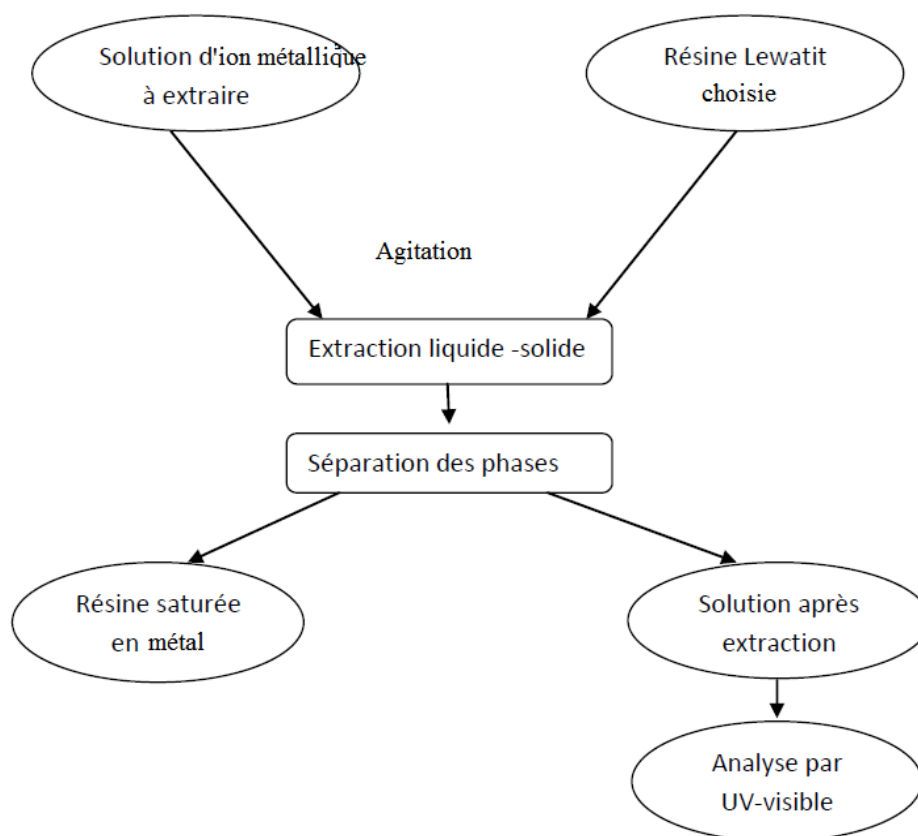


Figure 1: Procédé d'extraction des ions métalliques par la résine Lewatit

L'étude de l'extraction a été suivie par l'exploitation de l'influence des paramètres opératoires suivants :

- L'effet du pH initial sur la rétention des ions La(III) a été étudié à des pH entre 0.9 et 5.9. Le pH est ajusté par l'ajout d'une solution de HNO₃ ou de NaOH. Toutes les autres conditions opératoires sont maintenues constantes.
- Les études cinétiques sont réalisées pour deux concentrations de La(III) : 0.5×10^{-3} mol/l et 10^{-3} mol/l. Un volume de la phase aqueuse (5.0 ml) est mélangé avec 0,1000 g de la résine Lewatit dans des erlenmeyers de 10 ml pendant des temps variables.
- L'effet de la concentration initiale en La(III) a été étudié en la faisant varier de 10^{-4} mol/l à 10^{-1} mol/l.
- L'effet de la force ionique du milieu aqueux sur la rétention de La(III) par la Lewatit a été suivi par addition, dans la phase aqueuse, des quantités mesurées de nitrate de sodium (NaNO₃).
- L'effet de la température sur la sorption des ions La³⁺, a été étudié en faisant des extractions à des températures allant de 20 °C à 45 °C.

L'élution de la résine Lewatit chargée en La³⁺ a été examinée en utilisant les agents éluants suivants : l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO₃), l'acide sulfurique (H₂SO₄), chlorure d'ammonium (NH₄Cl), chlorure de sodium (NaCl), et carbonate de sodium (Na₂CO₃) à une concentration constante (0.5 mol.l^{-1}). Un volume 5,0 ml de la solution éluante a été mis en contact avec environ 0,1000 g de résine utilisée (saturée en La³⁺). Le mélange a été soumis à une agitation de 250 tpm, pendant 180 min. Après, la solution aqueuse a été filtré et la concentration des ions La³⁺ en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrique UV-vis.

VI.2- Extraction des ions Pb(II) par les résines Lewatit TP 207 et Lewatit TP 260

L'extraction du plomb(II), à partir d'une solution aqueuse de nitrate de plomb, a été réalisée dans des erlenmeyers de 10 mL. Un volume de 5 ml de la solution de Pb(II) est mis en contact, sous une forte agitation sur un banc vibrant (250 tpm), avec environ 0,0600 g de résine Lewatit (TP207 ou TP260) (pesée avec précision sur une balance analytique), pendant un temps nécessaire à l'équilibre. L'étude d'extraction a été suivie par l'étude de l'influence des paramètres opératoires suivants :

- L'effet du temps de contact a été étudié sur un mélange de 5 mL d'une solution de Pb(NO₃)₂ $1,0 \times 10^{-3}$ M avec environ 0,0600 g de la résine Lewatit, sous agitation à des temps de contact différents.
- L'influence de la concentration initiale en Pb(II) a été examinée en la faisant varier de 10^{-4} à 10^{-1} mol/L.

- L'effet du pH initial de la phase aqueuse a été également étudié à différentes valeurs de pH. Le pH a été ajusté par l'ajout de solution concentrée HCl ou de NaOH.
- L'effet de la force ionique a été examiné par l'ajout, à la solution de Pb(II), des quantités mesurées des sels NaNO₃ ou de Na₂SO₄.
- De la même manière, l'influence de la température a été examinée en suivant l'extraction de Pb⁺² à différentes température 20, 30, 40 et 45 °C.

La désorption des ions Pb²⁺ à partir de la résine Lewatit chargé en ions Pb(II), a été étudiée en présence des agents éluants HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaCl, NH₄Cl et Na₂CO₃ à la concentration 0.5 mol.L⁻¹. Un volume 5,0 ml de la solution de l'agent éluant, a été mis en contact avec environ 0,0600 g de résine Lewatit chargée de Pb(II) (résine utilisée). Le mélange a été agité sur un banc vibrant pendant 3 heures.

VI.3- L'extraction des ions Pb(II) et Cd(II) par la résine Lewatit TP 214

L'extraction liquide-solide de Cd(II) ou de Pb (II) par la résine TP 214 a été réalisée dans des erlenmeyers de 25 mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5mL) a été mis en contact avec une quantité de la résine Lewatit TP 214 (environ 0,0500 g) pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées. A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, ont été séparées et la phase aqueuse a été analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

a- Effet de temps d'agitation : L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'extraction. Pour cela, on a pris des erlenmeyers dans lesquels on a introduit la même quantité de résine Lewatit TP 214 (0,0500 g) et 5mL d'une solution de cadmium ou de plomb à une concentration de 1,0 10⁻³ M. On a mis les erlenmeyers sous agitation sur un banc vibrant pendant une durée de temps déterminée et différente (allant de 3 à 180 minutes).

b- Effet du pH : Dans des tubes à essais, on a introduit 5 mL de la solution aqueuse de métal de concentration légèrement supérieure à 1,0 10⁻³ M et on a ajusté le pH par l'ajout d'une solution d'acide nitrique (HNO₃) ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH). Dans chaque erlenmeyer, on a introduit environ 0,0500 g de la résine Lewatit TP 214. Les deux phases ont été soumises à une agitation sur un banc vibrant durant 30 minutes.

c- Effet de la concentration en métal : Des masses de la résine Lewatit TP 214 = 0,0500g ont été introduites dans des erlenmeyers de 25 mL auxquelles on a ajouté des volumes égaux

(5 mL) de solutions de métal à différentes concentrations. Les mélanges ont été agités durant 30 minutes sur un banc vibrant.

d- Effet de l'ajout d'un sel dans la phase aqueuse

Effet de la nature du sel ajouté : Dans plusieurs erlenmeyers de 25 mL, contenant 5 mL de la solution en métal $1,0 \cdot 10^{-3}$ M et 0,0500 g de la résine, on a ajouté des masses des sels KCl, KNO₃, NaNO₃, NaCl et CH₃COONa de manière à les avoir, en solution aqueuse, à la même concentration 0,1 M. Chaque mélange a été soumis à une agitation sur un banc vibrant pendant 30 minutes.

e- Effet de la concentration du sel ajouté (force ionique) :

Dans plusieurs erlenmeyers de 25 mL, contenant 5 mL de la solution en métal $1,0 \cdot 10^{-3}$ M et 0,0500 g de la résine, on a ajouté des masses de NaNO₃, de manière à l'avoir, en solution aqueuse, à différentes concentrations (0,05, 0,10, 0,50, 1,0, 1,50 et 3 M). Chaque mélange a été soumis à une agitation sur un banc vibrant pendant 30 minutes.

f- Effet de la température :

Dans quatre erlenmeyers de 25 mL, on a mélangé 5 mL de la solution de métal ($[Cd]_0=7,2 \cdot 10^{-2}$ M et $[Pb]_0=10^{-3}$ M), avec 0,0500 g de la résine. Chaque mélange a été soumis à une agitation, dans un bain marie à température fixée (291, 298, 308 et 318 ± 2 K), sur un agitateur magnétique munit d'un régulateur de température pendant 30 minutes. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases ont été séparées et la teneur en métal, dans la phase aqueuse, a été analysée par UV-visible.

VII. Dosage des métaux La(III), Pb(II), Cd(II) par spectrophotométrie UV-visible

VII.1. Dosage de l'ion La(III)

Plusieurs solutions de La(III) à différentes concentrations ont été préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de La(III) (0,1 mol/l). De chaque solution, 100 µl ont été prélevés et mis dans des tubes à essai avec 2 ml de la solution tampon (pH = 3.3) et on a ajouté au mélange 100 µl d'arsénazo(III) 10^{-3} M. On a mesuré leurs absorbances à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 660$ nm) par spectrophotométrie UV-Visible [1]. La figure 2 montre la structure du complexe formé (Az(III)-La) de couleur mauve [2].

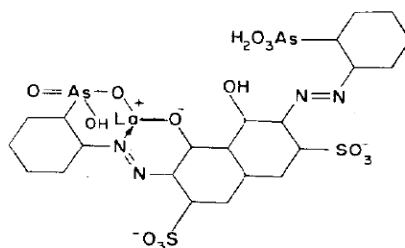


Figure 2 : Structure du complexe (Az(III)-La)

VII.2. Dosage de l'ion Pb(II)

Plusieurs solutions de Pb(II) à différentes concentrations (entre 10^{-4} M et $7,5 \cdot 10^{-3}$ M) ont été préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de Pb(II) (0,1 mol/l). De chaque solution, 50 μ l ont été prélevés et mis dans des tubes à essai avec 3 ml de la solution tampon (pH = 10,0), puis, on ajoute 100 μ l de la solution de PAR. On a mesuré leurs absorbances à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 654$ nm) par spectrophotométrie UV-Visible [3]. La figure 3 montre la structure du complexe formé (PAR-métal) de couleur orange [4].

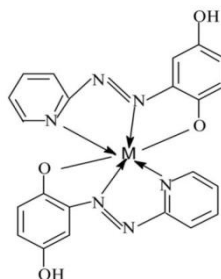


Figure 3 : Structure du complexe (PAR-Métal)

VII.3. Dosage de l'ion Cd(II)

Le dosage de l'ion Cd^{2+} a été effectué par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde $\lambda = 570$ nm, correspondant à λ_{\max} . Pour cela, on a mis dans des tubes à essais 3 mL de la solution tampon préparée (pH = 13), 200 μ L de PAN ($1,0 \cdot 10^{-3}$ M) et 100 μ L de la solution aqueuse de Cd(II) à doser. Pour la référence, on a introduit dans un tube à essai les mêmes quantités des solutions de PAN et du tampon et on a remplacé la solution de Cd(II) par de l'eau distillée. La figure 4 montre la structure du complexe (PAN-Cd) de couleur rouge [5].

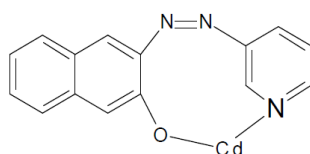


Figure 4 : Structure du complexe (PAN-Cd)

Références

- 1- P. Yang, H. Ecclesb, L.E. Macaskie, Determination of uranium, thorium and lanthanum in mixed solutions using simultaneous spectrophotometry, *Analytica. Chimica. Acta*, 329, (1996), 173-179.
- 2- S. B. Savvin, Analytical applications of arsenazo III-III, the mechanism of complex formation between arsenazo III and certain elements, *Talanta*, 11, (1964), 7-19.
- 3- R. M. Dagnall, T. S. West, P. Young, Determination of lead with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol-1, *Spectrophotometry and solvent extraction*, *Talama*, 12, (1965), 583 – 588.
- 4- F. Karipcin, E. Kabalcilar, Spectroscopic and Thermal Studies on Solid Complexes of 4-(2-pyridylazo)resorcinol with Some Transition Metals, *Acta Chim. Slov.* 54, (2007), 242–247.
- 5- N. Ferrah, Fonctionnalisation de matrices polymériques et leurs applications dans la rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI), Eu(II), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, (2013).

CHAPITRE V



RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 207

I.1 Introduction

Dans cette partie, un extractant commercial, la Lewatit TP 207 est utilisée, dans une extraction phase solide, du cation La(III) à partir d'une solution synthétique de nitrate de lanthane(III). Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique a été menée.

La Lewatit TP 207 est une résine macroporeuse, échangeuse de cations faiblement acide avec des groupes actifs iminodiacétique chélatant. Ce type de résines forme une classe particulière des résines faiblement acides, car des contre-ions multivalents sont liés non seulement par l'électrostatique mais également par des forces de coordination [1]. Ces groupements réagissent par un atome d'azote et deux atomes d'oxygène avec les ions métalliques pour former une liaison covalente de coordination stable (ligand tridenté), (voir figure 1) [2].

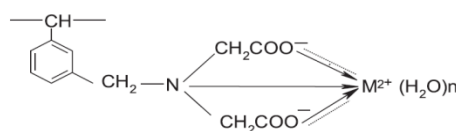


Figure 1 : Type de complexes qui peuvent se former entre les groupements iminodiacétique et un ion métallique

I.2 Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, l'Arzénazo(III) de couleur mauve réagit avec le La^{3+} rapidement pour former un complexe de couleur rose, qui absorbe dans le domaine du visible ($\lambda_{\text{max}} = 662 \text{ nm}$). La courbe d'étalonnage a été réalisée par la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de La^{3+} à des concentrations connues avec précision et sous les conditions opératoires suivantes:

- Volume de la solution de Lanthane à analyser = 100 μL ,
- Volume de la solution de Az(III) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ à ajouter = 100 μL ,
- Volume de la solution tampon, de $\text{pH} = 3,3$, à ajouter = 2 mL,
- La mesure de l'absorbance est faite à $\lambda_{\text{max}} = 662 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 2 suivante :

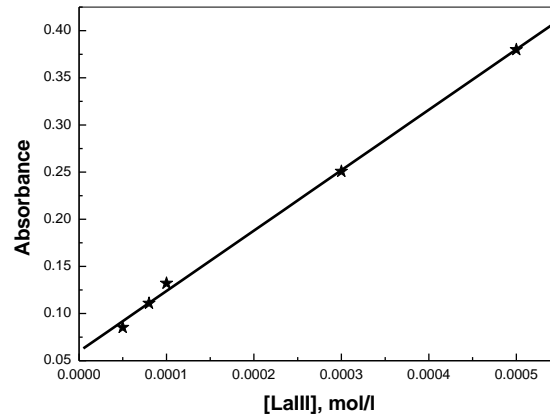


Figure 2: Evolution de l'absorbance des solutions de La^{3+} en fonction de leurs concentrations

La courbe de la figure 2 ci-dessus, est linéaire sur l'intervalle de concentration choisie. La relation mathématique qui régit cette droite est de la forme:

$$\text{Absorbance} = 640,56 [\text{La}^{3+}] + 0,05984 \quad (1)$$

avec un coefficient de corrélation (R) = 0,99907.

L'expression qui donne directement la concentration en Lanthane, pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle de concentration $[0,5 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}]$, est la suivante :

$$[\text{La}^{3+}] = 1,5611 \cdot 10^{-3} \text{Abs} - 9,3418 \cdot 10^{-5} \text{ en } \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (2)$$

I.3 Extraction de La^{3+} par la résine Lewatit TP 207

1.3.1- Effet du pH de la solution

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse sur la rétention de La(III) , a été réalisée en variant le pH de 1,0 à 6,0 par l'ajout soit d'une solution d'acide nitrique ou de la base NaOH. Les figures 3 et 4 montrent l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption de La(III) en fonction du pH.

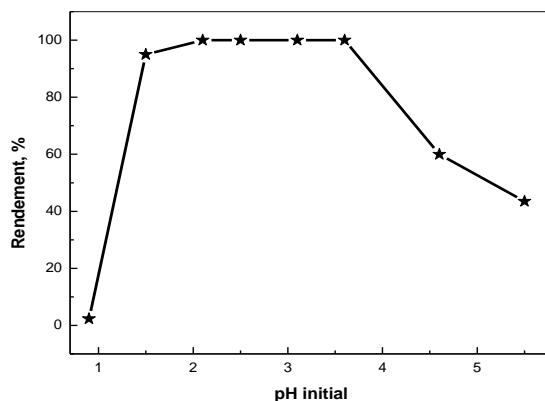


Figure 3 : Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de La(III) par la Lewatit TP 207, $C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $m = 0.100$ g, $t_{\text{agitation}} = 180$ mn, $\varnothing = 250$ t

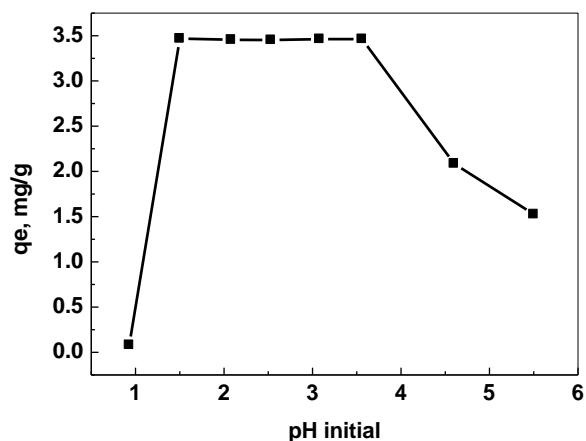


Figure 4 : Effet du pH de la phase aqueuse sur la capacité de sorption du La(III) par la Lewatit TP 207, $C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $m \approx 0.1000$ g, $t_{\text{agitation}} = 180$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

La sorption de La(III) sur la Lewatit TP 207 est évidemment moindre à des pH inférieurs à 1,5. Dans un tel milieu riche en H^+ , on assiste à une compétition entre les ions métalliques et les protons H^+ du milieu acide à se fixer sur les sites de fixation de la résine. L'extraction est très favorable dans un milieu moins acide (à des valeurs de pH comprises entre 1,5 et 3,6). À des pH supérieurs à 3,6, l'extraction devient moins efficace à cause de la formation de complexes hydroxydes de La(III) plus stables en phase aqueuse [3,4]. Ce résultat indique que la sorption de La (III) est la conséquence de la complexation de La (III) avec des groupes fonctionnels de surface [5, 6]. La littérature montre que la valeur du pKa de l'acide iminodiacétique est d'environ 2 [7]. Ainsi, avec une augmentation du pH, les sites les plus négatifs sont de plus en plus disponibles pour la sorption de La (III), ce qui conduit que l'adsorption augmente à un pH plus élevé. La figure 5 montre la réaction de complexation par chélation des ions métalliques par cette résine [2].

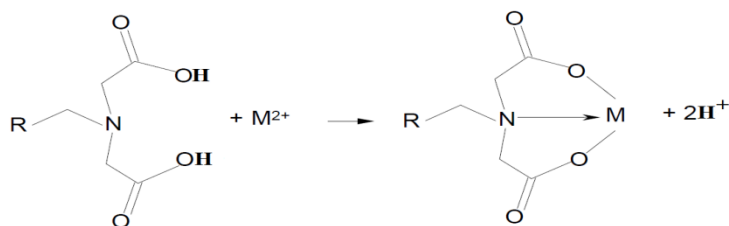


Figure 5 : Réaction d'échange cationique de la Lewatit TP 207

❖ Comportement du groupe fonctionnel iminodiacétique

A $\text{pH} < 2,0$, l'atome d'azote et les deux groupes carboxyliques sont protonés. Dans ce cas, les groupes fonctionnels iminodiacétiques de la résine sont faiblement basiques et se comportent comme un échangeur d'anions. En contact avec une solution alcaline, les protons peuvent être neutralisés en deux étapes consécutives. Si l'un des deux protons est neutralisé, l'hydrogène de second groupe carboxylique protonera l'azote atome. Dans l'étape de la seconde neutralisation, on obtient une structure qui n'existe qu'à $\text{pH} > 12$, l'atome d'azote et les deux groupes carboxyliques subissent une déprotonation, et le groupe fonctionnel se comporte comme un échangeur de cations faiblement acide. Pour Les valeurs moyennes de pH , la résine iminodiacétique se comporte comme un échangeur d'ions amphotère [2].

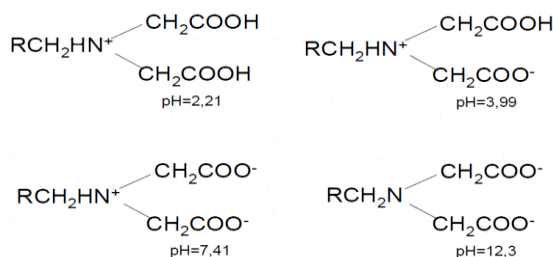


Figure 6 : Comportement et dissociation du groupement iminodiacétique

1.3. 2- Effet du temps de contact

1.3. 2.1-Recherche du temps d'équilibre

Puisque la sorption est un procédé de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle de facteur limitant. Ainsi, l'obtention du temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint est nécessaire.

L'étude consiste à la mise en contact de 5,0 ml d'une solution de La^{3+} ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0,5$ et 0,3 mM), avec 0,100 g de résine et de soumettre le mélange à une forte agitation pendant des temps bien déterminés. Les figures 7 et 8 représentent l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption de la résine (q_t) en fonction du temps.

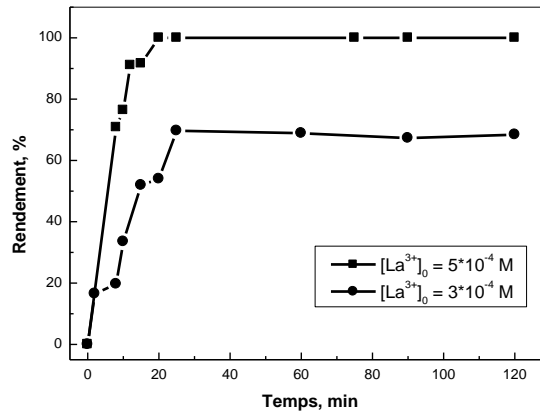


Figure 7: Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de La^{3+} par la Lewatit TP 207, $m = 0,1000$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $pH_{initial} \approx 3.46$, $\emptyset = 250$ tpm

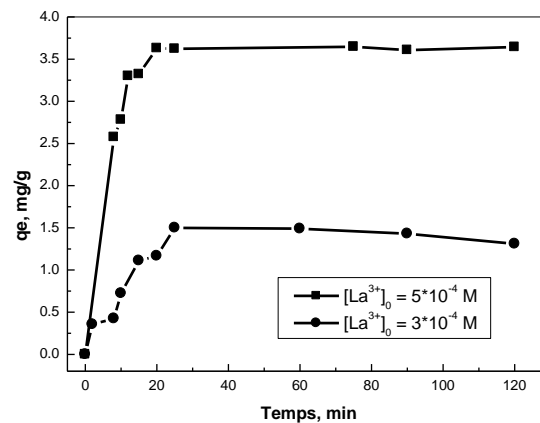


Figure 8: Effet du temps de contact sur la capacité d'extraction de La^{3+} par la Lewatit TP 207, $m = 0,1000$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $pH_{initial} \approx 3.46$, $\emptyset = 250$ tpm

Dans les deux figures précédentes, le rendement et la capacité de rétention de La^{3+} sur la résine Lewatit TP 207 augmentent rapidement avec le temps et ceci pour les deux concentrations testées. L'équilibre est atteint après environ 20 minutes. Le temps de demi-sorption $t_{1/2}$, est inférieur à 5 min [8]. Les capacités de sorption en ions La^{3+} pour les deux concentrations de $[La^{3+}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ M sont respectivement $q_e = 1,49$ et $3,64$ mg/g.

Les figures précédentes montrent que le processus de sorption de La^{3+} peut être séparé en trois étapes [9]. La première étape ($0 < t < 8$ mn) présente une cinétique de sorption très rapide due au gradient de concentration important établi entre la solution et la surface de l'extractant, de la disponibilité des sites fonctionnels sur la surface de la résine Lewatit TP 207, en outre, la force motrice à la première étape est remarquable, paramètre indispensable pour empêcher les limitations diffusionnelles au tour de la phase solide. Durant la deuxième étape ($8 < t < 20$ min), la cinétique de sorption devient lente ce qui est probablement dû à la présence des limitations diffusionnelles et l'apparition de plusieurs mécanismes de sorption

[10]. Dans la troisième étape ($t > 20$ min), le processus de sorption atteint l'équilibre. Ces données expérimentales ont montré que la cinétique de sorption des ions de La^{3+} sur la résine Lewatit TP 207 est très rapide et qu'un rendement de sorption de 100 % est atteint après $t = 20$ mn. Pour le reste du travail, un temps égal à 30 mn est pris comme le temps maximum pour atteindre l'équilibre de sorption.

1.3.2.2- Modélisation de la cinétique de sorption des ions La^{3+}

La cinétique de sorption décrivant la vitesse de sorption du soluté, ce qui, à son tour, régit le temps de contact de la réaction de sorption, est une des caractéristiques importantes qui définissent l'efficacité de sorption. Les modèles du pseudo premier ordre, modèle du pseudo-second ordre et modèle de Morris Webber ont été appliqués pour décrire la cinétique du processus d'adsorption, pour les deux concentrations initiales en ions La^{3+} testées.

La forme linéaire du modèle pseudo premier ordre est exprimée par l'équation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

La forme linéaire du modèle pseudo second ordre est exprimée par l'équation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Le modèle de Morris–Weber indique l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intraparticule. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité de sorption des ions La^{3+} , (q_t), en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) selon l'équation 5:

$$q_t = K_3 \sqrt{t} + C \quad (5)$$

où K_1 (1/min), K_2 (g/mg.min) et K_3 (g/mg. min^{0.5}) sont les constantes de vitesse de chaque modèle, q_t and q_e sont les quantités de La^{3+} extraites (mg/g), respectivement au temps t et à l'équilibre.

A partir du tracé logarithmique de l'équation du modèle du pseudo premier ordre (figure 9), on constate clairement une différence entre le tracé théorique et les données expérimentales. Le tableau 1 montre, aussi, des valeurs faibles du coefficient de corrélation ($R = 0,843$ et $0,712$ respectivement pour $[\text{La}^{3+}]_0 = 0,3$ et $0,5$ mM). En plus, les valeurs de la capacité de sorption de La^{3+} , déterminées de ce modèle ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales. Ces constatations montrent que ce modèle n'est pas adéquat pour décrire la cinétique de sorption des ions La(III) par la résine Lewatit TP 207.

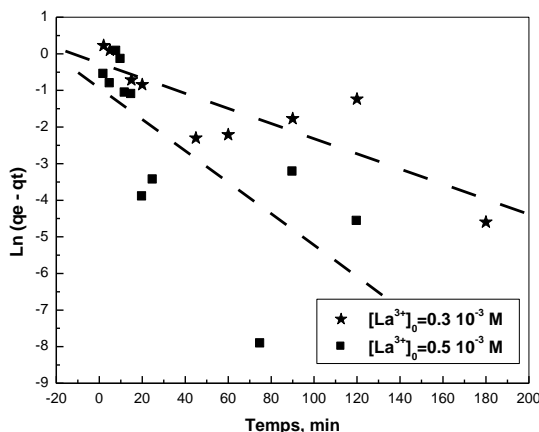


Figure 9: Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption des ions La(III) par la résine Lewatit TP207, $m = 0,1000$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $pH_{initial} \approx 3.49$, $\emptyset = 250$ tpm

Tableau 1: Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions La(III) par la résine Lewatit TP 207

$[La^{3+}]$, mM	0,5	0,3
K_1 (min^{-1})	0,043	0,020
coefficients de régressions (R)	0,712	0,843
q_e , (théo.), (mg/g)	0,39	0,77
q_e , (exp.), (mg/g)	03,64	01,31

Concernant, le modèle du pseudo-second ordre, on remarque que ce dernier le modèle permet de représenter assez fidèlement les résultats expérimentaux. La majorité des points sont très proches du tracé théorique pour les concentrations en La(III) considérées (voir la figure 10). Les coefficients de corrélation obtenu sont acceptables (voir tableau 2), ce qui indique que le modèle du pseudo-second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de La^{3+} par la résine Lewatit TP 207. Aussi, les capacités d'extraction de La^{3+} , q_e , obtenues à partir de ce modèle sont très proches de celles trouvées expérimentalement (tableau 2).

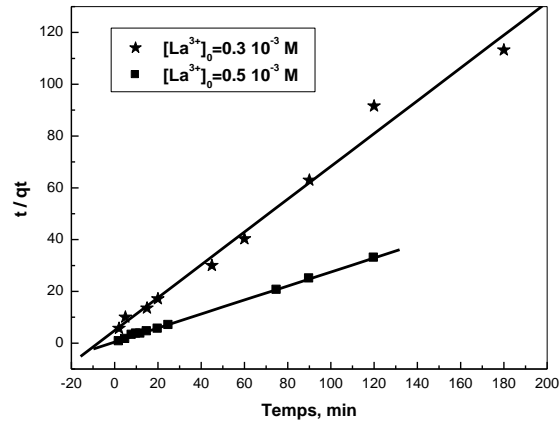


Figure 10: Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption des ions La(III) par la résine Lewatit TP 207, $m = 0,1000$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ mL, $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 3,49$, $\emptyset = 250$ tpm

Tableau 2: Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions La(III) par la résine Lewatit TP 207

Paramètres	[La ³⁺], Mm	
	0,3	0,5
K_2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,082	0,183
coefficients de régressions (R)	0,993	0,999
q_e , (théo), (mg/g)	03,69	01,58
q_e , (exp), (mg/g)	03,64	01,31

La figure 11 montre que l'application du modèle de Morris-Webber n'est pas adéquate avec nos résultats expérimentaux ($R = 0,821$ et $0,678$ pour les deux concentrations initiales en ions La³⁺ testées respectivement), en plus les courbes ne passent pas par l'origine ($b = 0,557$ et $b = 2,908$), respectivement pour $[\text{La}^{+3}]_0 = 0,3$ et $0,5$ mM, ce qui montre que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'extraction des ions La(III) par la Lewatit TP 207.

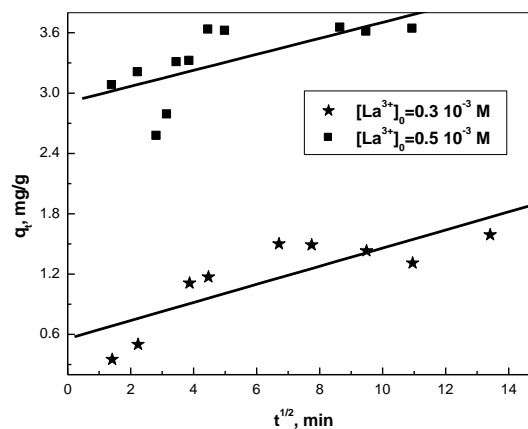


Figure 11: Application du modèle de Morris-Webber à la cinétique de sorption des ions La(III) par la résine Lewatit TP 207, $m = 0,1000$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ mL, $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 3,49$, $\emptyset = 250$ tpm

I.3.2.3- Etapes limitantes dans le processus de sorption des ions La^{3+}

La diffusion des ions métalliques de la phase liquide (solution) vers la phase solide (extractant) inclue plusieurs étapes [11] :

- Diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant (diffusion à travers le film liquide),
- Diffusion des ions de la surface des grains de l'extractant vers ces pores (diffusion intra-particule),
- Chélation des ions métalliques sur les sites actifs de l'extractant (diffusion par réactions chimiques).

Les modèles cinétiques pour ces trois étapes du processus de sorption seront examinés par la suite, tout en supposant un mécanisme d'échange cationique ($\text{La}^{+3} \leftrightarrow \text{H}^+$) qui est exprimé par les équations de Nernst – Planck [12, 13] :

- Si la diffusion externe (diffusion à travers le film liquide) est l'étape limitante dans le processus de sorption, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (6) :

$$-\ln(1 - F) = K_1 t \quad (6)$$

avec F est le degré d'avancement de la sorption donné par la relation : $F = \frac{q_t}{q_e}$

- Si le processus de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particule, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (7) :

$$-\ln(1 - F^2) = K_2 t \quad (7)$$

- Si la réaction chimique avec les groupes fonctionnels des polymères contrôle le processus de diffusion, l'expression (8) est envisagée :

$$3 - 3(1 - F^2)^{3/2} - 2F = K_3 t \quad (8)$$

L'étude de la diffusion des ions La^{3+} en milieu nitrate est effectuée pour deux différentes concentrations initiales en métal (0,5 et 0,3 mM) et les trois modèles théoriques cités précédemment sont testés, à température ambiante (figures 12, 13 et 14). Les résultats expérimentaux sont exprimés par le rapport de l'avancement de la sorption F en fonction du temps.

a- Cas d'une diffusion à travers le film liquide

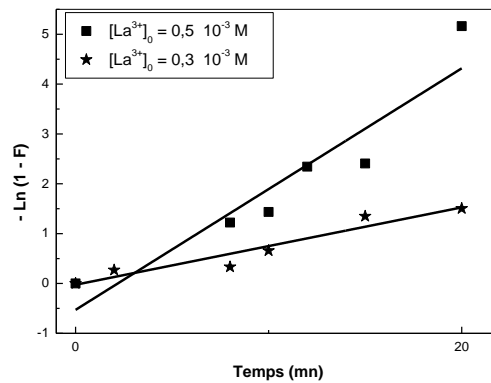


Figure 12: Application du modèle de diffusion externe à la cinétique de sorption des ions La^{3+} sur la résine Lewatit TP 207, $m \approx 0,100$ g, $V = 5$ ml, $pH_i = 3,46$, $\emptyset = 250$ tpm

b- Cas d'une diffusion intra-particulaire

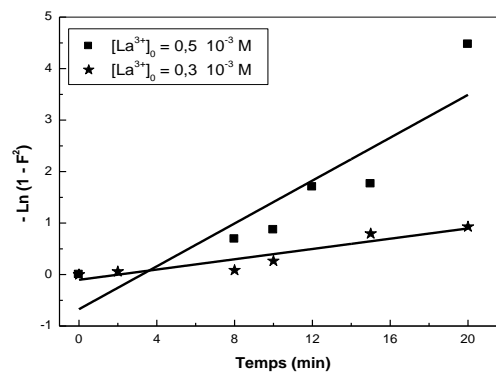


Figure 13: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à la cinétique de sorption des ions La^{3+} sur la Lewatit TP 207, $m = 0.1000$ g, $V = 5$ ml, $pH = 3,46$, $\emptyset = 250$ tpm

c- Cas d'une diffusion par réaction chimique

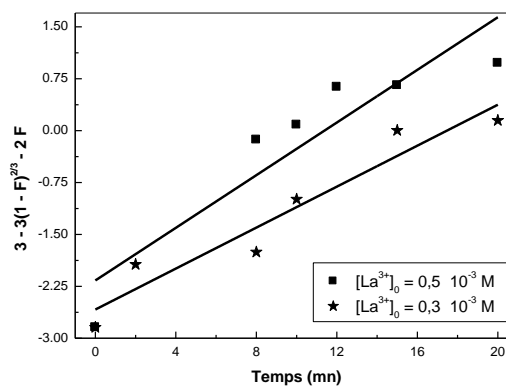


Figure 14: Application du modèle de diffusion par réaction chimique à la cinétique de sorption des ions La^{3+} par la Lewatit TP 207, $m = 0.1000$ g, $V = 5$ ml, $pH = 3,46$, $\emptyset = 250$ tpm.

La comparaison des courbes obtenues avec les trois modèles diffusionnels testés et présentées sur les trois figures ci-dessus (fig. 12, 13 et 14), montre que le modèle de diffusion externe (film liquide) est le plus proche des résultats expérimentaux trouvés. Le tableau 3 montre que le coefficient de régression le plus élevé revient à ce modèle. $R = 0,942$ et $0,962$ pour $[La^{3+}]_0 = 0,5$ et $0,3$ mM respectivement.

Tableau 3 : Coefficients de régression des modèles diffusionnels appliqués à la cinétique d'extraction des ions La^{3+} par la résine Lewatit TP 207

$[La^{3+}]_0$	Coefficient de régression	
	$0.5 \cdot 10^{-3}$ M	$0.3 \cdot 10^{-3}$ M
Diffusion externe	0.942	0.962
Diffusion interne	0.902	0.937
Diffusion par réaction chimique	0.918	0.962

1.3.3 Effet de la concentration initiale en La^{3+}

1.3.3.1- Isotherme de sorption

L'étude de l'équilibre de sorption des ions métalliques entre la solution aqueuse riche en métal et la résine, est décrite par l'isotherme de sorption. Les expériences de sorption ont été réalisées en utilisant différentes concentrations initiales de $La(III)$: $0,08 \cdot 10^{-3}$ à $100 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 25 ± 2 ° C, menées sous agitation pendant 20 min. L'isotherme de sorption du La^{3+} sur la résine Lewatit TP 207 est représentée sur la figure 15. La quantité de $La(III)$ extraite par unité de masse de la résine augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal pour atteindre sa valeur maximale qui représente la saturation des groupes actifs disponibles sur la résine. On remarque que la résine est devenue saturée à des concentrations relativement faibles ($70 \cdot 10^{-3}$ mol.L-1), ce qui indique sa forte affinité pour les ions $La(III)$. La capacité de sorption de la résine Lewatit TP 207 pour le La^{3+} est $114,86 \text{ mg.g}^{-1}$ [8].

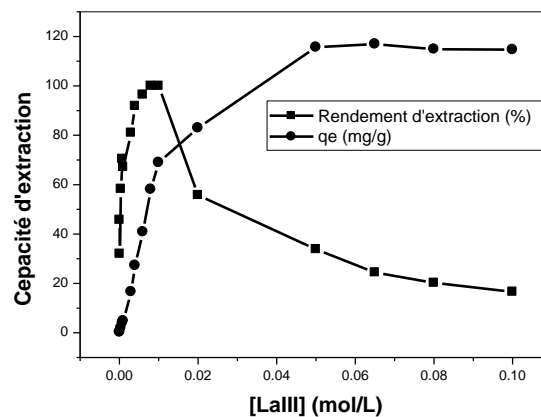


Figure 15 : Effet de la concentration initiale du La^{3+} sur la capacité d'extraction de la résine Lewatit TP 207, $m = 0.1000$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $t_{agitation} = 20$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

La capacité de sorption maximale du La^{3+} par la résine Lewatit TP 207 étudiée dans ce présent travail, a été comparé à d'autres sorbants rapportés dans la littérature, et il est à noter que cette résine, la Lewatit TP 207, a montré une capacité de sorption assez importante par rapport à celles des aluminosilicates nanoporeux (Al10MCM-41) ($3,1 \text{ mg.g}^{-1}$) [14], la résine XAD-4 fonctionnalisée par des ligands bicine ($48,6 \text{ mg.g}^{-1}$) [15], calix [4] résorcinarène imprégné sur Amberlite XAD -16 ($10,4 \text{ mg.g}^{-1}$) [16], des nanoparticules de sulfures de fer(II) enrobées sur la magnétiite ($123,5 \text{ mg.g}^{-1}$) [17], l'oxyde de fer chargé sur des billes d'alginate de calcium ($123,5 \text{ mg.g}^{-1}$) [18] et des billes magnétiques à base de gel d'alginate de chitosane ($97,1 \text{ mg.g}^{-1}$) [19].

I.3.3.2- Modélisation de l'isotherme de sorption des ions La^{3+}

La modélisation de l'isotherme de sorption des ions La^{3+} par la Lewatit TP 207 a été réalisée par les trois modèles présentés dans le chapitre I à savoir : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et de celui d'Elovich.

I.3.3.2.1- Isotherme de Langmuir : L'expression mathématique du modèle de Langmuir est exprimée selon l'équation 9 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (9)$$

Dans ce modèle, les constantes d'adsorption sont déterminées graphiquement en traçant la variation du rapport C_e/q_e en fonction de C_e . La courbe obtenue (figure 16) est une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(q_m K_L)$.

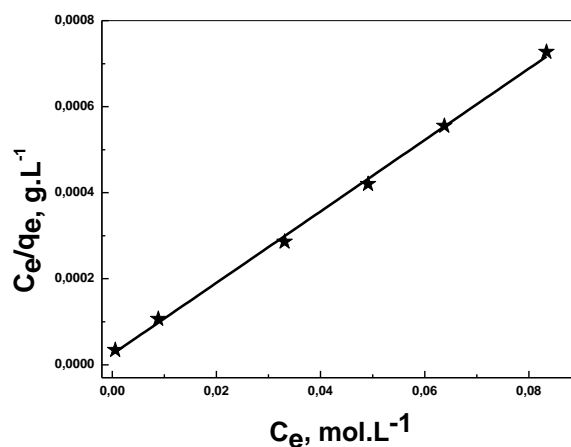


Figure 16: Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 207, $m = 0.1000 \text{ g}$, $V_{\text{sol}} = 5 \text{ mL}$, $t_{\text{agitation}} = 20 \text{ mn}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$

Le coefficient de corrélation pour la droite obtenue de l'expression linéaire de l'équation (9) est 0,999. Les valeurs de q_m et de K_L sont déterminées graphiquement et sont respectivement 120,5 mg/g et $338,23 \cdot 10^{-3}$ L/mg. On remarque que la capacité maximale de sorption trouvée en appliquant le modèle de Langmuir est presque égale à celle trouvée expérimentalement (114,86 mg/g).

I.3.3.2.- Isotherme de Freundlich : L'expression mathématique linéarisée du modèle de Freundlich est exprimée selon l'équation 10.

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + n \text{Log } C_e \quad (10)$$

K_F et n peuvent être déterminés graphiquement par le tracé de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$. L'application de l'équation linéarisée de Freundlich aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure 17.

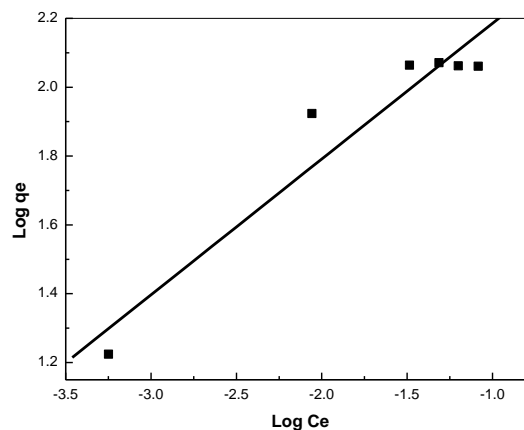


Figure 17: Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 207, $m = 0.1000$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $t_{agitation} = 20$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

Le coefficient de corrélation est de l'ordre de 0.959. Les valeurs de n et K_f sont déterminées graphiquement de la figure 17 et sont respectivement 0,395 et 380,79.

I.3.3.2.3- Modèle d'Elovich : Le modèle de Elovich est exprimé par l'expression mathématique linéarisée selon l'équation (11).

$$\text{Ln } q_e / C_e = - \left(\frac{1}{q_m} \right) q_e + \text{Ln } K_E q_m \quad (11)$$

Le tracé de $\text{Ln } q_e / C_e$ en fonction de q_e nous permet de déduire q_m et K_E graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite (figure 18).

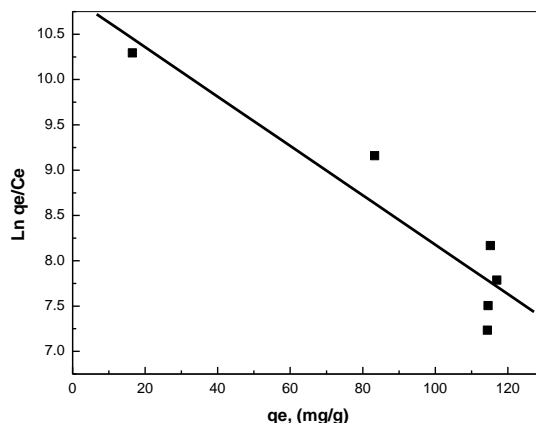


Figure 18: Application du modèle d'Elovich à l'isotherme d'extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 207, $m = 0.1000$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ mL, $t_{\text{agitation}} = 20$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

D'après la figure 18, on remarque que le coefficient de corrélation est faible ≈ 0.934 et que la valeur de la capacité maximale de sorption trouvée graphiquement d'après ce modèle $37,04$ mg/g est de loin différente de celle trouvée expérimentalement ($114,86$ mg/g). La valeur de K_E déterminée est de $1,342$.

La comparaison entre les trois coefficients de corrélations obtenus avec les trois modèles utilisés, montre que le modèle de Langmuir décrit mieux la sorption de La^{3+} sur la résine Lewatit TP 207.

1.3.4 Effet de la force ionique

Dans le but de tester la capacité de rétention de la résine Lewatit TP 207 vis-à-vis des ions La^{3+} en présence de l'électrolyte NaNO_3 , on a mené plusieurs tests d'extraction en phase aqueuse et en présence de différentes quantités de ce sel : La concentration du sel varie de $0,0$ à $2,0$ mol.L⁻¹. Les figures 19 et 20 montrent que le rendement d'extraction ainsi que la capacité de sorption des ions La^{3+} chutent brusquement, lorsqu'on ajoute le sel à une concentration égale à $0,1$ M, de 100 % à $51,78$ % et de $3,64$ mg/g à $1,98$ mg/g. Ensuite, l'augmentation de la concentration du sel de $0,1$ à $2,0$ M, fait augmenter l'efficacité de l'extraction de $51,7$ % ($1,96$ mg/g) à $75,2$ % ($2,48$ mg/g). Ce résultat peut être expliqué par une compétition entre les cations Na^+ et La^{3+} pour les sites actifs et qui deviennent stabilisés par les cations de l'électrolyte et par la suite les forces d'attractions électrostatiques deviennent faibles, et par conséquent le rendement d'extraction diminue [20]. L'augmentation du rendement d'extraction des ions La^{3+} pour des concentrations élevées en sel est attribuée à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse par la présence de NaNO_3 .

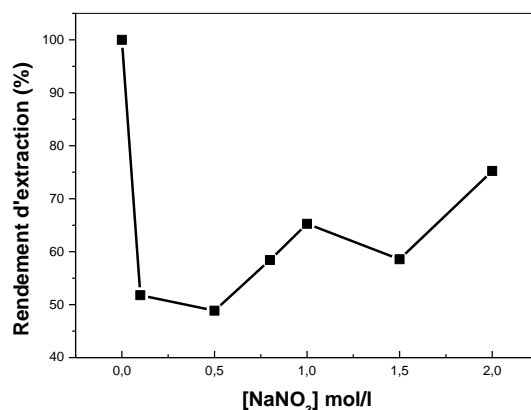


Figure 19 : Effet de l'ajout du sel NaNO₃ sur le rendement d'extraction de La³⁺ par Lewatit TP 207, [La³⁺]₀ = 0,5.10⁻³ M; m = 0,100 g, V_{sol} = 5ml; t_{agitation} = 20 mn, Ø = 250 tpm

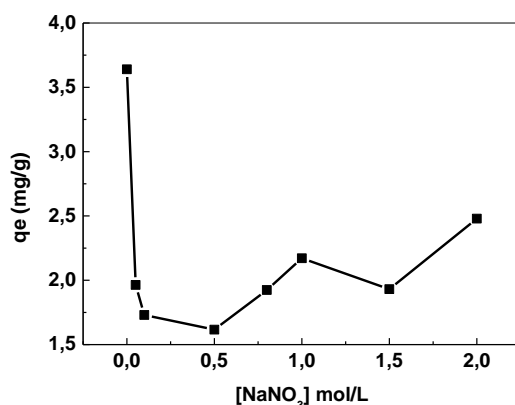


Figure 20 : Effet de l'ajout du sel NaNO₃ sur la capacité d'extraction de La³⁺ par Lewatit TP 207, [La³⁺]₀ = 0,5.10⁻³ M; m = 0,100 g, V_{sol} = 5 ml; t_{agitation} = 20 mn, Ø = 250 tpm

I.3.5 Effet de la température

I.3.5.1- Effet de la température sur l'efficacité de l'extraction

Afin d'examiner l'effet de la température [20 – 45 °C] sur la sorption des ions La³⁺ en milieu nitrate par la résine Lewatit TP 207, une étude sur une concentration initiale de [La³⁺]₀ = 5,0 mmol.L⁻¹ a été effectuée, tandis que les autres paramètres sont restés constants (pH = 3,46, V = 5 ml, m = 0,1000 g, Ø = 250 tpm). Les figures 21 et 22 montrent l'évolution du rendement d'extraction (%) et de la capacité de sorption (q_t) des ions La³⁺ sur la résine Lewatit TP 207, en fonction de la température. On constate que la capacité de sorption ainsi que le rendement d'extraction augmentent de 0,48 mg.g⁻¹ à 4,11 mg.g⁻¹ et de 11,0 % à 100 %, respectivement, lorsque la température passe de 294 K à 318,6 K. Ce résultat montre que le processus de sorption des ions La³⁺ sur la résine Lewatit TP 207 est endothermique. L'augmentation de la température provoque la dilatation et l'expansion de la résine qui rendra

plus libre les sites chélatants [22]. En plus, la diffusion (externe et interne) des ions La^{3+} devient plus rapide à des températures plus élevées.

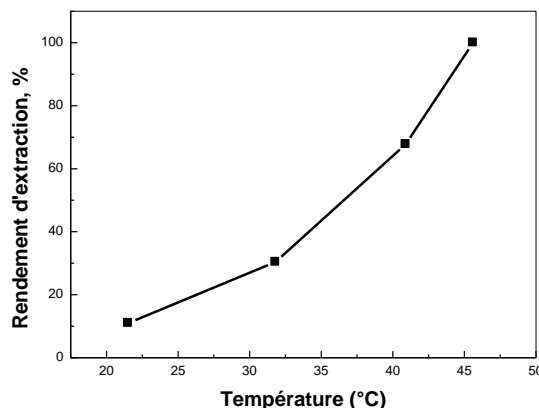


Figure 21 : Effet de la température sur le rendement d'extraction de La^{3+} par la Lewatit TP 207, $[\text{La}^{3+}]_i = 5.10^{-4}$ mol/L, $m = 0,100$ g, $V = 5$ mL, $\text{pHi} \approx 3,46$, $\emptyset = 250$ tpm

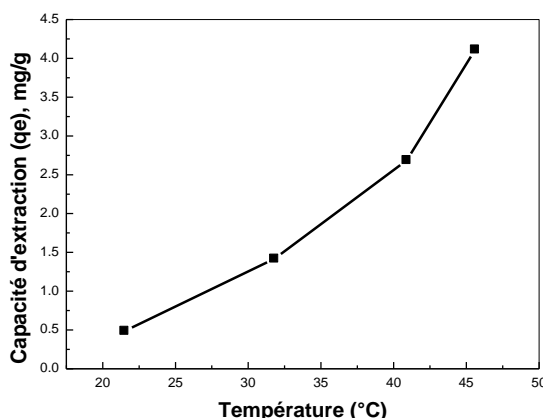


Figure 22 : Effet de la température sur la capacité d'extraction de La^{3+} par la Lewatit TP 207, $[\text{La}^{3+}]_i = 5.10^{-4}$ mol/L, $m = 0,100$ g, $V = 5$ mL, $\text{pHi} \approx 3,46$, $\emptyset = 250$ tpm

I.3.5.2- Détermination des paramètres thermodynamiques de l'extraction

La détermination des paramètres thermodynamiques: l'enthalpie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) a été déterminée comme reportée auparavant (chapitre I). Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (éq. 33, chapitre 1). La droite obtenue (figure 23), a une pente égale à 15887,42 et un coefficient de corrélation, $R = 0,984$. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 4 et indiquent une valeur positive de ΔH° , confirmant ainsi que le processus d'extraction des ions La^{3+} dans la Lewatit TP 207, est endothermique. La valeur positive de ΔS° , indique que le désordre des ions La^{3+} augmente au cours de l'extraction. La valeur négative de l'enthalpie libre (ΔG°) montre que le processus de sorption est spontané même à température ambiante. En plus, la diminution de ΔG° de $-4,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (21,7 °C) à -

13,97 kJ.mol⁻¹ (40,9 °C) montre que la sorption est beaucoup plus favorisée à température élevée.

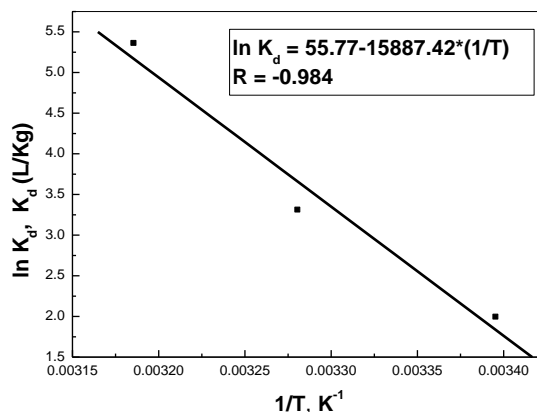


Figure 23: Evolution de Ln K_d en fonction de 1/T lors de l'extraction de La³⁺ par la Lewatit TP 207, [La(III)]_i = 5.10⁻⁴ mol/L, m = 0,1000 g, V = 5 mL, pHi ≈ 3,46, Ø = 250 tpm

Tableau 4: Paramètres thermodynamiques de l'extraction des ions La³⁺ sur la Lewatit TP 207

T (°K)	K _d (L/Kg)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	R
294,5	7,31	-4,87			
304,8	27,27	-8,37	132.08	463.74	-0.984
313,9	211,95	-13,97			

I.3.6 Désorption des ions La(III) sorbés sur la Lewatit TP207

I.3.6.1- Effet de la nature de l'éluant

La désorption de la résine Lewatit TP 207 via les ions Lanthane (III), a été étudiée en présence de différents agents éluants tels que: HCl, HNO₃, H₂SO₄, NH₄Cl, NaCl et Na₂CO₃ à une concentration de 2,0 mol.L⁻¹. Un volume égal à 5,0 ml d'une solution contenant l'agent éluant a été mis en contact avec 0,100 g de la Lewatit TP 207 saturée en La³⁺. Le mélange a été agité sur un banc vibrant pendant 2 heures, après la teneur en métal présent dans la phase aqueuse a été déterminée par dosage spectrophotométrique UV-Visible. La figure 24 montre que le rendement d'éluion est meilleur en présence de HNO₃ comme agent éluant (78,53%), par contre l'éluion est presque nulle lors de l'utilisation du Na₂CO₃ et NH₄Cl.

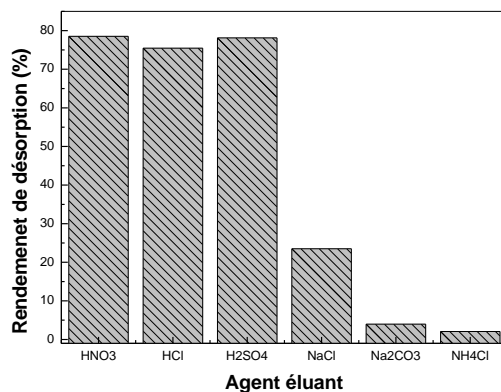


Figure 24: Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'éluion de La(III) à partir de la Lewatit TP 207 chargée en métal, $V_{\text{Eluant}} = 5,0 \text{ mL}$, $m_{\text{(résine saturée en La(III))}} = 0,100 \text{ g}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

I.3.6.2- Effet de la concentration de l'éluant

Afin d'améliorer le rendement de la désorption des ions La(III) retenus sur la Lewatit TP 207, on a opté à étudier l'effet de la concentration de l'éluant le plus efficace (l'acide nitrique) en faisant varier sa concentration de 0,5 à 5,0 M, en suivant toujours le même mode opératoire que précédemment. Les résultats obtenus de cette étude sont présentés sur la figure 25 suivante :

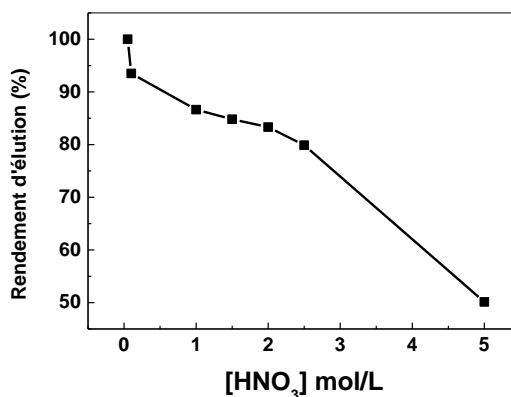


Figure 25: Effet de la concentration de l'éluant sur l'éluion de La(III) à partir de la Lewatit TP 207 chargée en métal, $V_{\text{acide nitrique}} = 5,0 \text{ mL}$, $m = 0,100 \text{ g}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

De cette figure, on constate qu'une concentration en acide nitrique égale à 0,05 M est suffisante pour éluer la totalité des ions La(III) chargés sur la résine Lewatit TP 207. On remarque aussi que l'augmentation de la concentration de l'éluant affecte négativement le rendement de la désorption, le rendement de désorption chute de 100 % à 50 % lorsque la concentration de l'éluant augmente de 0,05 M à 5,0 M.

I.3.6.3- Cinétique d'éluion des ions La^{3+}

Dans cette étude, on cherche à déterminer expérimentalement le temps nécessaire pour atteindre le rendement maximum de désorption. L'étude consiste à la mise en contact de 5,0 mL de l'acide nitrique à la concentration 0,05 M, avec 0,1000 g de résine chargée en lanthane et de soumettre le mélange à une forte agitation pendant des temps bien déterminés. La figure 26 représente l'évolution du rendement de désorption de La^{3+} en fonction du temps.

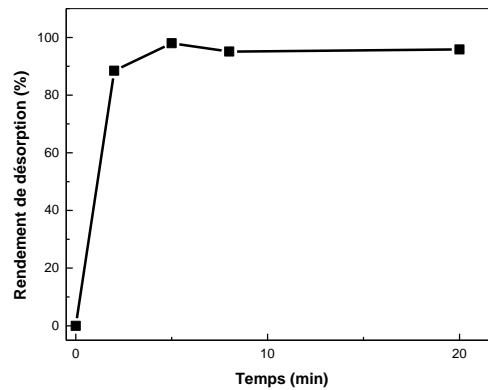


Figure 26: Effet du temps de contact sur la désorption de La(III) à partir de la Lewatit TP 207 chargée en métal, $V_{\text{acide nitrique}} = 5,0 \text{ mL}$, $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ M}$, $m = 0,100 \text{ g}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$

La figure 26 montre qu'un temps égal à 5 minutes est suffisant pour atteindre le maximum de désorption et l'équilibre du processus de désorption.

II. Extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 260

II.1 Introduction

Dans cette partie, un autre extractant commercial, la Lewatit TP 260 est utilisée, dans une extraction phase solide, du cation La(III) à partir d'une solution synthétique de nitrate de lanthane(III). Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique a été menée.

La résine Lewatit TP 260 est un polymère échangeur de cations faiblement acide. Elle est préparée par la copolymérisation en suspension de divinylbenzène, fonctionnalisée par le groupement acide amino-méthyle phosphonique chélatant. L'un des modes les plus favorables de chélation du groupe acide phosphonique est la formation d'un cycle à quatre chaînons. Le chélateur, fonctionnel aminométhylphosphonique est également potentiellement un ligand tridentate ayant deux sites de liaison par l'acide phosphonique et un site de coordination par l'atome d'azote secondaire [2].

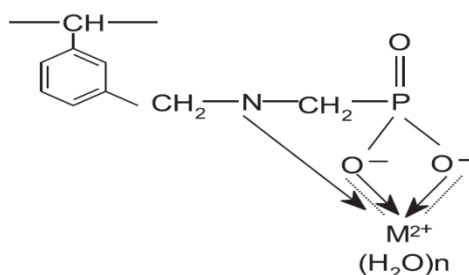


Figure 27 : Type de complexes qui peuvent se former entre les groupements aminométhylphosphonique et un ion métallique

Le suivi de la concentration de l'ion La(III), dans la phase aqueuse a été réalisé par dosage spectrophotométrique dans l'UV visible après élaboration d'une courbe d'étalonnage.

II.2 Extraction de La³⁺ par la résine Lewatit TP 260

II.2.1- Effet du pH de la solution

Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de La(III) présentes en solution et sur les propriétés complexantes de l'extractant phosphonique testé ici (Lewatit TP 260). L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de La(III) a été réalisée en variant le pH de la phase aqueuse, entre 0,8 et 6. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 28 qui montre que la courbe donnant le rendement d'extraction en fonction du pH de la phase aqueuse peut être divisée en trois zones :

➤ La première zone où le pH varie de 0,8 à 5,2, l'efficacité de l'extraction des ions métalliques augmente avec l'augmentation du pH,

- A des pH proches de 5,2, le rendement d'extraction est maximum : autour de 94%,
- A des pH supérieurs à 5,2, l'efficacité de la résine Lewatit TP 260 diminue puisque le rendement d'extraction chute à 72,2% à pH = 6,0.

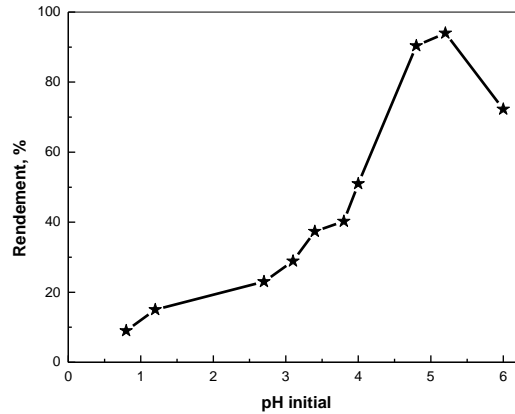


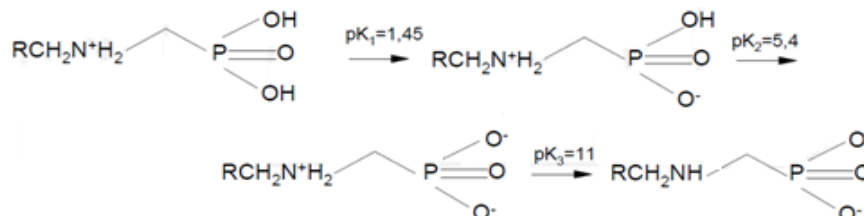
Figure 28 : Effet du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de La(III) par la Lewatit TP 260, $C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $m \approx 0.1000$ g, $t_{\text{agitation}} = 180$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

Ces constatations peuvent être attribuées soit au comportement de la résine vis-à-vis du changement du pH en phase aqueuse ou au comportement du cation La^{3+} (apparition de nouvelles espèces de La^{3+}) en phase aqueuse à des pH différents.

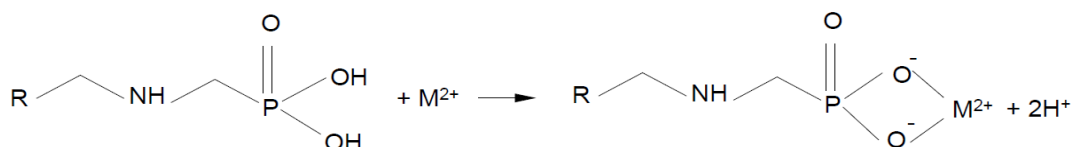
a- Comportement des extractants

- ✓ En milieux acides, les doublets électroniques (doublets libres) des atomes d'azote des fonctions amines secondaires et tertiaires et du groupement P=O sont plus protonés, ce qui les rend insensibles à une possible coordination avec le cation La^{3+} ,
- ✓ En milieux acides, l'acidité des groupements P-O-H est bloquée par la présence d'un acide plus fort (HNO_3), rendant ainsi impossible un éventuel échange cationique entre les H^+ de l'extractant et le La(III) de la phase aqueuse,
- ✓ En milieu acide, les protons H^+ entrent en compétition avec les ions métalliques, à se fixer sur les atomes d'oxygène et d'azote de la résine,
- ✓ Dans un milieu très acide, il y a plus de probabilité que des H^+ s'adsorbent sur la surface de la résine. Cette adsorption donnera une charge positive au polymère ce qui empêchera l'approche des ions La(III) positifs par répulsion électrostatique,
- ✓ A pH proche de 5, on a la déprotonation des fonctions acide phosphonique, des doublets électroniques libres sur les atomes d'oxygène et d'azote qui sont de très bons ligands de coordination pour les ions La^{3+} [22].

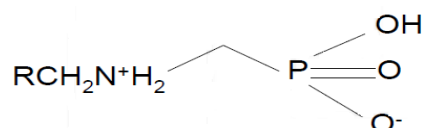
La grande influence du pH est due à la structure de la fonction active sur la résine Lewatit TP 260 qui change avec le changement du pH du milieu. En effet, les groupes aminoalkylphosphoniques peuvent se présenter sous les formes suivantes selon l'acidité imposée au milieu [2] :



Et par conséquent, l'efficacité de sorption des ions métalliques dépend du degré d'ionisation du groupe phosphonique. Dans le cas de milieu moins acide, l'extractant (groupement phosphonique) peut former avec le La(III) la combinaison suivante :



L'un des modes de chélation du groupe d'acide phosphonique le plus favorable, est la formation d'un cycle à quatre chaînons grâce à la combinaison de deux groupes P-OH. En outre, dans le cas des groupes aminoalkylphosphoniques, la présence du groupe alkyle, entre le cycle aromatique de la matrice et l'atome d'azote, provoque l'augmentation de la densité électronique sur l'atome d'azote du groupe amino. Elle affecte la croissance de sa protonation. Par conséquent, la forme zwitterium formée peut être comme suit:



b- Comportement du cation La^{3+}

Le diagramme de prédominance des espèces tracé à l'aide du logiciel MEDUSA (figure 29), montre qu'à des pH > 6, le lanthane se précipite sous forme d'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$.

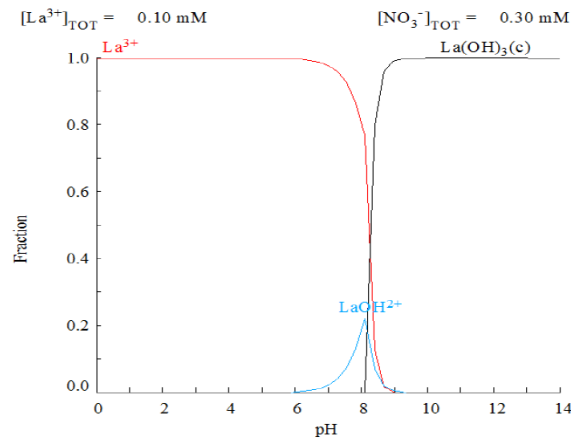


Figure 29 : Diagramme de prédominance des espèces de La(III) en phase aqueuse en fonction du pH, obtenu par le logiciel MEDUSA

II.2.2. Effet du temps de contact

Des études antérieures de l'extraction liquide-solide des ions métalliques ont montré que le temps de contact est un paramètre clé dans le processus de l'extraction. L'effet du temps de contact a été étudié pour deux concentrations différentes en lanthane : 0,5 et 1,0 mmol.L⁻¹. Les figures 30 et 31 représentent respectivement l'évolution de la capacité de sorption et l'évolution du rendement d'extraction des ions La⁺³ en fonction du temps. On remarque, pour ces deux concentrations, que le temps d'équilibre n'est pas affecté par le changement de la concentration en La(III). Seule une augmentation de la quantité retenue des ions La⁺³ qui est remarquée.

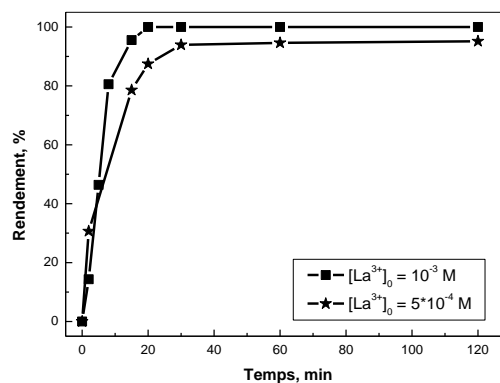


Figure 30: Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de La³⁺ par la Lewatit TP 260, m = 0,1000 g, V_{sol} = 5 mL, pH_{initial} ≈ 5.19, Ø = 250 tpm

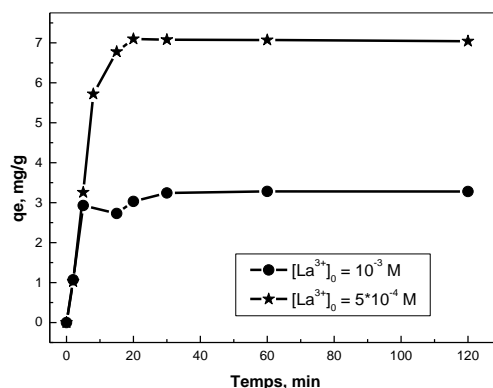


Figure 31: Effet du temps de contact sur la capacité d'extraction de La^{3+} par la Lewatit TP 260, $m = 0,1000$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $pH_{initial} \approx 5.19$, $\varnothing = 250$ tpm

La cinétique de sorption est rapide dans la première étape ($0 < t < 8$ mn), après 8 min le processus devient lent. Ce comportement peut être expliqué par la diminution du gradient de concentration entre la solution et la surface de solide. Quand la concentration initiale en La^{+3} est égale à $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, l'extraction est quantitative (100%) et le processus de sorption se termine au bout de 30 min d'agitation. Ce temps est très court comparé à ceux reportés pour d'autres matériaux extractants [8]. La capacité d'extraction de $La(III)$ à l'équilibre est égale à $3,27 \text{ mg/g}$ pour une concentration en $La^{+3} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ et passe à $7,09 \text{ mg/g}$ (presque le double) lorsque la concentration en La^{+3} est égale à 10^{-3} mol/l . Les résultats obtenus montrent l'existence de deux étapes; la première rapide et la deuxième lente. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres de l'extractant au début du processus de sorption et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

Le tableau 5 résume les temps de contact nécessaires pour atteindre l'équilibre de quelques matériaux utilisés dans l'extraction du lanthane(III) cités dans la littérature. En comparant le temps obtenu dans notre travail avec ceux montrés dans le tableau, on peut considérer que la résine Lewatit TP 260 a une cinétique très rapide.

Tableau 5 : Temps d'équilibre de quelques matériaux extractants issus de la littérature.

Matériaux extractants	Temps d'équilibre t_{eq} (mn)	Références
Gel d'alginate de calcium chargé en oxyde de fer	1320	[23]
Charbon de Bamboo	480	[24]
Résine chélatante Calix4 Arene	110	[25]
Polyéthylène glycol	60	[26]
Charbon actif préparé à partir de l'écorce de riz	60	[27]
Charbon actif chargé par une base de Schiff's	60	[28]
Lewatit TP 260	30	Ce travail

II.2.2.1- Modélisation de la cinétique de sorption des ions La^{3+} par la Lewatit TP 260 :

L'application des modèles cinétique est indispensable pour définir le mécanisme de sorption et d'évaluer la performance de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention. Trois modèles cinétiques ont été utilisés au cours de cette étude: le modèle du pseudo-premier ordre (éq. 3), le modèle pseudo-second ordre (éq. 4) et le modèle de Morris Webber (éq. 5), pour modéliser la cinétique de sorption de La^{3+} réalisée à deux concentrations de La^{3+} : 0,5 et 1,0 mM, respectivement. Les figures 32, 33 et 34 montrent les tracés des modèles cités précédemment alors que les paramètres cinétiques, déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations 3, 4 et 5, sont donnés dans le tableau 6.

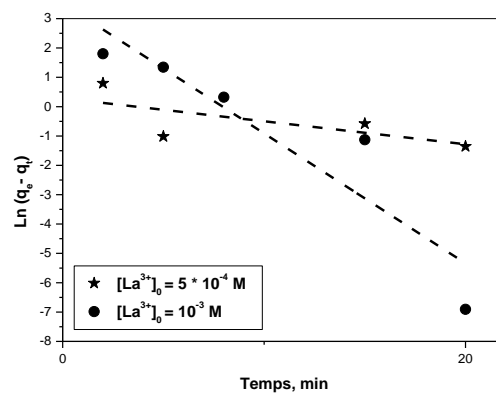


Figure 32: Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption des ions La^{3+} par la résine Lewatit TP 260, $m = 0,1000 \text{ g}$, $V_{\text{sol}} = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 5.19$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

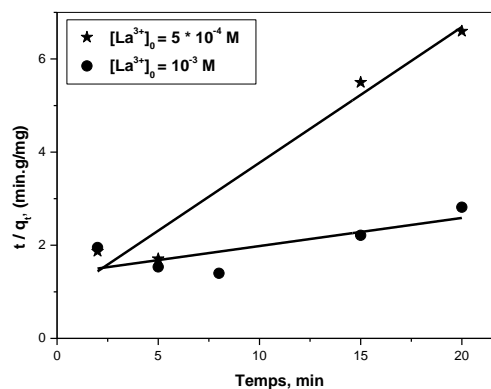


Figure 33: Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption des ions La^{3+} par la résine Lewatit TP 260, $m = 0,1000 \text{ g}$, $V_{\text{sol}} = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_i \approx 5.19$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

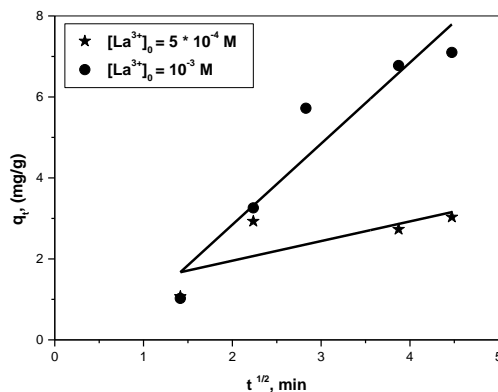


Figure 34: Application du modèle de Morris-Webber à la cinétique de sorption des ions La^{3+} par la résine Lewatit TP 260, $m = 0,1000$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ mL, $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 5.19$, $\varnothing = 250$ tpm

Tableau 6 : Paramètres des modèles cinétiques pour la sorption de La^{3+} par la Lewatit TP 260

Modèles cinétiques	Paramètres	$[\text{La}^{3+}]_0 =$	$[\text{La}^{3+}]_0 =$
		0.5 mmol	1.0 mmol
pseudo-premier ordre	q_e (cal.)	1.33	33.62
	q (exp.)	3,27	7,09
	K_1	0,0783	0,4427
	R	0,69776	0,92452
pseudo-second ordre	q (cal.)	3,42	16,56
	q (exp.)	3,27	7,09
	K_2	0,0993	0,0026
	R	0,9829	0,9628
Morris-Webber	K_3	0,4853	2,0016
	R	0,74601	0,9536
	Ordonné à l'origine	0,984	-1,159

Le tableau 6 montre que le coefficient de corrélation du pseudo-second-ordre ($> 0,96$) est meilleur par rapport à ceux du pseudo-premier-ordre et de celui de Morris-Webber, pour la sorption du La^{3+} sur la résine Lewatit TP 260 à deux concentrations différentes. On peut conclure que le pseudo-second-ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption des ions La^{3+} sur la Lewatit TP 260, surtout aux faibles concentrations en lanthane. Ces données cinétique nous ramènent à dire que la réaction chimique est peut être l'étape déterminante dans le processus de l'adsorption. Ce constat est une preuve supplémentaire sur la présence d'un échange cationique entre les ions La^{3+} et les groupements actifs sur la Lewatit TP 260, qui est renforcé par la présence des doublets libres sur les atomes N et O à la surface du polymère [22,29]. Le tableau 6 montre aussi que la constante de vitesse K_2 , diminue de 0,0993 à 0,0026 $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, lorsque la concentration en La^{3+} augmente de 0.5 mM à 1,0 mM, cette diminution est due probablement à la présence de limitation diffusionnelle.

II.2.2.2- Etude de la diffusion des ions La^{3+} : La sorption d'un analyte quelconque est régie par le modèle diffusionnel le plus lent. Afin de voir quel est le modèle adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux, on a testé les trois modèles exprimés par les équations 6, 7 et 8. L'application de ces modèles à nos résultats expérimentaux de la sorption des ions $\text{La}(\text{III})$ sur la résine Lewatit TP 206, pour deux concentrations initiales et différentes de La^{3+} dans la phase aqueuse, a donné les résultats présentés dans les figures 35, 36 et 37 et dans le tableau 7.

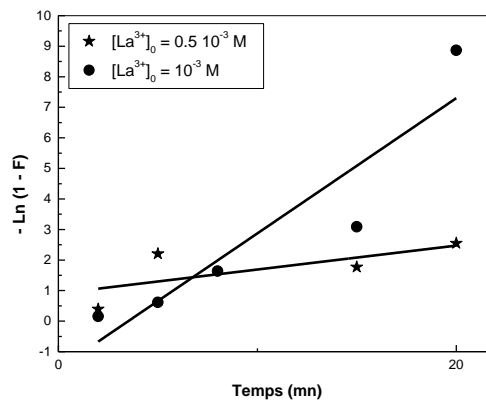


Figure 35: Modèle de diffusion externe appliqué à la cinétique de sorption des ions La^{3+} sur la résine Lewatit TP 260, $m \approx 0,100 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\text{pH}_i = 5,19$, $\varnothing = 250 \text{ }\mu\text{m}$

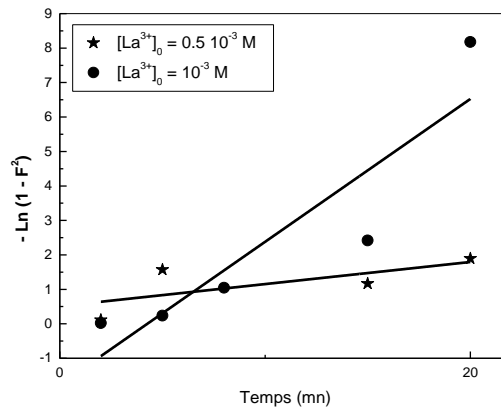


Figure 36: Modèle de diffusion intra-particulaire appliqué à la cinétique de sorption des ions La^{3+} sur la résine Lewatit TP 260, $m \approx 0,100 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\text{pH}_i = 5,19$, $\varnothing = 250 \text{ }\mu\text{m}$

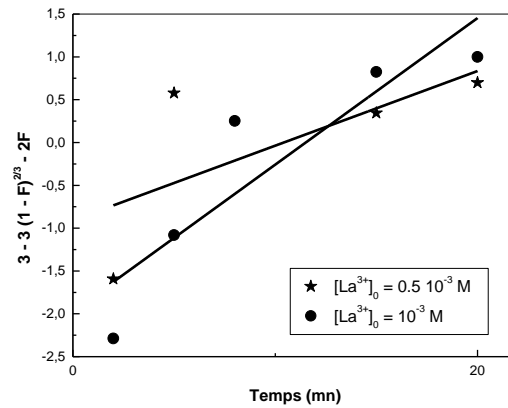


Figure 37: Modèle de diffusion par réaction chimique appliqué à la cinétique de sorption des ions La^{3+} sur la résine Lewatit TP 260, $m = 0,1000$ g, $V = 5$ ml, $\text{pH} = 5,19$, $\varnothing = 250$ tpm.

Tableau 7 : Constantes des modèles diffusionnels et coefficients de régression de l'adsorption de lanthane(III) sur la résine Lewatit TP 260

Modèles		diffusion externe		diffusion intra-particulaire		diffusion par réaction chimique	
Paramètres		R	K_1, mn^{-1}	R	K_2, mn^{-1}	R	K_3, mn^{-1}
[La(III)], M	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,698	0,0783	0,697	0,0641	0,682	0,0872
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,925	0,4427	0,907	0,4146	0,904	0,1712

Après avoir testé ces trois modèles de diffusion et d'après les coefficients de corrélations des droites des figures 35, 36 et 37, on remarque qu'à faible concentration ($\text{La(III)} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ M), aucun modèle n'est à privilégier. Avec des solutions plus concentrées, on remarque que c'est la diffusion externe des ions La(III) qui contrôle plus le processus de sorption sur la résine Lewatit TP 206.

II.2.3- Effet de la concentration initiale en La(III)

II.2.3.1- Effet sur l'efficacité de la rétention

L'étude de l'extraction liquide-solide de La^{3+} sur la résine Lewatit TP 260 a été effectuée en utilisant différentes concentrations initiales en Lanthane(III) : $0,08 \cdot 10^{-3}$ à $100 \cdot 10^{-3}$ mol/L, sur une masse constante de résine (0,1000 g). L'extraction des ions La^{3+} est estimée en (%) et en q_e (mg/g). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 38. Les isothermes montrent que la rétention de La^{3+} augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en La^{3+} . La capacité maximale de rétention déterminée expérimentalement est $q_{\text{max}} = 106,72$ mg/g.

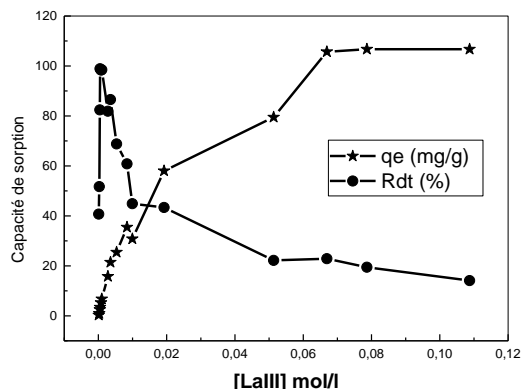


Figure 38 : Effet de la concentration initiale de La(III) sur la capacité de sorption par Lewatit TP 260, $m = 0,1000\text{g}$, $V_{\text{sol}} = 5\text{ml}$, $t_{\text{agitation}} = 30\text{ mn}$, $\varnothing = 250\text{ tpm}$

La valeur trouvée de la capacité de l'extraction liquide- solide de La^{3+} par la résine Lewatit TP 260 (106,72 mg/g) montre que cette résine est plus efficace comparée à plusieurs autres extractants cités dans la littérature tels que la résine XAD-4 imprégnée avec l'aliquat-336 (4,73mg/g) [22] et la résine chelatante Calix(4) Arene (25,19 mg/g) [25].

II.2.3.2- Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions La^{3+} sur la Lewatit TP 260

L'étude de l'isotherme d'adsorption des ions lanthane(III) sur la résine Lewatit TP 260, en milieu nitrate, est examinée par trois modèles : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Elovich. Les résultats de modélisation ainsi obtenus sont présentés sur les figures 39, 40 et 41 et résumés dans le tableau 8. D'après la figure 39, il apparaît clairement que le modèle de Langmuir décrit de manière satisfaisante les données expérimentales. On remarque d'après le tableau 8, que la capacité de sorption maximale trouvée avec ce modèle $q_m = 112,38\text{ mg/g}$ est proche de celle trouvée expérimentalement ($q_e = 106,72\text{ mg/g}$). En plus le coefficient de corrélation est très important par rapport aux deux autres.

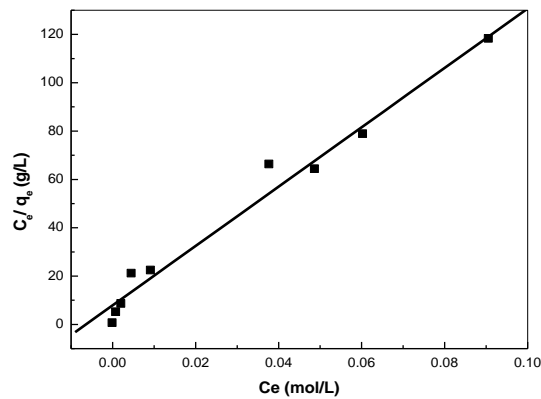


Figure 39 : Modèle de Langmuir appliqué à l'extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 260, $m = 0,1000\text{g}$, $V_{\text{sol}} = 5\text{mL}$, $t_{\text{agitation}} = 30\text{mn}$, $\varnothing = 250$ tpm

Concernant, les modèles de Freundlich et de Elovich comparés au modèle de Langmuir, ne sont pas adéquats pour décrire les données expérimentales d'équilibre de sorption de La(III) par la Lewatit TP 260.

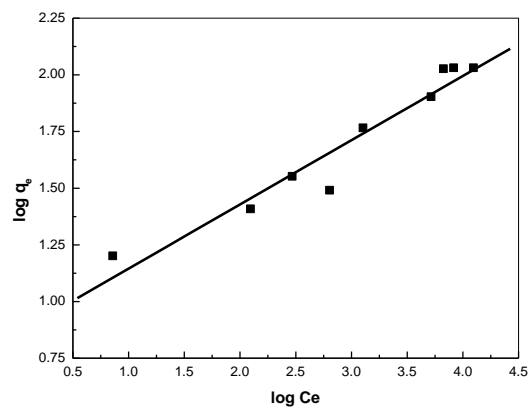


Figure 40 : Modèle de Freundlich appliqué à l'extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 260, $m = 0,1000\text{g}$, $V_{\text{sol}} = 5\text{mL}$, $t_{\text{agitation}} = 30\text{mn}$, $\varnothing = 250$ tpm

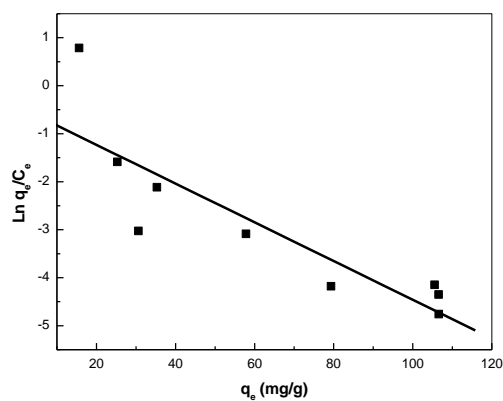


Figure 41 : Modèle de Elovich appliqué à l'extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 260, $m = 0,1000$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ mL, $t_{\text{agitation}} = 30$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

Tableau 8 : Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich appliqués à l'extraction de La(III) par la résine Lewatit TP 260

Modèle de Langmuir	Modèle de Freundlich	Modèle de Elovich
$C_e/q_e = 7,8982 + 1227,84 C_e$ $R = 0,9884$ $q_m(\text{cal.}) = 112,38 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,00126$	$\text{Log } q_e = 0,8619 + 0,2832 C_e$ $R = 0,9673$ $K_F = 7,276$ $n = 0,2832$	$\text{Ln } q_e/C_e = -0,425 - 0,04 q_e$ $R = 0,8658$ $q_m(\text{cal.}) = 25,00 \text{ mg/g}$ $K_E = 0,983$

II.2.4- Effet d'ion commun

Afin de voir l'effet de la présence d'un ion commun dans la solution aqueuse sur l'extraction de La^{3+} , on a fait une étude pour voir le comportement de notre résine vis-à-vis de La(III) en présence de quantités déterminées de nitrate de sodium (NaNO_3) : 0.01 – 2 M.

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 42 et 43 suivantes :

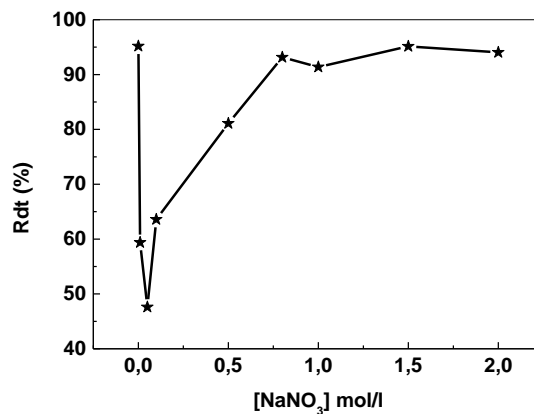


Figure 42 : Effet de l'ajout de sel NaNO_3 sur le rendement d'extraction de La^{3+} par Lewatit TP 260, $[\text{La}^{3+}]_0 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $m = 0,100 \text{ g}$; $V = 5 \text{ mL}$; $t = 30 \text{ min}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

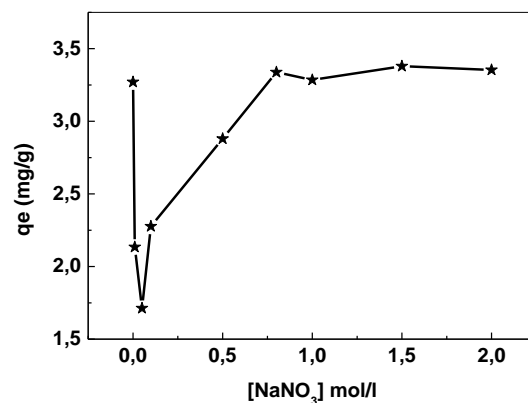


Figure 43 : Effet de l'ajout de sel NaNO_3 sur la capacité d'extraction de La^{3+} par Lewatit TP 260, $[\text{La}^{3+}]_0 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $m = 0,100 \text{ g}$; $V = 5 \text{ mL}$; $t = 60 \text{ min}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

Les figures ainsi obtenues, montrent que le rendement d'extraction ainsi que la capacité d'extraction:

- chutent brusquement en présence de NaNO_3 dans le domaine des concentrations [0,01 - 0,05 M] de 95,2 à 47,6 % et de 3,27 à 1,71 mg/g, respectivement.
- augmentent de 47,6 à 93,2 % et de 1,71 à 3,33 mg/g dans le domaine de concentration de NaNO_3 [0,05 – 0,8 M],
- puis se stabilisent autour de 95 % dans l'intervalle de concentration de NaNO_3 [0,8 – 2,0 M].

La diminution du rendement d'extraction dans la première étape, est attribuée à :

- ❖ une compétition entre les cations Na^+ libres, introduite en phase aqueuse par l'ajout de nitrate de sodium,
- ❖ la répulsion électrostatique entre les ions La(III) positifs et la surface de l'extractant devenue positive par adsorption de Na^+ .

L'augmentation du rendement d'extraction est attribuée à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse par la présence de NaNO_3 . A une concentration en NaNO_3 comprise entre 0,8 et 2,0 M, un équilibre, entre les deux phases, s'établit et le rendement d'extraction reste constant.

II.2.5- Effet de la température

II.2.5.1- Effet sur l'avancement de l'extraction

L'influence de la température sur l'extraction de La^{3+} par la Lewatit TP 260 a été étudiée à une concentration initiale de $[\text{La}^{3+}] = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, dans un intervalle de température allant de 294 à 318 K. Les figures 44 et 45 montrent que la rétention des ions La^{3+} augmente avec la température. Ce résultat peut être expliqué par :

- ❖ une plus grande mobilité des ions La(III) à des températures élevées, cette mobilité affaiblit les interactions spécifiques ou électrostatiques,
- ❖ les ions deviennent plus petits parce que la solvatation est réduite,
- ❖ le groupe phosphonique $-\text{O}=\text{P}(\text{OH})_2$ de la résine est plus déprotoné et donc accessible pour former des liaisons avec le La(III) à températures élevées, ce qui entraîne une augmentation dans le rendement d'extraction et dans la capacité de sorption. [30].

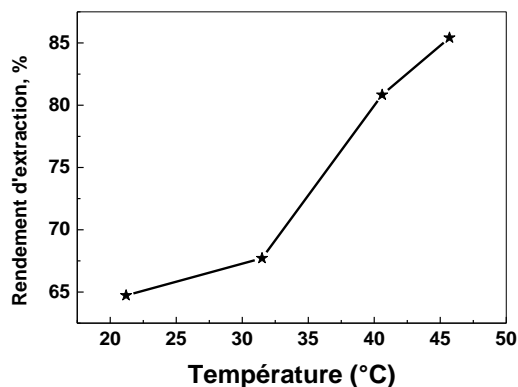


Figure 44 : Effet de la température sur le rendement de l'extraction de La^{3+} par la Lewatit TP 260, $[\text{La}^{3+}]_i = 5.10^{-4}$ mol/L, $m = 0,1000$ g, $V = 5$ mL, $\text{pH}_i \approx 5,19$, $\emptyset = 250$ tpm

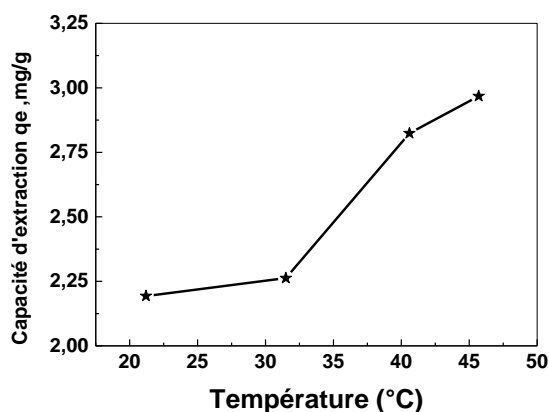


Figure 45 : Effet de la température sur la capacité d'extraction de La^{3+} par la Lewatit TP 260, $[\text{La}^{3+}]_i = 5.10^{-4}$ mol/L, $m = 0,1000$ g, $V = 5$ mL, $\text{pH}_i \approx 5,19$, $\emptyset = 250$ tpm

II.2.5.2- Détermination des paramètres thermodynamiques

La figure 46 montre l'évolution logarithmique du coefficient de distribution ($\text{Ln } K_d$) en fonction de l'inverse de la température. Le tableau 9 résume les données thermodynamique calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire. La valeur positive de ΔH° indique que le procédé d'extraction est de nature endothermique. La valeur de ΔS° s'est révélée positive en raison de formation de plus de complexes de nature et stabilité différentes. Les valeurs de ΔG° sont le critère fondamental de la spontanéité (voir le tableau 9); leurs valeurs négatives indiquent que la sorption se produit spontanément à chaque température et confirment la faisabilité thermodynamiquement du procédé de sorption [31].

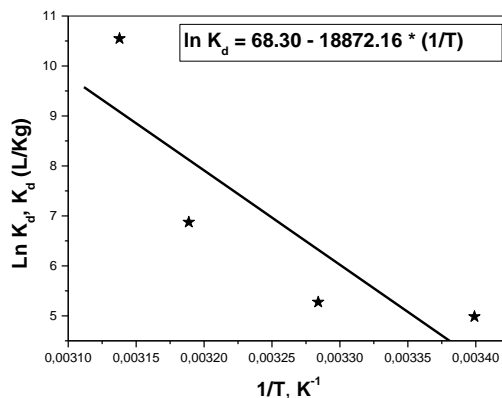


Figure 46: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'extraction de La^{3+} par la Lewatit TP 260, $[\text{La(III)}]_i = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $m = 0,1000$ g, $V = 5$ mL, $\text{pHi} \approx 5,19$, $\varnothing = 250$ tpm

Tableau 9: Paramètres thermodynamiques pour l'extraction des ions La^{3+} par la Lewatit TP 260

T (°K)	K_d (L/Kg)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
294,2	146,029	-12,19	+156,90	+567,85
304,5	195,153	-13,35		
313,6	967,562	-17,92		
318,7	38135,028	-27,95		

II.2.6- Etude de l'éluion des ions La(III) retenus par la résine Lewatit TP 207

L'étude de la désorption des ions de La^{3+} retenus par la résine Lewatit TP 260 a été réalisée en utilisant les éluants suivants : HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , NaCl, NH_4Cl et Na_2CO_3 à 0,1 M. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 47. Un rendement de désorption de 89,59 % est obtenu avec l'acide sulfurique, tandis que 0 % avec le chlorure de sodium.

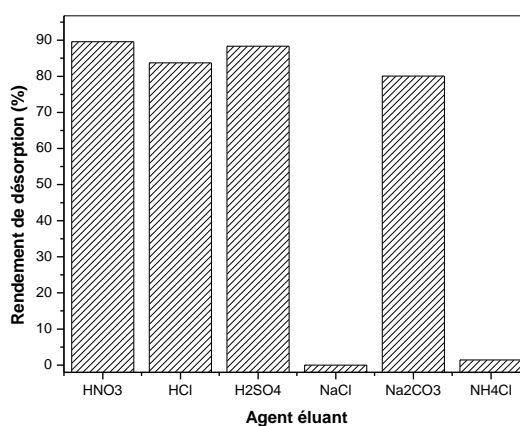


Figure 47: Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion des ions La(III) retenus par la résine Lewatit TP 260, $V_{\text{Eluant}} = 5,0$ mL, $m_{\text{résine saturée en La(III)}} = 0,100$ g, $\varnothing = 250$ tpm

Afin d'étudier l'effet de la concentration en H_2SO_4 sur la désorption de La(III), des expériences de désorption ont été aussi réalisées en utilisant différentes concentrations de H_2SO_4 à 25 ± 2 °C et sous agitation pendant 60 min.

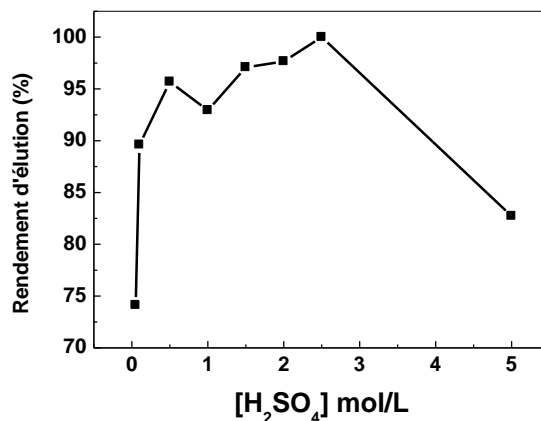


Figure 48: Effet de la concentration de l'éluant sur le rendement de la désorption du La(III) retenu par la résine Lewatit TP 260, $V_{\text{acide sulfurique}} = 5$ ml, $m_{\text{résine chargée}} = 0,100$ g, $t = 60$ min, $\varnothing = 250$ tpm

La figure 48 montre qu'une solution de H_2SO_4 2,5 M est suffisante pour l'éluion de 100 % de La(III) retenu sur la résine Lewatit TP 260. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de désorption est de l'ordre de 2 min ce qui montre que le processus de désorption est très rapide (Figure 49).

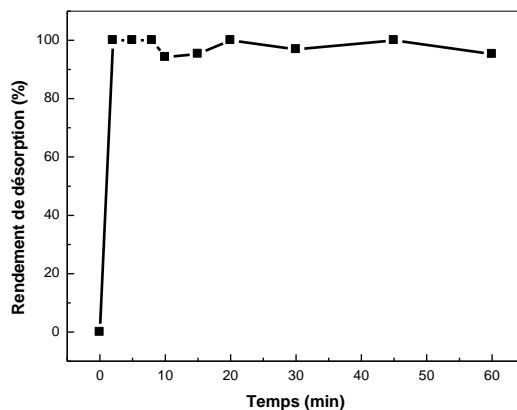


Figure 49: Effet du temps de contact sur le rendement de la désorption du La(III) retenu par la résine Lewatit TP 260, $V_{\text{acide sulfurique}} = 5,0$ mL, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5$ M, $m = 0,100$ g, $\varnothing = 250$ tpm

III. Extraction du Pb(II) par la résine Lewatit TP 207

III.1 Introduction

L'extraction en phase solide (solid-phase extraction, ou SPE) est un procédé d'extraction au cours duquel des composés en solution dans une phase liquide sont séparés des autres éléments du mélange par sorption sélective sur une phase solide en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Après la saturation de la phase solide, une étape supplémentaire est requise : l'élution de l'analyte, qui doit être désorbé de la phase solide par un solvant approprié et à une concentration bien définie.

Pour la sorption du cation Pb(II) d'un milieu nitrate, on a choisit la résine Lewatit TP 207, qui est résine échangeuse de cations faiblement acide macroporeuse, avec des groupes actifs imminodiacétiques chélatant et à squelette polystyrène réticulé. Pour optimiser le procédé d'extraction, on a étudié l'effet de plusieurs facteurs physico-chimiques tels que : le pH de la phase aqueuse, le temps d'agitation par vibration sur un banc vibrant, la concentration initiale en Pb(II) dans la phase aqueuse, la force ionique dans la phase aqueuse, la température, et l'élution de Pb(II) par différents sels et acides à des concentrations différentes.

III.2 Courbe d'étalonnage de Pb²⁺ par le PAR

Pour mesurer la variation de la concentration de Pb²⁺ en phase aqueuse, avant et après extraction, on a adopté la spectrophotométrie UV/Visible, en utilisant le complexant PAR, comme moyen de dosage de plomb en phase aqueuse. En solution aqueuse, le 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) réagit avec le Pb²⁺ rapidement pour former un complexe de couleur orange, qui absorbe dans le domaine visible. L'absorbance maximale est enregistrée à $\lambda_{\max} = 654$ nm. Le dosage par spectrophotométrie UV-visible nécessite le traçage d'une courbe d'étalonnage. La mesure des absorbances de solutions de Pb²⁺- PAR à des concentrations préparées avec précision (entre 10⁻⁵ M et 10⁻³ M) a été réalisée suite à la préparation des mélanges de :

- 50 μ L de la solution de Pb²⁺ à analyser,
- 100 μ L de la solution de PAR 1,0 10⁻³ M,
- 3 mL d'une solution tampon de pH = 10,

Comme référence, on a pris une solution de 100 μ L de solution PAR avec 3 mL de solution tampon et 50 μ L d'eau distillée, et l'absorbance a été mesurée à $\lambda_{\max} = 654$ nm.

La réaction de formation du complexe de Pb(II) avec le PAR est donnée ci-dessous :



Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 50.

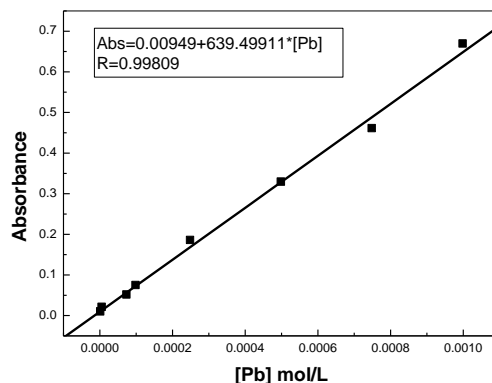


Figure 50 : Evolution de l'absorbance d'une solution de Pb-PAR en fonction de sa concentration

La courbe obtenue dans la figure 50, est une droite de coefficient de corrélation, $R = 0,998$ dans le domaine de concentrations choisies. On remarque que la loi de Beer-Lambert est respectée dans ce domaine de concentrations. De cette courbe, on a tiré la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance, et qui sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en Pb^{2+} soit directement soit après dilution.

III.3 Effet du pH de la phase aqueuse

La capacité de sorption d'un matériau extractant dépend de nombreux facteurs, essentiellement le pH. Ce facteur peut influencer le comportement de l'extractant (équilibre acido-basique) et peut aussi agir sur le métal à extraire (espèces prédominantes en fonction du pH de la phase aqueuse). Dans ce contexte, on a étudié l'effet du pH sur la sorption du plomb(II) par la résine Lewatit TP 207.

L'étude de ce paramètre a été réalisée en utilisant plusieurs solutions aqueuses de nitrate de plomb à différents pH initiaux, ajustés par l'ajout de solution d'acide nitrique ou de base NaOH, allant de 1,1 jusqu'à 5,6 et en gardant tous les autres paramètres constants. L'étude expérimentale a donné des résultats qui sont présentés sur les figures 51 et 52 suivantes :

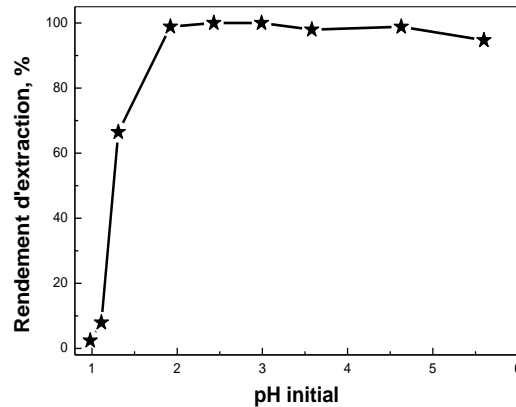


Figure 51 : Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de Pb(II) par la Lewatit TP 207, $C_0 = 5.10^{-4}$ mol/L, $m \approx 0.0600$ g, $t_{\text{agitation}} = 60$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

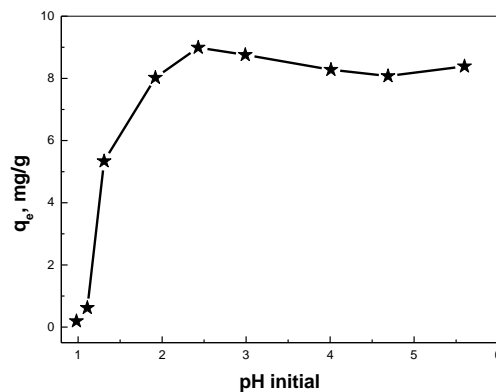


Figure 52 : Effet du pH de la phase aqueuse sur la capacité de sorption du Pb(II) par la Lewatit TP 207, $C_0 = 5.10^{-4}$ mol/L, $m \approx 0.0600$ g, $t_{\text{agitation}} = 60$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

La figure 51 montre que le rendement de l'extraction de Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 207 augmente rapidement dans l'intervalle de pH : 1,1 – 2,4, puis se stabilise et devient presque constant à un pH compris entre 2,4 et 5,6 avec un rendement maximum d'extraction égal à 99%. Pour la capacité de sorption du plomb, on remarque que cette dernière augmente rapidement dans l'intervalle de pH : 1,1 – 2,4, pour atteindre un maximum 8,99 mg/g à pH = 2.4. Au-delà de cette valeur, on remarque une légère diminution dans la quantité du métal fixée (de 8,99 à 8,27 mg/g).

Ces constatations peuvent être attribuées soit au comportement de la résine vis-à-vis du changement du pH en phase aqueuse ou à la spéciation du cation Pb(II) (apparition de nouvelles espèces de Pb(II)) en phase aqueuse lorsque le pH change.

a- Comportement de l'extractant : A des pH faibles ($\text{pH} < 2,4$), une grande concentration, en phase aqueuse, des ions H^+ provoque:

- La protonation des atomes solvatants de la résine Lewatit TP 207, tels que l'azote des groupements amine tertiaire et les oxygènes de la fonction acétate ce qui bloque toute possibilité de former des liaisons datives (coordination) avec l'ion Pb(II) en solution,
- La protonation des hétéro-atomes de la résine lui confère une charge positive la rendant ainsi inaccessible pour le Pb^{2+} par répulsion électrostatique,
- La présence d'une compétition de sorption entre les cations de Pb^{2+} et les cations H^+ plus mobiles et plus abondants dans les milieux plus acides,
- L'apparition de charges positives sur la matrice inerte de la résine qui résulte de l'adsorption des cations H^+ sur sa surface solide, ce qui empêche l'approche des cations Pb^{2+} par répulsion électrostatique.

b- Comportement du cation Pb(II) : La spéciation du cation Pb(II) , en phase aqueuse, dépend de sa concentration, du contre ion présent en solution et de l'acidité du milieu. Le diagramme de la prédominance des espèces de cation Pb(II) a été tracé à l'aide du logiciel MEDUSA (**M**ake **E**quilibrium **D**iagrams **U**sing **S**ophisticated **A**lgorithms), qui est une interface Windows aux programmes INPUT-SEDPREDOM de MS-DOS et qui exécute les calculs requis pour créer des diagrammes d'équilibre chimique. La base de données utilisée par le logiciel MEDUSA (HYDRA) a été développée en Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Suède (www.kemi.kth.se). La force ionique de la solution est calculée, en confondant l'activité à la concentration, par la relation 13 :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i Z_i^2) \quad (13)$$

Pour une concentration en $\text{Pb(NO}_3)_2$ égale à $5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, on a :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \{ ([\text{Pb(II)}] \times 2^2) + ([\text{NO}_3^-] \times 1^1) \} \quad (14)$$

avec $[\text{NO}_3^-] = 2 \cdot [\text{Pb}^{2+}] = 10.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, on trouve : $I = 1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Ainsi on observe sur le diagramme de prédominance (figure 53) qu'à $\text{pH} \leq 5,6$, une seule espèce est présente et c'est le Pb^{2+} libre, et qu'à $\text{pH} > 5.6$ commence la formation des cristaux de Pb(OH)_2 qui précipite (faible solubilité).

Dans nos conditions de travail ($1,1 \leq \text{pH} \leq 5,6$), le nitrate de plomb en solution est entièrement sous forme de Pb^{2+} libre. Donc, le comportement du cation métallique n'influe pas

sur le rendement d'extraction et c'est surtout les contraintes imposées à l'extractant qui sont responsables de la variation du rendement d'extraction en fonction du pH initial.

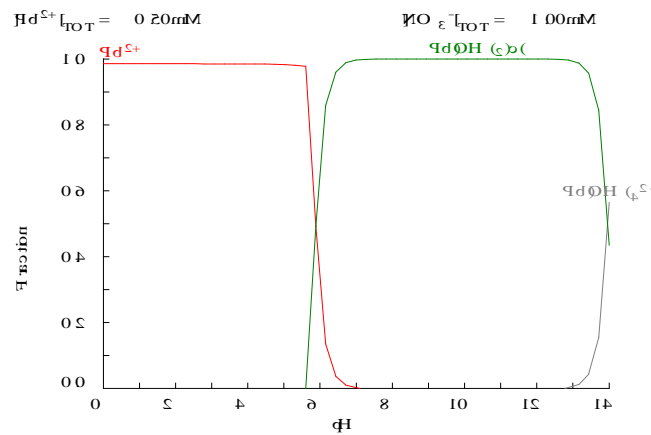


Figure 53 : Diagramme de prédominance des espèces du cation Pb(II), en solution aqueuse et à une concentration $C_{totale} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, en fonction du pH du milieu et à $I = 0.0014$ mol/L

III.4 Effet du temps de contact

La sorption (extraction liquide-solide) est un procédé de transfert d'un soluté (matière) d'une phase liquide vers une phase solide. Le temps de contact intime entre les deux phases est un facteur limitant. La recherche du temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint, est nécessaire. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre a été réalisée en faisant varier le temps d'agitation de 30 secondes à 60 minutes. L'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption est représentée dans les figures 54 et 55 suivantes :

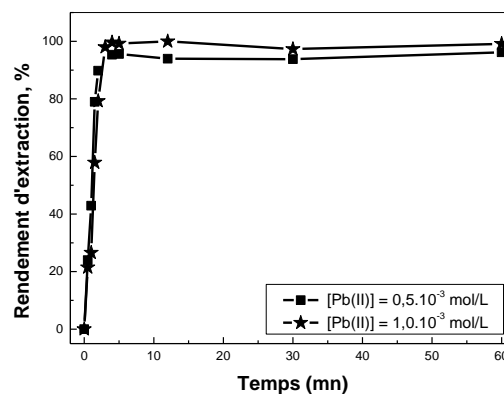


Figure 54 : Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de Pb(II) par la Lewatit TP 207, $m \approx 0.0600$ g, $pH_i = 4.82$, $\varnothing = 250$ tpm.

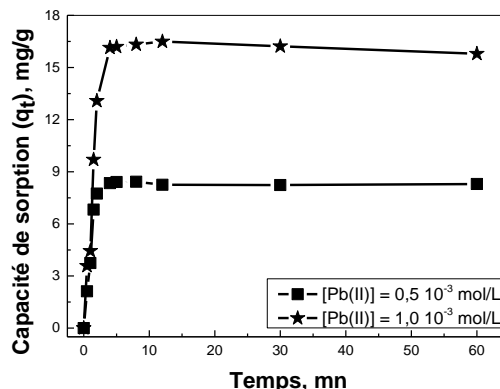


Figure 55 : Effet du temps de contact sur la capacité de sorption du Pb(II) par la Lewatit TP 207, $m \approx 0.0600$ g, $\text{pH}_i = 4.82$, $\varnothing = 250$ tpm

D'après les deux figures 54 et 55, on remarque que la cinétique d'extraction est très rapide, le temps d'équilibre est atteint au bout de 4 minutes seulement alors que le temps de demi-extraction ($t_{1/2}$) ne dépasse pas 1 minute. Sous les conditions opératoires adoptées pour cette étude, on voit que le rendement de rétention des ions Pb^{2+} est très élevé et que les capacités de sorption à l'équilibre sont : 8.5 et 16.4 mg/g pour $[\text{Pb}^{2+}]_0 = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, respectivement.

Les deux courbes de chaque figure peuvent être divisées en trois étapes:

- ❖ Durant la première étape [$t = 0$ à 2 mn], La vitesse de sorption est très rapide : le rendement de l'extraction passe de 0 à 89,8 % et la capacité de sorption passe de 0 à 7,74 mg/g, pour une concentration initiale en plomb égale à $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, en seulement 2 mn d'agitation. Ce comportement peut être expliqué par :

- La disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la résine pour la rétention de Pb^{2+} libre dans la solution,

- La présence d'une phase aqueuse plus riche en plomb.

- ❖ Durant la deuxième étape [2 à 4 mn], la vitesse d'extraction diminue légèrement, le rendement d'extraction passe de 89.8 à 95,3 % et la capacité de sorption passe de 7,74 à 8,50 mg/g. Ce comportement peut être expliqué par :

- Avec l'avancement de l'extraction (augmentation du temps), les sites actifs sur la résine deviennent de plus en plus inaccessibles par saturation,

- La phase aqueuse est de plus en plus appauvrie en plomb.

- ❖ Durant la troisième étape ($t \geq 4$ mn), la vitesse d'extraction s'annule et l'équilibre est atteint. Ce comportement peut être expliqué par l'égalité entre le nombre de moles de plomb qui passent de la phase aqueuse vers la phase solide (extraction), avec celui qui fait le chemin inverse (relargage).

La comparaison de ce temps d'équilibre avec les temps d'équilibre obtenus dans l'extraction de Pb(II) par d'autres résines et cités dans la littérature, montre que la Lewatit TP 207 est plus efficace en considérant le rapport rendement d'extraction/temps d'équilibre (tableau 10).

Tableau 10 : Temps d'équilibre dans l'extraction du Pb(II) par quelques matériaux extractants, issus de la littérature

Matériaux extractants	Temps d'équilibre t_{eq} (mn)	Référence
Amberlite XAD-4 - base de Schiff	35	[32]
Lewatit TP 208	20	[33]
Purolite S-920	20	[33]
Purolite S-930	20	[33]
GLDA sur IRA402	10	[34]
GLDA sur IRA458	5	[34]
Lewatit TP 207	4	Ce travail

III.5 Effet de la concentration initiale en Pb(II)

L'influence de la concentration initiale en Pb(II) sur l'extraction par la Lewatit TP 207, a été étudiée en variant les concentrations en Pb(II) de $1,0 \cdot 10^{-4}$ à $8,3 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Les figures 56 et 57 suivantes représentent l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de rétention de Pb(II) par la Lewatit TP 207 en fonction de la concentration initiale en ion Pb^{2+} .

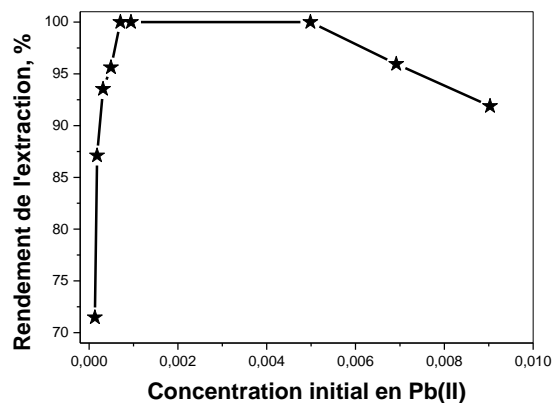


Figure 56 : Effet de la concentration initiale du Pb(II) sur le rendement de son sorption sur la Lewatit TP 207, $m \approx 0.0600$ g, $t_{agitation} = 15$ mn, $\varnothing = 250$ tpm.

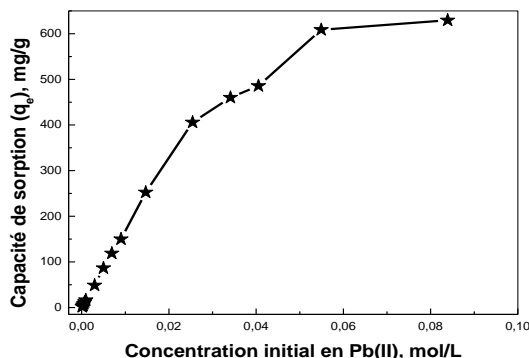


Figure 57 : Effet de la concentration initiale du Pb(II) sur la capacité de son sorption sur la Lewatit TP 207, $m \approx 0.0600$ g, $t_{\text{agitation}} = 15$ mn, $\emptyset = 250$ tpm.

La figure 56 montre que le rendement d'extraction croît avec l'augmentation de la concentration en Pb(II) et atteint une valeur maximale de 100 % pour une concentration en Pb(II) comprise entre $7,0415 \cdot 10^{-4}$ et $49,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Pour des concentrations plus élevées ($[\text{Pb(II)}] \geq 69,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L) le rendement diminue et chute à 91,9 % lorsque la concentration en plomb devient égale à $90,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Aussi sur la figure 57, on remarque que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en plomb et atteint un maximum égal à 629,38 mg/g à une concentration égale à 0,084 mol/L. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre d'ions de plomb en phase aqueuse ce qui pousse l'équilibre de l'extraction à se basculer vers la formation de plus de complexes de plomb dans la phase solide (principe de Le Chatelier). Cette capacité de rétention est très élevée comparée à celles trouvées dans la littérature pour plusieurs matériaux extractants (tableau 11) : ceci montre que cette résine a une grande affinité envers le plomb(II).

Tableau 11 : Capacités de rétention de quelques matériaux extractants issus de la littérature

Matériaux extractants	Capacité de rétention (q _e), mg/g	Référence
Amberlite XAD-4 – Base de Schiff	28,77	[32]
Lewatit TP 208	58,24	[33]
Purolite S-920	53,01	[33]
Purolite S-930	77,40	[33]
Lewatit TP 207	629,38	Ce travail

III.6 Effet de la force ionique

L'influence de la force ionique sur la sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 207 a été suivie en ajoutant séparément, dans la phase aqueuse, des quantités différentes de deux électrolytes : NaNO_3 et Na_2SO_4 , à des concentrations qui varient de 0,0 à 0,3 mol/L. Les figures 58 et 59 suivantes, montrent que la sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 207 est influencée par l'ajout de ces deux sels dans la phase aqueuse.

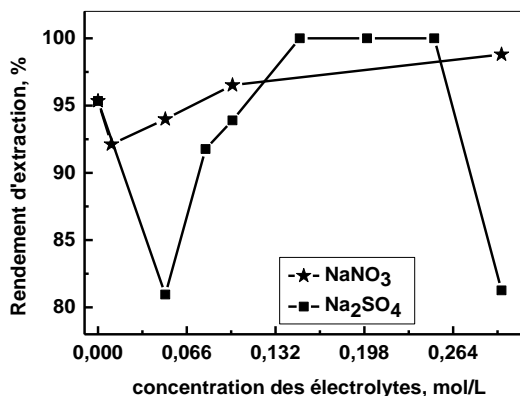


Figure 58 : Effet de l'ajout d'un sel sur le rendement de sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 207, $[Pb(II)]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ M, $V = 5$ mL, $m = 0.0600$ g, $t_{agitation} = 15$ mn, $\varnothing = 250$ tpm.

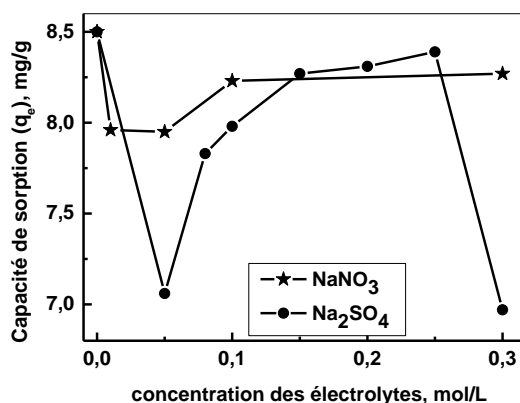


Figure 59 : Effet de l'ajout d'un sel sur la capacité de sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 207, $[Pb(II)]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ M, $V = 5$ mL, $m = 0.0600$ g, $t_{agitation} = 15$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

L'augmentation de la force ionique de la phase aqueuse peut influencer la sorption des ions Pb(II) car [21,35] :

- La présence des électrolytes influe sur le potentiel superficiel du support solide, qui provoque par la suite un changement des facteurs de rétention,
- La force ionique de la solution donne naissance à une compétition de sorption entre les cations des électrolytes et les ions Pb(II) sur l'extractant.

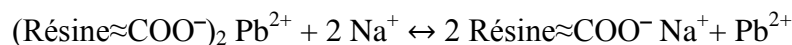
Les résultats présentés dans ces figures montrent que le rendement d'extraction ainsi que la capacité de rétention de Pb(II) sur la résine TP 207, varient comme suit :

a- En présence de NaNO₃ : Lorsque la concentration en NaNO₃ passe de 0.00 à 0,01 mol/L, le rendement et la capacité d'extraction diminuent légèrement de 95,4 à 92,1 %, et de 8,5 à 7,9 mg/g respectivement. A des concentrations allant de 0,01 à 0,3 mol/L, le rendement d'extraction augmente pour atteindre son maximum (98,8 %) et la capacité de sorption passe de 7,9 à 8,27 mg/g.

b- En présence de Na₂SO₄ : De même que dans le cas du nitrate de sodium, l'ajout du sulfate de sodium fait diminuer le rendement d'extraction de Pb(II) et la capacité de sa sorption. Ainsi, on remarque que lorsque la concentration en Na₂SO₄ passe de 0,00 à 0,05 mol/L, le rendement d'extraction et la capacité de sorption diminuent de 95,4 à 80,9 % et de 8,5 à 7,1 mg/g respectivement. A des concentrations en Na₂SO₄ comprises entre 0,08 et 0,25 mol/L, le rendement d'extraction et la capacité de sorption augmentent de 91,8 à 100 % et de 7,8 à 8,4 mg/g respectivement. A une concentration supérieure (0,3 mol/L) le rendement d'extraction et la capacité de sorption chutent à 81,3 % et à 7,0 mg/g

La diminution de la capacité de rétention de Pb(II) sur la Lewatit TP 207 peut être attribuée aux facteurs suivants :

❖ Vu que l'extraction de Pb(II) se fait, en plus de l'adsorption, par échange cationique du Na⁺ de la résine avec le Pb²⁺ de la phase aqueuse, l'ajout de Na⁺ supplémentaire en phase aqueuse déplacera l'équilibre d'extraction dans le sens inverse (Loi de Le Chatelier, libération de Pb²⁺ et rétention de Na⁺), selon l'équilibre suivant :



❖ L'enrichissement de la phase aqueuse par des cations Na⁺ pousse ces derniers à s'adsorber plus sur la résine solide, ce qui confère à la surface de la résine une charge positive. Ces charges positives sur la résine empêchent l'approche des cations Pb²⁺ par répulsion électrostatique.

❖ La présence de plus de cations Na⁺, dans la phase aqueuse avec les cations Pb²⁺, les pousse à entrer en compétition avec les cations Pb²⁺ pour se lier avec les sites actifs de la résine pour être extraits au lieu du Pb(II).

L'augmentation du rendement d'extraction et de la capacité de sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 207, en présence de ces deux sels à des concentrations modérées, peut être expliquée par une augmentation de la force ionique de la phase aqueuse ce qui pousse les cations Pb²⁺ à sortir de la phase aqueuse en s'adsorbant sur la résine. Aussi, la présence de plus d'électrolytes provoque une élution in-situ de la résine via les espèces indésirables et donc augmente le nombre de sites accessibles.

III.7 Effet de la température

III.7.1- Effet de la température sur l'évolution de l'extraction de Pb(II)

L'effet de la température sur l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 207 a été étudié aux températures 20, 30, 40 et 50 °C. Pour cette étude, l'agitation du mélange phase aqueuse-

résine a été assurée par une agitation magnétique dans un bain marie où la température a été contrôlée à ± 2 °C. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 60 et 61 suivantes :

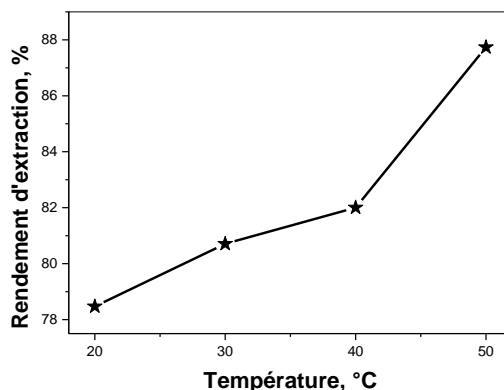


Figure 60 : Effet de la température sur le rendement de l'extraction de Pb(II) par la Lewatit TP 207, $[\text{Pb(II)}]_i = 5.10^{-4}$ mol/L, $m = 0,0600$ g, $V = 5$ mL, $\text{pHi} \approx 1,3$, $\text{Ø} = 250$ tpm

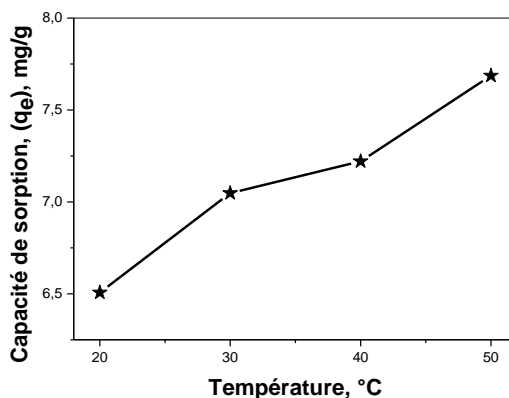


Figure 61 : Effet de la température sur la capacité de sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 207, $[\text{Pb(II)}]_i = 5.10^{-4}$ mol/L, $m = 0,0600$ g, $V = 5$ mL, $\text{pHi} \approx 1,3$, $\text{Ø} = 250$ tpm

Les figures 60 et 61 montrent l'évolution du rendement d'extraction (%) et de la capacité de sorption (q_e) des ions Pb^{+2} sur la résine Lewatit TP 207, en fonction de la température. On constate que le rendement d'extraction ainsi que la capacité de sorption augmentent de 78,4 % à 87,7 % et de 6,51 mg/g à 7,68 mg/g, respectivement, lorsque la température passe de 20 à 50 °C. Ce résultat montre que :

- Le processus de sorption des ions Pb^{+2} sur la résine Lewatit TP 207 est endothermique,
- L'augmentation de la température provoque la dilatation et l'expansion des billes de la résine qui rendront plus libres et plus accessibles les sites chélatants,
- L'augmentation de la température provoque aussi l'augmentation de la porosité de la résine qui augmentera la surface de la résine pour adsorber plus de Pb(II) [34,21],

- L'augmentation de la diffusion (externe et interne) des ions Pb^{+2} qui deviennent plus mobiles à des températures plus élevées.

III.7.2- Calcul des paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques (enthalpie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et entropie (ΔS°)) est réalisée par la méthode graphique. Les valeurs de ΔH° et ΔS° (tableau 12) sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln K_d$ (logarithme népérien) en fonction de $1/T$ représenté sur la figure 62 suivante, et présentées dans le tableau 12.

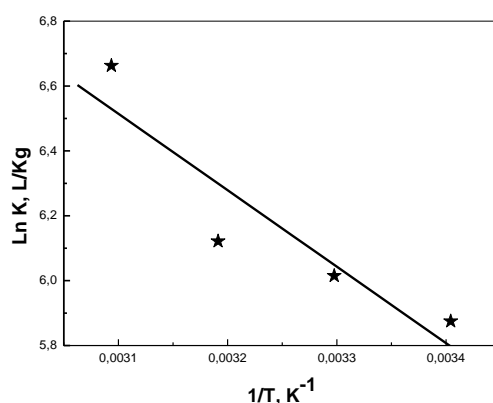


Figure 62: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'extraction de $Pb(II)$ par la Lewatit TP 207, $[Pb(II)]_i = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $m = 0,0600$ g, $V = 5$ mL, $pHi \approx 1,3$, $\emptyset = 250$ tpm

Tableau 12: Paramètres thermodynamiques de sorption de $Pb(II)$ par la Lewatit TP 207

Température (°K)	ΔG° (kJ/mol)				ΔH° , kJ/mol	ΔS° , J/mol.K	R
	293	303	314	323			
Valeurs	-14,07	-15,22	-16,48	-17,52	+19,61	+114,98	0.917

Les résultats mentionnés dans le tableau 12 suivant indiquent :

- Une valeur positive de ΔH° , montrant ainsi que la nature endothermique du processus de sorption des ions Pb^{+2} sur la Lewatit TP 207,
- La valeur positive de ΔS° , indique que le désordre dans le milieu augmente au cours de la sorption. Ceci peut être attribué à l'apparition, dans le milieu, d'espèces moins stables,
- La valeur négative de l'enthalpie libre (ΔG°) montre que le processus de sorption est spontané même à température ambiante. En plus, la diminution de ΔG° de -14,07 kJ/mol à 20 °C à -17,52 kJ/mol à 50 °C montre que la sorption est beaucoup plus favorisée à température élevée.

III.8 Modélisation de la cinétique de la sorption des ions Pb(II)

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de sorption des ions Pb^{+2} par la résine Lewatit TP 207, les trois modèles cinétiques suivants : modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre et le modèle de Morris–Weber ont été testés et dont les résultats sont présentés respectivement sur les figures 63, 64 et 65 et le tableau 13.

Tableau 13: Constantes des modèles cinétiques appliqués de sorption du Pb(II) par la Lewatit TP207

$[\text{Pb}^{2+}]$ (M)	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Modèle de Morris-Weber
$5 \cdot 10^{-4}$	R = 0,926 $q_e, \text{ calc} = 3,36 \text{ mg/g}$ $k_1 = 0,049$	R = 0,999 $q_e, \text{ calc} = 8,47 \text{ mg/g}$ $k_2 = 0,146$	R = 0,904 $k_3 = 5,0314$
10^{-3}	R = 0,882 $q_e, \text{ calc} = 6,78 \text{ mg/g}$ $k_1 = 0,038$	R = 0,999 $q_e, \text{ calc} = 16,39 \text{ mg/g}$ $k_2 = 0,053$	R = 0,957 $k_3 = 10,83$

❖ Modèle du pseudo-premier ordre

Comme le montre le tableau 13, le coefficient de corrélation (R) pour le pseudo-premier ordre est de 0.926 et 0.882 pour les concentrations $5 \cdot 10^{-4}$ M et 10^{-3} mol/L respectivement. Les capacités de sorption calculées ne correspondent pas aux données expérimentales trouvées. Tous ces résultats nous ramènent à dire que la cinétique de sorption des ions Pb^{+2} n'est pas régie par le modèle de Lagergren.

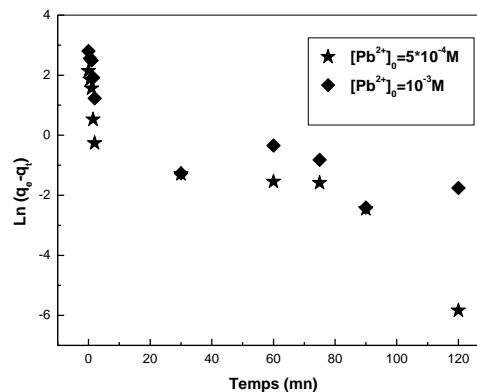


Figure 63: Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 207, $m = 0,0600 \text{ g}$, $V_{\text{sol}} = 5 \text{ ml}$, $\varnothing = 250 \text{ } \mu\text{m}$.

❖ Modèle du pseudo-second ordre

L'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre aux résultats expérimentaux (la figure 64), fait apparaître clairement que les données expérimentales sont bien décrites par ce modèle, avec un facteur de corrélation obtenu élevé ($R > 0,999$). Les valeurs théoriques de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e), aux deux concentrations testées : 8.5 et 16.4 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, sont

très similaires aux valeurs de q_e (calc) = 8,47 mg.g⁻¹ et q_e (calc) = 16,39 mg.g⁻¹ trouvées expérimentalement respectivement pour les deux concentrations $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} mol/L (voir le tableau 13). Donc la cinétique d'adsorption des ions Pb²⁺ par La Lewatit TP 207 peut être bien représentée par une cinétique du pseudo-second-ordre.

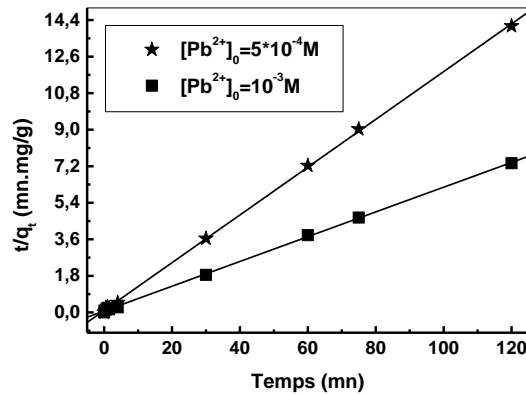


Figure 64: Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 207, $m = 0,0600$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ ml, $\emptyset = 250$ μm

❖ Modèle de Morris–Weber

Comme le montre la figure 65, on constate que les deux courbes ne passent pas par l'origine, en plus les données expérimentales ne répondent pas à la forme linéaire de la diffusion intra-particulaire. Donc, on peut dire que la diffusion intra-particule n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 207. En outre, on constate que chacune des deux courbes présente deux paliers. Le premier palier (1^{ère} étape) est attribué à une diffusion des ions Pb(II) au sein des macro-pores de la résine, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion des ions dans les micropores de la résine [36].

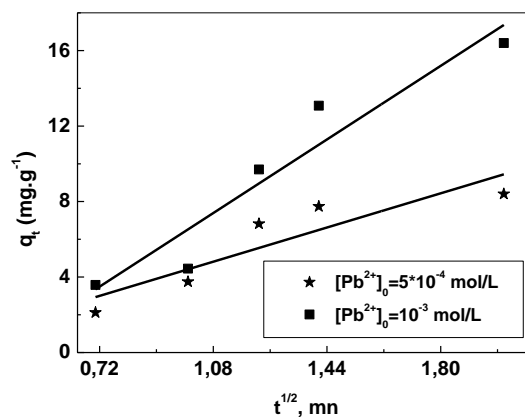


Figure 65 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à la cinétique de sorption des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 207, $m = 0,0600$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ ml, $\emptyset = 250$ μm

III.9 Etude diffusionnelle de l'extraction des ions Pb(II)

Afin de décrire la diffusion des ions Pb(II) de la phase aqueuse vers la phase solide, on a examiné les trois modèles suivants :

✓ **Cas d'une diffusion externe** : Si la diffusion externe (à travers le film liquide) est l'étape limitante dans le processus de sorption, les données cinétiques doivent être en accord avec l'évolution de $-\ln(1-F) = f(t)$ (voir chap. I).

La figure 66 résulte de l'application du modèle de diffusion externe aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique de l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 207. Les valeurs des coefficients de corrélation obtenues sont résumées dans le tableau 14.

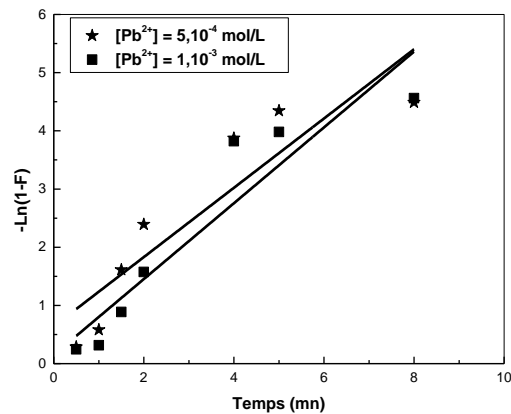


Figure 66: Modèle de diffusion externe appliqué à la cinétique de sorption des ions Pb(II) sur la résine Lewatit TP 207, $m = 0,0600 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\text{pH} = 4.82$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

✓ **Cas d'une diffusion intra-particulaire** : Si le processus de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particule, les données cinétiques doivent être en accord avec l'évolution de la fonction $-\ln(1-F^2) = f(t)$ (voir chap. I).

L'application du modèle de diffusion intra-particulaire aux résultats expérimentaux a donné les résultats représentés dans la figure 67 et le tableau 14.

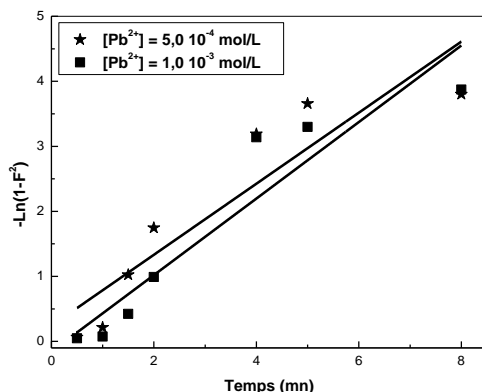


Figure 67: Modèle de diffusion intra-particulaire appliqué à la cinétique de sorption du Pb(II) sur la résine Lewatit TP 207, $m = 0.0600$ g, $V = 5$ ml, $\text{pH} = 4.82$, $\varnothing = 250$ μm

✓ **Cas d'une diffusion par réaction chimique :** Si la réaction chimique avec les groupements fonctionnels de la résine Lewatit TP 207 contrôlent le processus de diffusion, la fonction $3 - 3(1 - F)^{2/3} = f(t)$ (voir chap. I) est vérifié.

L'application de cette formule aux résultats expérimentaux a donné les résultats représentés dans la figure 68 et le tableau 14.

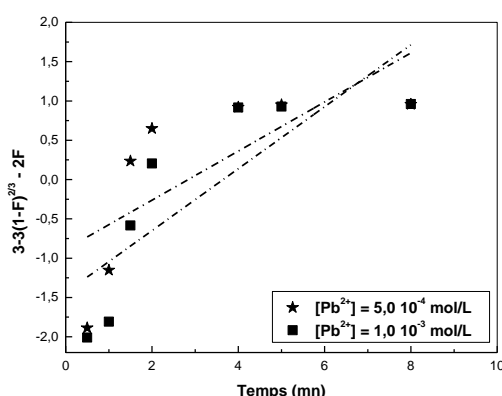


Figure 68: Modèle de diffusion par réaction chimique appliqué à la cinétique de sorption des ions Pb(II) sur la Lewatit TP 207, $m = 0,0600$ g, $V = 5$ ml, $\text{pH} = 4.82$, $\varnothing = 250$ μm

Tableau 14: Paramètres des modèles diffusionnels appliqué à l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 207

[Pb ²⁺], mol/L	$-\ln(1-F) = K_1 t$		$-\ln(1-F^2) = K_2 t$		$3-3(1-F)^{2/3}-2F = K_3 t$	
	$K_1, (\text{min}^{-1})$	R	$K_2, (\text{min}^{-1})$	R	$K_3, (\text{min}^{-1})$	R
$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,595	0,908	0,546	0,918	0,312	0,728
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,651	0,939	0,588	0,944	0,394	0,819

D'après le tableau 14, et en comparant les valeurs du coefficient de corrélation des trois modèles utilisés, on remarque que la diffusion interne est le modèle de diffusion le plus proche

des résultats expérimentaux obtenus. Ceci montre que le transfert de la masse à travers les pores constitue un facteur limitant.

III.10 Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions Pb(II)

A fin d'élucider le mode de sorption des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 207, on a appliqué trois modèles d'adsorption: Langmuir, Freundlich e et celui d'Elovich. Les figures 69, 70 et 71 montrent l'application de ces trois modèles à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en plomb sur la capacité de sorption.

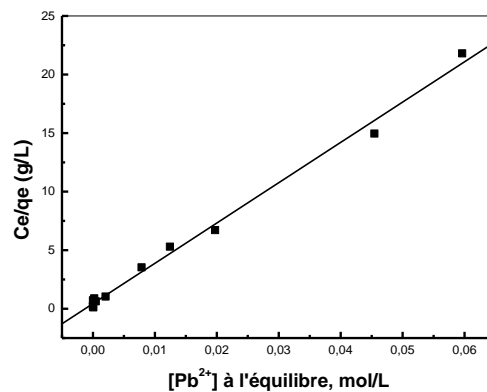


Figure 69: Modèle de Langmuir appliqué à l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 207, V = 5 ml, m = 0,060 g, pH_i = 4.82, Ø = 250 tpm

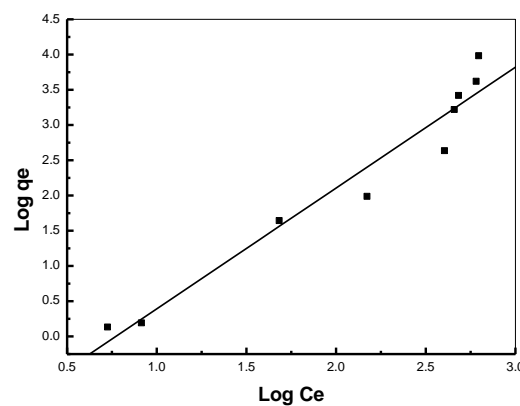


Figure 70: Modèle de Freundlich appliqué à l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 207, V = 5 ml, m = 0,060 g, pH_i = 4.82, Ø = 250 tpm.

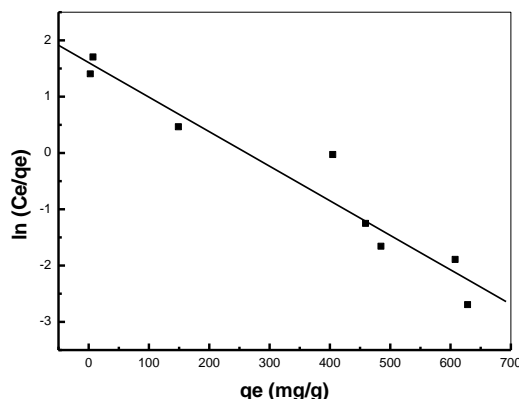


Figure 71: Modèle de Elovich appliqué à l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 207, V = 5 ml, m = 0,060 g, pH_i = 4.82, Ø = 250 tpm

D'après le tableau 15, on remarque que le modèle de Langmuir décrit mieux la sorption du Pb(II) sur la Lewatit TP 207 avec un coefficient de régression R = 0,996. Ces résultats indiquent la formation d'une monocouche homogène des ions de Pb(II) sur la surface de la résine Lewatit TP 207. La capacité de sorption maximale calculée est de 602,01 mg/g, qui est d'ailleurs comparable à celle trouvée expérimentalement 629,38mg/g.

Tableau 15: Paramètres des modèles appliqués à l'isotherme d'extraction des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 207

	q _{max.} (mg/g)	K _L (L/mg)	K _F	K _E (l/mg)	n	R
Modèle de Langmuir	601.576	3,80.10 ⁻³	-	-	-	0,996
Modèle de Freundlich	-	-	0.047	-	1,714	0,975
Modèle d'Elovich	163,13	-	-	0,030	-	0,967

III.11 Etude de l'élution de Pb(II) par différents sels et acides

III.11.1- Effet de la nature de l'éluant

La plupart des métaux dont la sorption dépend du pH, peuvent être élués à l'aide d'acides dilués (chlorhydrique, sulfurique, nitrique) ou par des solutions salines diluées ou concentrées. Après avoir saturé la résine en Pb(II), une étude de la possibilité de la régénérer a été effectuée. Pour l'élution de Pb(II), on a choisi les acides HCl, HNO₃ et H₂SO₄ et les sels NaCl, NH₄Cl, Na₂SO₄ à des concentrations égales à 0,5 M et suivant le même mode opératoire. Un volume de 5 ml d'une solution d'éluant a été ajouté à 0,06 g de résine saturée en Pb(II). Le mélange a été agité pendant une heure. Après ce temps, on a séparé les deux phases et on a dosé le métal présent dans la phase aqueuse. Le rendement de l'élution est calculé en utilisant la relation 15 suivante :

$$\text{Rdt} = \frac{\text{Concentration de Pb(II) en phase aqueuse après élution}}{\text{Concentration de la solution de Pb(II) initialement traitée}} \times 100\% \quad (15)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 72. On remarque qu'à une concentration en éluant égale à 0,5 mol/L, seul l'acide nitrique présente une efficacité moyenne dans la récupération des ions Pb(II) dans la phase aqueuse à partir de la résine avec un rendement d'extraction égale à 52 %. Les deux solutions salines de NaCl et de NH₄Cl, à la concentration 0,5 mol/L, n'ont aucun effet sur l'élution des ions Pb(II). Ces résultats montrent la grande affinité et l'importante force de liaison entre le plomb(II) et la résine Lewatit TP 207.

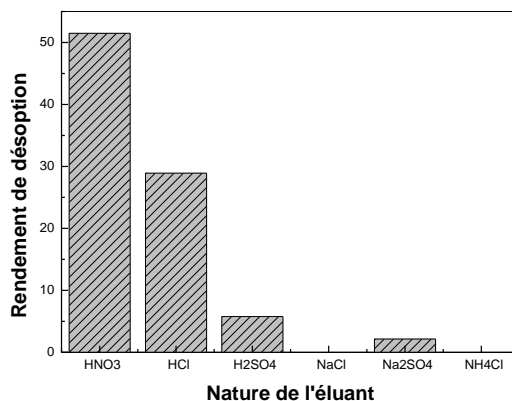


Figure 72: Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de désorption des ions Pb²⁺ à partir de la Lewatit TP 207 chargée en métal, V_{éluant} = 5,0 mL, m_{chargée en plomb} = 0,06 g, Ø = 250 tpm

III.11.2- Effet de la concentration de l'éluant

Après avoir montré que l'élution est meilleure avec l'acide nitrique, une étude de l'effet de la concentration de cet acide sur l'élution de plomb(II) s'impose. Toujours, en suivant le même mode opératoire que précédemment, mais cette fois ci avec des concentrations de solutions de HNO₃ qui varient de 0,1 mol/L jusqu'à 7,0 mol/LM. Les résultats de cette étude sont résumés dans la figure 73 suivante :

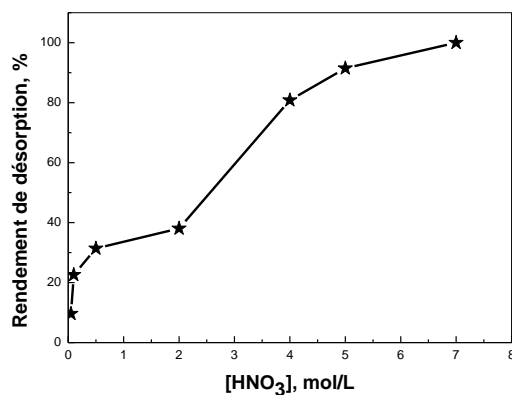


Figure 73: Effet de la concentration de l'éluant sur l'élution de Pb(II) à partir de la Lewatit TP 207 chargée en métal, V_{acide nitrique} = 5,0 mL, m_{chargée en plomb} = 0,06 g, Ø = 250 tpm

De cette figure, on constate que dans nos conditions de travail, pour avoir la récupération de la totalité des ions Pb(II) sorbés sur la résine Lewatit TP 207, la concentration de l'acide nitrique doit être élevée (7,0 mol/L). Il faut noter aussi que même dans ces conditions sévères de concentration d'acide, la résine garde sa résistance mécanique et ne change pas d'aspect (pas de dégradation physique ou chimique), ce qui fait de cette résine un bon extractant régénérable.

IV. Extraction du Pb(II) par la résine Lewatit TP 260

IV.1 Effet du pH de la phase aqueuse

L'étude de l'effet du pH initial sur la rétention des cations Pb(II) par la résine Lewatit TP 260 a été réalisée en variant sa valeur entre 0,8 et 5,6. La figure 74 montre l'évolution du rendement d'extraction de Pb(II) en fonction du pH initial en phase aqueuse. Ces résultats expérimentaux montrent que le rendement de rétention de Pb(II) diminue avec la diminution du pH. Ce constat peut être attribué à :

- une compétition entre les cations de Pb(II) et les protons du milieu acide, pour la fixation sur les atomes d'oxygènes et d'azotes de la Lewatit TP 260,. La protonation de ces hétéroatomes les rendra peu accessibles aux ions métalliques.
- l'adsorption de plus de H⁺ sur la surface de la résine ce qui induit une force de répulsion vis-à-vis des espèces cationiques du métal.

Le rendement de rétention des Pb(II) atteint son maximum dans l'intervalle de pH : 3,5 – 5,0. Cela peut être expliqué par la faible acidité de la fonction phosphonique de la résine qui, dans ce domaine de pH, se dissocie et libère ses protons H⁺ pour fixer les cations Pb²⁺. A des pH supérieurs à 5,0, on remarque une diminution de l'extraction de Pb(II) par la formation d'hydroxydes de plomb(II) de charges négatives et plus stables dans la phase aqueuse.

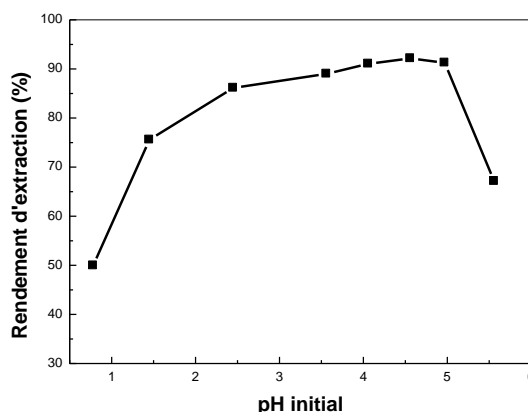


Figure 74: Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de Pb(II) par la Lewatit TP 260, $[Pb(II)]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $V_{sol} = 5$ mL, $m = 0,060$ g, $t_{agitation} = 60$ min, $\emptyset = 250$ tpm

IV.2 Effet du temps d'agitation

L'influence du temps d'agitation sur le rendement de l'extraction et sur la capacité de sorption de Pb(II) a été étudiée avec deux solutions de Pb(II), respectivement $0,5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-3} mol/L et à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 75 et 76. De ces deux dernières figures, on remarque que l'efficacité d'extraction de Pb(II) sur la

résine Lewatit TP 260 augmente rapidement avec le temps pour se stabiliser après environ 10 min d'agitation. Le temps de demi-extraction ($t_{1/2}$) est atteint au bout de 90 secondes. Les capacités de sorption de Pb(II) à l'équilibre pour les solutions de Pb(II) à $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et à 10^{-3} mol/L sont respectivement 8,81 et 17,90 mg/g.

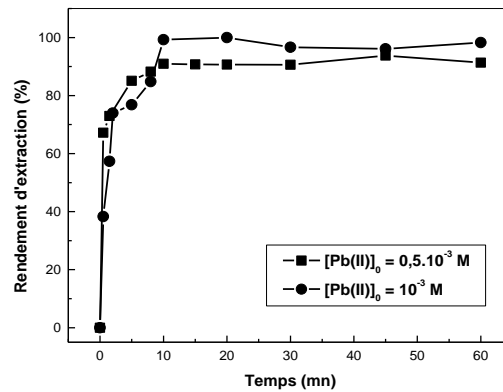


Figure 75: Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de Pb(II) par la Lewatit TP 260, $m = 0,0600$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $pH_{initial} \approx 5,0$, $\emptyset = 250$ tpm

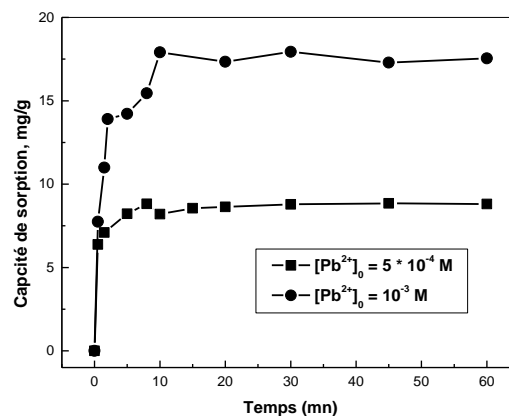


Figure 76: Effet du temps de contact sur la capacité d'extraction de Pb(II) par la Lewatit TP 260, $m = 0,0600$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $pH_{initial} \approx 5,0$, $\emptyset = 250$ tpm

Le tableau 16 montre une comparaison des temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction de l'ion Pb^{2+} par différents matériaux solides, issus de la littérature.

Tableau 16 : Temps d'équilibre pour l'extraction du Pb(II) par quelques matériaux extractants issus de la littérature

Matériaux extractants	Temps d'équilibre (t_{eq}), (mn)	Références
Particules de tourbe-résine modifiées	1440	[37]
WCBP	300	[38]
SBA-15 silicas	90	[39]
Beidellite	60	[40]
Termite monticule	45	[41]
Sol alluvial	45	[42]
Lewatit TP 260	10	Ce travail

IV.3 Effet de la concentration initiale en Pb(II)

La détermination de la capacité maximale de sorption de Pb(II) par la résine Lewatit TP 260 a été effectuée par la variation de la concentration initiale en plomb(II) sur une masse constante de Lewatit TP 260. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 77 et 78 qui montrent que la rétention de Pb(II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Pb(II) dans l'intervalle de 10^{-4} à $8 \cdot 10^{-2}$ mol/L. La capacité maximale de rétention déterminée expérimentalement est $q_{\max} = 660,08$ mg/g.

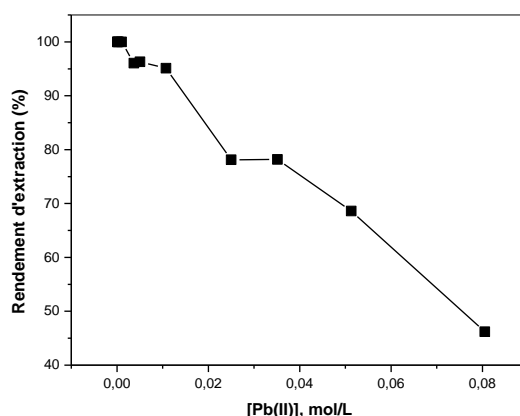


Figure 77 : Effet de la concentration initiale du Pb(II) sur le rendement de sa sorption par la résine Lewatit TP 260, $m = 0.0600$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ mL, $t_{\text{agitation}} = 15$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

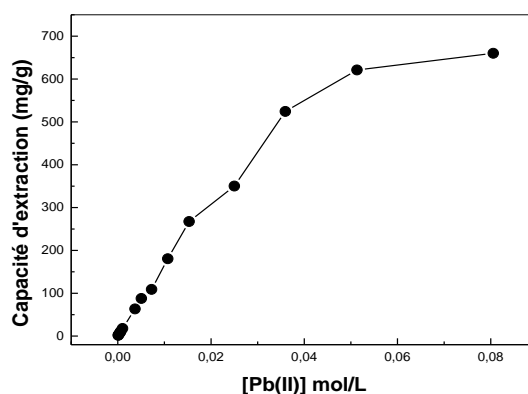


Figure 78 : Effet de la concentration initiale du Pb(II) sur la capacité de sa sorption par la résine Lewatit TP260, $m = 0.0600$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ mL, $t_{\text{agitation}} = 15$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

Comme le montre le tableau 17, la capacité de sorption de la Lewatit TP 260 envers les ions Pb(II) est très élevée en comparaison avec celles d'autres matériaux solides issues de la littérature.

Tableau 17 : Capacités de sorption de quelques matériaux extractants solides envers le Pb(II) citées dans la littérature

Matériaux extractants	Capacités de rétention (q_e), mg/g	Références
WCBP	9,95	[38]
Termite monticule	14,08	[41]
Aérogel de carbone	34,72	[43]
Particule de résine-tourbe modifiée	47,39	[37]
Alumine activée	83,33	[44]
Beidellite	86,9	[40]
Tourmaline	154	[45]
Lewatit TP 260	660,08	Ce travail

IV.4 Effet de la force ionique

L'extraction d'un ion métallique à partir d'une solution réelle est souvent influencée par la présence d'éléments interférents. La majorité de ces éléments interférents résulte des traitements acides et/ou basiques de la matrice contenant le métal, et sont des sels d'acides et de bases fortes tels que Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 et autres.

L'effet de la force ionique de la phase aqueuse sur la sorption de Pb(II) a été étudié en utilisant séparément deux sels différents : le sulfate de sodium et le nitrate de sodium à des concentrations qui varient de 0,0 à 0,8 mol/L. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 79 et 80 suivantes:

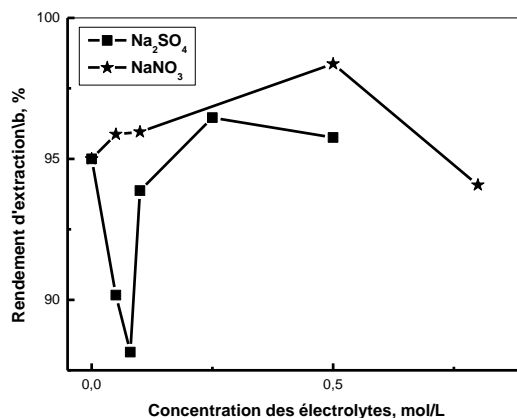


Figure 79 : Effet de l'ajout d'un sel sur le rendement de sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 260, $[\text{Pb(II)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ M, $V = 5$ mL, $m = 0,0600$ g, $t_{\text{agitation}} = 15$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

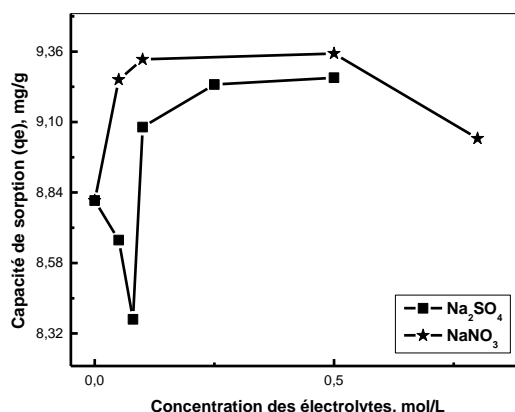


Figure 80 : Effet de l'ajout d'un sel sur la capacité de sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 260, $[Pb(II)]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ M, $V = 5$ mL, $m = 0,0600$ g, $t_{agitation} = 15$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

La figure 79 montre qu'en présence de NaNO₃, le rendement d'extraction de Pb²⁺ par la Lewatit TP 260 augmente pour atteindre un maximum de 98,4 % lorsque la concentration en nitrate de sodium augmente de 0.0 à 0,5 mol/L. Au-delà de cette concentration, le rendement diminue pour atteindre 94,1% pour une concentration en sel de 0,8 mol/L. Le même constat est observé pour la capacité de sorption : en effet, comme le montre la figure 78 on remarque une légère augmentation de 8,81 à 9,35 mg/g suivie d'une diminution à 9,04 mg/g.

En présence de Na₂SO₄, le rendement d'extraction diminue de 95 % à 88,1 % lorsque la concentration en sulfate augmente de 0.0 à 0,08 mol/L, puis il se stabilise autour de 95% lorsque la concentration en nitrate de sodium augmente de 0.1 à 0,5 mol/L. Le même constat est observé pour la capacité de sorption, on remarque une légère diminution de 8,81 à 8,37 mg/g puis une augmentation jusqu'à atteindre un maximum à 9,26 mg/g.

L'augmentation de la capacité d'extraction des ions Pb²⁺ par la résine Lewatit TP 260 en présence de ces deux sels, peut être attribuée à deux facteurs :

- ✓ La présence des électrolytes dans la phase aqueuse diminue la solubilité des ions Pb²⁺ et par la suite favorise leurs rétentions en phase solide,
- ✓ Les électrolytes provoquent une élution in-situ des groupements phosphoniques via les espèces indésirables et donc augmentent le nombre de sites accessibles [46].

Par contre, l'effet négatif de la présence de ces deux sels peut être expliqué par une compétition entre les ions Na⁺ et les ions Pb²⁺ dans leurs sorptions sur la résine.

IV.5 Effet de la température

Une étude sur l'influence de la température (20, 40 et 50 °C) sur le processus de sorption a été réalisée afin de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) de

l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 260. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 81 et 82 suivantes :

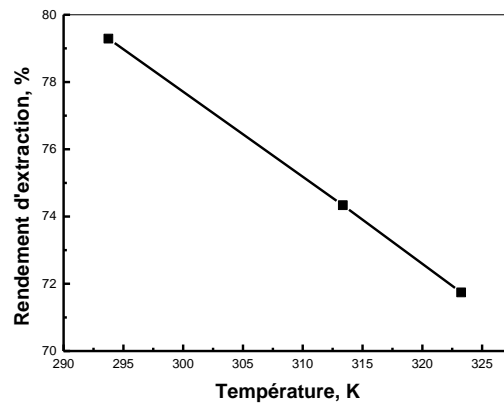


Figure 81 : Effet de la température sur le rendement de l'extraction de Pb(II) par la Lewatit TP 260, $[\text{Pb(II)}]_i = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $m = 0,0600$ g, $V = 5$ mL, $\text{pHi} \approx 1,15$, $\text{Ø} = 250$ tpm

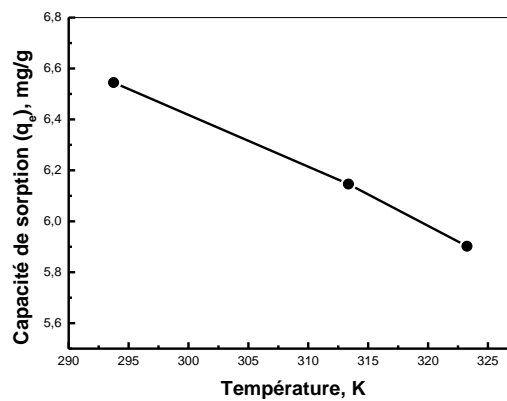


Figure 82 : Effet de la température sur la capacité de sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 260, $[\text{Pb(II)}]_i = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $m = 0,0600$ g, $V = 5$ mL, $\text{pHi} \approx 1,15$, $\text{Ø} = 250$ tpm

Les courbes de ces figures 81 et 82 montrent que l'augmentation de la température du mélange phase aqueuse-résine de 20 à 50 °C, fait diminuer le rendement d'extraction et la capacité de sorption. Ces résultats peuvent être attribués à :

- un caractère exothermique du processus d'extraction,
- une augmentation de l'hydrophobie de la résine avec le chauffage,
- un gonflement des billes de la résine qui augmente la taille des pores et cavités rendant ainsi plus facile la libération des ions Pb(II) qui peuvent être piégés à l'intérieure de la résine,
- une mobilité plus grande des ions Pb(II) ce qui les empêchera de mieux s'adsorber sur la surface de la résine.

L'application des relations thermodynamiques à l'équilibre de l'extraction, a permis de calculer les grandeurs ΔH° , ΔS° et ΔG° en suivant la même procédure utilisée précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 83 suivante :

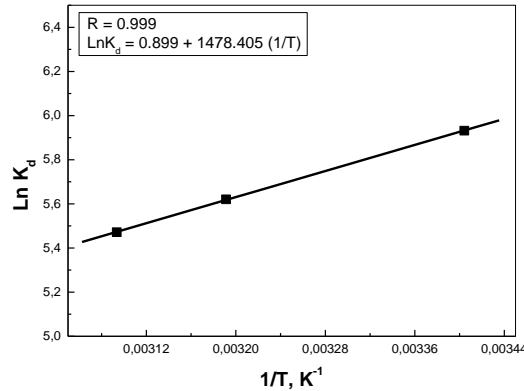


Figure 83: Evolution de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'extraction de Pb(II) par la Lewatit TP 260, $[\text{Pb(II)}]_i = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $m = 0,0600 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\text{pHi} \approx 1,15$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$. Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de l'équation linéaire de la courbe $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$ (fig. 83), et sont données dans le tableau 18 suivant :

Tableau 18: Grandeurs thermodynamiques de la sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 260

	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
Température (K)	293	313	323	- 12,29	+7,47
Valeurs	-14,48	-14,64	-14,70		

Le tableau 18 montre que la valeur de ΔH° est négative ce qui prouve le caractère exothermique du processus d'extraction. Les valeurs de l'enthalpie libre standard (ΔG°) de l'extraction de Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 260 sont négatives. Ce résultat indique que le processus d'extraction est spontané.

IV.6 Modélisation de la cinétique de l'extraction des ions Pb(II)

Les cinétiques de l'extraction des ions Pb^{2+} par la Lewatit TP 260, réalisée avec deux concentrations en Pb(II) , $0,5 \cdot 10^{-3}$ et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, ont été analysées à l'aide de deux modèles : le modèle du pseudo-premier et modèle du pseudo-second. Les résultats obtenus sont présentés respectivement sur les figures 84 et 85 et sur le tableau 19.

Tableau 19: Constantes des modèles cinétiques appliqués à la sorption du Pb(II) par la Lewatit TP 260

[Pb ²⁺] (M)	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
5.10 ⁻⁴	R = 0,954 q _e , calc = 3,306 mg/g q _e , exp = 8,81 mg/g k ₁ = 0,1669	R = 0,999 q _e , calc = 8,87 mg/g q _e , exp = 8,81 mg/g k ₂ = 0,137
10 ⁻³	R = 0,875 q _e , calc = 6,504 mg/g q _e , exp = 17,90 mg/g k ₁ = 0,076	R = 0,999 q _e , calc = 18,18 mg/g q _e , exp = 17,90 mg/g k ₂ = 0,077

IV.6.1- Modèle du pseudo-premier ordre

A partir du tracé logarithmique de l'équation du modèle du pseudo-premier ordre (figure 84), on constate clairement des écarts entre la courbe théorique et les données expérimentales. Le tableau 19 montre une faible valeur du coefficient de corrélation, R= 0,954 et 0,875 pour [Pb²⁺] = 0,5 10⁻³ et 1,0 10⁻³ mol/L, respectivement. En plus, les valeurs prédites des capacités de sorption de Pb(II) ne coïncident pas avec celles trouvées expérimentalement.

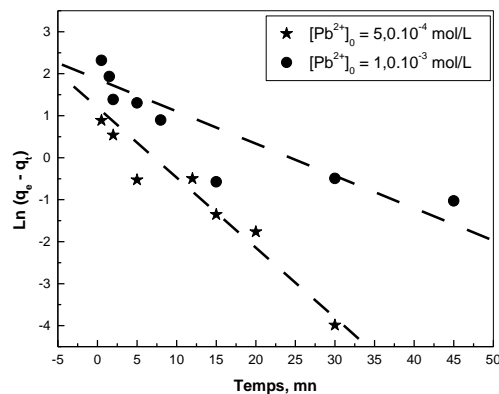


Figure 84: Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 260, m = 0,0600 g, V_{sol} = 5 mL, pH_{initial} ≈ 5,0, Ø = 250 tpm

IV.6.2- Modèle du pseudo-second ordre

Concernant le modèle de pseudo-second ordre, on remarque qu'il permet de représenter fidèlement les résultats expérimentaux (figure 85). La majorité des points sont alignés sur les droites pour les deux concentrations en Pb²⁺ étudiées. Les coefficients de corrélation obtenus sont acceptables (voir tableau 19), ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de Pb²⁺ par la résine Lewatit TP 260. Aussi, les valeurs prédites des capacités d'extraction de Pb(II) (q_e) à l'équilibre sont très proches de celles trouvées expérimentalement (tableau 19).

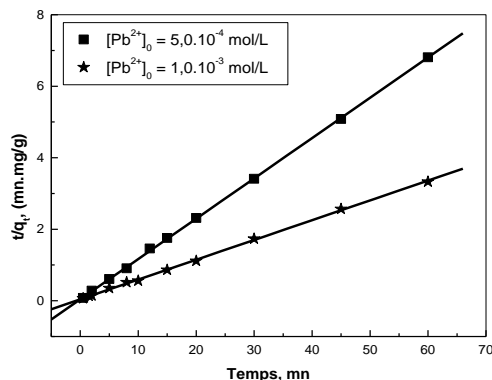


Figure 85: Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 260, $m = 0,0600 \text{ g}$, $V_{\text{sol}} = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 5,0$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

IV.7 Etude de la diffusion des ions Pb(II)

Afin d'identifier l'étape déterminante durant le processus d'extraction des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 260, on a testé trois modèles de diffusion déjà décrits dans la partie théorique, à savoir la diffusion externe, la diffusion interne et la diffusion par réaction chimique. Les résultats obtenus sont présentés respectivement sur les figures 86, 87 et 88, et le tableau 20.

Tableau 20: Paramètres des modèles de diffusion appliqués à l'extraction de Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 260

$[\text{Pb}^{2+}]_0, \text{ mM}$	$-\ln(1-F) = K_1 t$		$-\ln(1-F^2) = K_2 t$		$3-3(1-F)^{2/3}-2F = K_3 t$	
	$K_1, (\text{min}^{-1})$	R	$K_2, (\text{min}^{-1})$	R	$K_3, (\text{min}^{-1})$	R
0,5	0,54787	0,956	0,52886	0,951	0,3661	0,980
1,0	0,12831	0,936	0,10128	0,946	0,16882	0,899

IV.7.1- Diffusion externe

L'application du modèle de la diffusion externe aux cinétiques d'extraction de Pb^{2+} par la Lewatit TP 260 obtenus pour deux concentrations initiales en Pb^{2+} , a donné les résultats présentés sur la figure 86.

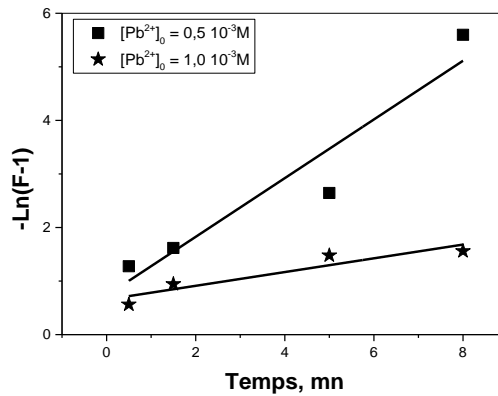


Figure 86: Modèle de diffusion externe appliqué à la cinétique de sorption des ions Pb(II) sur la résine Lewatit TP 260, $m = 0,0600$ g, $V = 5$ ml, $pH_i = 5,0$, $\emptyset = 250$ μm

IV.7.2- Diffusion interne

L'application du modèle de la diffusion interne, pour deux concentrations initiales en Pb^{2+} , donne les résultats présentés sur la figure 87 suivante :

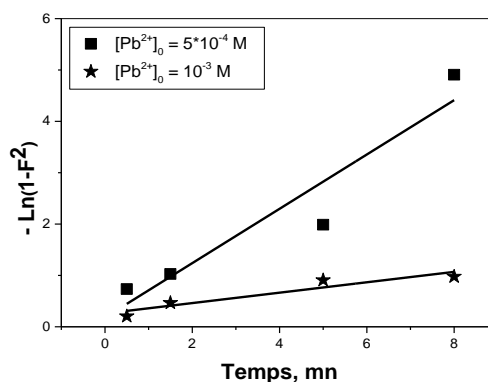


Figure 87: Modèle de diffusion intra-particulaire appliqué à la cinétique de sorption des ions Pb(II) sur la résine Lewatit TP 260, $m = 0.0600$ g, $V = 5$ ml, $pH = 5$, $\emptyset = 250$ μm

IV.7.3- Diffusion par réaction chimique

L'application du modèle de diffusion par réaction chimique, pour deux concentrations initiales en Pb^{2+} , a donné les résultats présentés sur la figure 88.

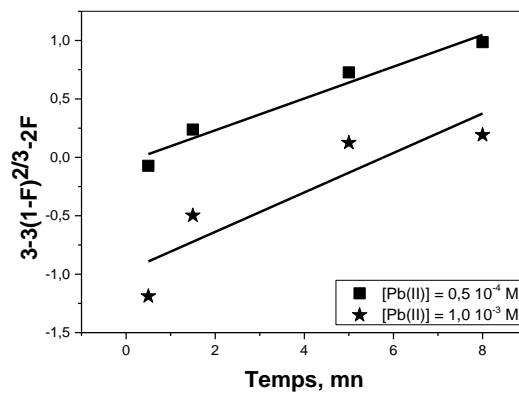


Figure 88: Modèle de diffusion par réaction chimique appliqué à la cinétique de sorption des ions Pb(II) sur la Lewatit TP 260, $m = 0,0600$ g, $V = 5$ ml, $\text{pH} = 5$, $\varnothing = 250$ μm

L'étude des modèles de diffusion des ions Pb(II) lors de leur sorption par la résine Lewatit TP 260 à partir d'une phase aqueuse, montre que :

- A faible concentration, $[\text{Pb(II)}] = 0,5 \cdot 10^{-3}$ M, la diffusion se fait par réaction chimique de complexation entre le Pb(II) et les sites échangeurs de cations de la résine Lewatit TP 260 (groupement acide amino methyl phosphonique). On remarque d'après le tableau 20, que le coefficient de corrélation de la droite obtenue est égal à 0,980 supérieur à ceux trouvés pour les deux autres modèles (0,956 et 0,951).
- A concentration plus élevée, $[\text{Pb(II)}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M, la diffusion se fait plus par une diffusion interne à travers les pores de la résine. Le coefficient de corrélation de la droite est égale à 0,946 supérieur aux ceux trouvés pour les deux autres modèles (0,936 et 0,899).

IV.8 Modélisation d'isotherme d'adsorption des ions Pb(II)

Les résultats de l'étude de l'effet de la concentration initiale des ions Pb(II) sur l'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 260 sont repris dans pour être modélisés en utilisant le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle d'Elovich. Les résultats obtenus de l'application des ces modèles à l'équilibre d'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 260 sont présentés respectivement sur les figures 89, 90 et 91 et le tableau 21.

Tableau 21: Les paramètres calculés des isothermes d'adsorption

	$q_{\text{max.}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	K_F	K_E (l/mg)	n	R
Modèle de Langmuir	664,286	$7,48 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	0,998
Modèle de Freundlich	-	-	8,933	-	0,525	0,977
Modèle d'Elovich	138,88	-	-	0,482	-	0,829

IV.8.1- Modèle de Langmuir

D'après la figure 89 et le tableau 21, On remarque que la capacité de sorption maximale trouvée théoriquement $q_m = 664,29$ mg/g, est presque égale à celle trouvée expérimentalement $q_e = 660,08$ mg/g. En plus, le coefficient de corrélation est très proche de l'unité. Donc, on peut conclure que l'extraction du Pb^{2+} par cette résine se fait suivant le modèle de Langmuir.

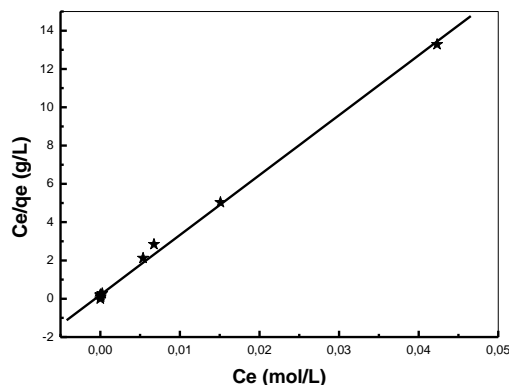


Figure 89: Modèle de Langmuir appliqué à l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 260, $m = 0.0600$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $t = 15$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

IV.8.2- Modèle de Freundlich

De la figure 90, on remarque que le modèle de Freundlich s'applique nettement moins bien pour retrouver les données expérimentales, et d'après le tableau 21 on remarque que la valeur du coefficient de corrélation est faible ($R = 0,977$).

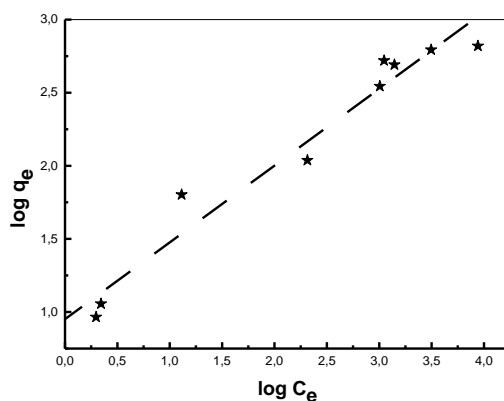


Figure 90: Modèle de Freundlich appliqué à l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 260, $m = 0.0600$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $t = 15$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

IV.8.3- Modèle d'Elovich

On constate d'après la figure 91 et le tableau 21, que ce modèle n'est pas adéquat pour décrire l'équilibre de sorption des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 260.

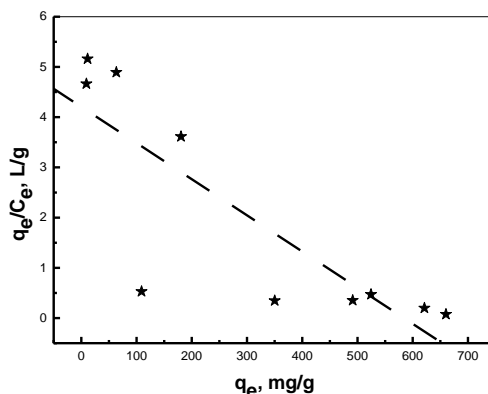


Figure 91: Modèle de Elovich appliqué à l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 260, $m = 0.0600$ g, $V_{sol} = 5$ mL, $t = 15$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

IV.9 Régénération de la résine Lewatit TP 260

L'étude de l'élution des ions Pb^{2+} sorbés sur la résine Lewatit TP 260 a été réalisée séparément par les acides ou les sels suivants : l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4), le chlorure de sodium (NaCl), le sulfate de sodium (Na_2SO_4) et le Chlorure d'ammonium (NH_4Cl) à la concentration 0,5 mol/L respectivement. La figure 92 montre que le rendement d'élution maximale 40% est obtenu avec le HNO_3 , alors que la désorption des ions Pb^{2+} est négligeable avec les trois sels de NaCl, Na_2SO_4 et NH_4Cl .

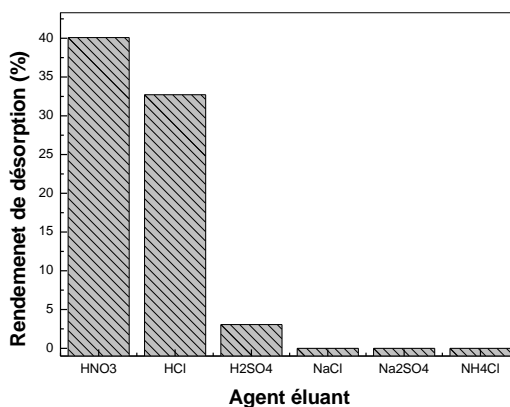


Figure 92: Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de désorption des ions Pb^{2+} à partir de la Lewatit TP 260 chargé en métal, $V_{Eluant} = 5,0$ mL, $m_{résine\ saturée\ en\ Pb(II)} = 0,060$ g, $\emptyset = 250$ tpm

Pour étudier l'effet de la concentration de l'acide nitrique sur le rendement de désorption, plusieurs concentrations ont été préparées et mises en contact avec la résine chargée en ions Pb^{2+} . La figure 93 montre qu'au delà d'une concentration en HNO_3 égale à 0,5 mol/L, le

rendement d'éluion de Pb(II) ne change pas beaucoup. Ce résultat montre la grande stabilité des liaisons formées entre la résine Lewatit TP 260 et les ions Pb(II).

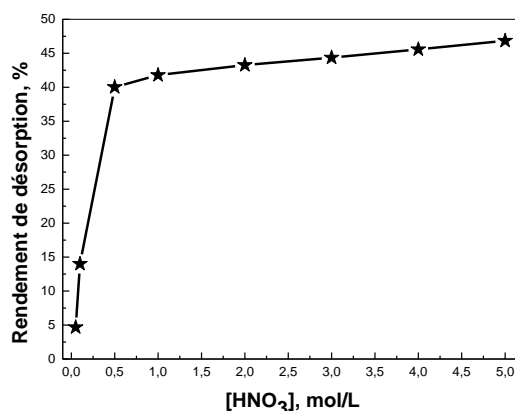


Figure 93: Effet de la concentration de HNO₃ sur le rendement de désorption des ions Pb²⁺ à partir de la Lewatit TP 260 chargé en métal, V_{acide nitrique} = 5,0 mL, m_{résine saturée en Pb(II)} = 0,060 g, Ø = 250 tpm

Dans le but d'étudier le temps nécessaire pour atteindre le rendement maximum de la désorption des ions Pb²⁺, une cinétique a été réalisée avec une concentration de 0,5 M en HNO₃ et dont les résultats sont présentés sur la figure 94. On constate qu'au bout de 2 minutes seulement une partie de 40% des ions Pb²⁺ retenus par la résine Lewatit TP 260 est désorbée.

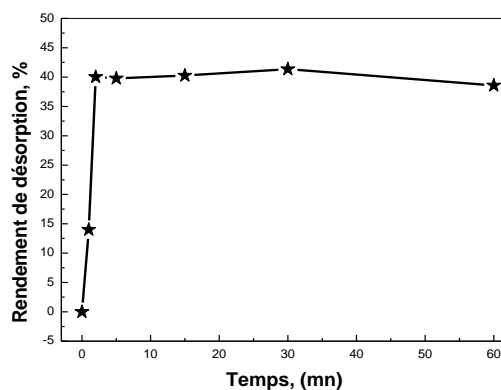


Figure 94: Effet du temps de contact sur le rendement de désorption des ions Pb²⁺ à partir de la Lewatit TP 260 chargé en métal, [HNO₃] = 0,5 M, V_{acide nitrique} = 5,0 mL, m_{résine saturée en Pb(II)} = 0,060 g, Ø = 250 tpm

V. Extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214

Dans cette partie on a étudié l'extraction des ions Cd^{2+} par la résine Lewatit TP 214. C'est une résine chélatante fonctionnalisée par des groupes thio-urée qui présente une affinité élevée pour les métaux précieux tels que l'argent, l'or et le platine. Cette résine possède une matrice de polystyrène réticulé.

V.1 Courbe d'étalonnage de Cd(II) par le PAN

Pour mesurer la concentration de Cd^{2+} , avant et au cours du processus de l'extraction par la Lewatit TP 214, on adopté la spectrophotométrie UV-Visible, en utilisant le complexant 4-(2-pyridylazo)-2-naphtol résorcinol (PAN) comme moyen de dosage du Cd^{2+} en phase aqueuse. Le dosage par spectrophotométrie UV-Visible nécessite le traçage d'une courbe d'étalonnage dont le mode opératoire de son obtention est le suivant :

En solution aqueuse, le PAN réagit avec le Cd(II) rapidement pour former un complexe de couleur rouge brique, qui absorbe dans le domaine du visible. L'absorbance maximale a été obtenue à $\lambda_{\text{max}} = 570$ nm. La mesure des absorbances des solutions de Cd(II)-PAN à des concentrations préparées avec précisions (0,0004, 0,0006, 0,0008, 0,0010 mol/L) a été réalisée suite à la préparation des mélanges de :

- 200 μL de la solution de Cd(II) à analyser,
- 100 μL de la solution de PAN $1,0 \cdot 10^{-3}$ M,
- 3 mL d'une solution tampon de pH = 13.

Comme référence on a pris une solution de 100 μL de solution PAN avec 3 mL de solution tampon et 200 μL d'eau distillée et l'absorbance a été mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 570$ nm,

La réaction de formation du complexe de Cd(II) avec le PAN est donnée ci-dessous :



Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 95. La courbe obtenue est une droite de coefficient de corrélation, $R = 0,996$ dans le domaine de concentrations choisies. On remarque que la loi de Beer-Lambert est respectée dans ce domaine de concentrations.

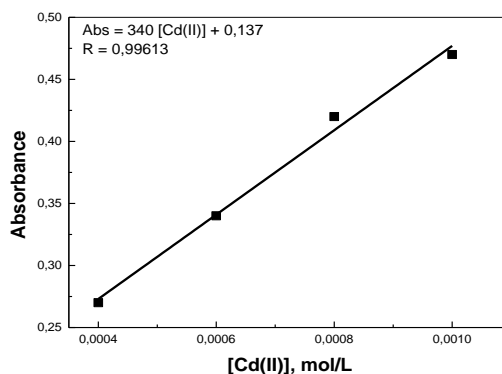


Figure 95 : Evolution de l'absorbance d'une solution de Cd-PAN en fonction de sa concentration

V.2 Etude paramétrique

A fin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction de l'ion Cd(II), les effets des paramètres : pH de la phase aqueuse, temps d'agitation, la concentration initiale en Cd(II), présence d'un sel dans la phase aqueuse et la température à laquelle le processus d'extraction est réalisé sont étudiées.

V.2.1- Effet du pH initial

Le pH (acidité ou basicité), de la phase aqueuse, joue un rôle très important sur l'extraction des ions Cd^{2+} par un agent extractant, en effet le pH influe sur le comportement chimique des groupements fonctionnels accessibles de la résine fonctionnalisée ainsi que sur la nature des espèces présentes en solution à un pH donné. L'étude de l'efficacité de la rétention des ions cadmium en fonction du pH va ainsi définir le pH optimal du processus d'extraction. L'effet du pH de la solution aqueuse sur l'extraction des ions Cd^{2+} a été examiné dans l'intervalle de pH : 1,0 - 6,0. L'étude de cet effet sur l'extraction des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 260 a donné les résultats présentés dans les figures 96 et 97 suivantes :

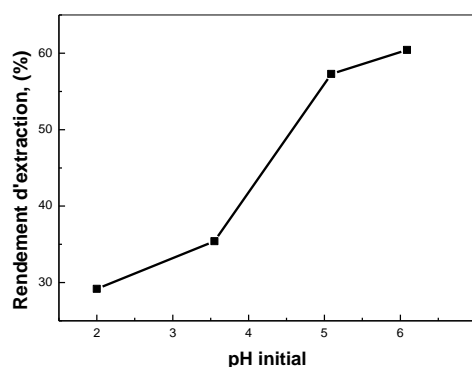


Figure 96: Effet du pH sur le rendement d'extraction des ions Cd^{2+} par la Lewatit TP 214, $m_{\text{résine}} = 0,0500 \text{ g}$, $V_{\text{aq}} = 5,0 \text{ mL}$, $[\text{Cd(II)}]_i = 10^{-3} \text{ M}$, $t = 60 \text{ mn}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

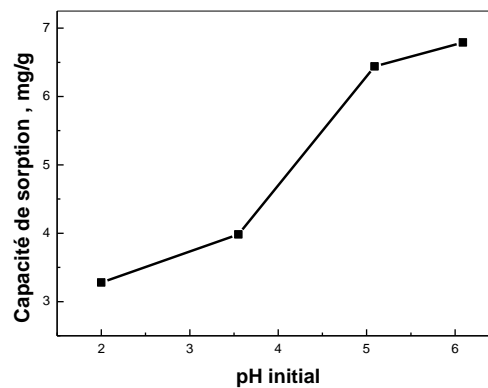


Figure 97: Effet du pH sur la capacité d'extraction des ions Cd^{2+} par la Lewatit TP 214, $m_{\text{résine}} = 0,0500 \text{ g}$, $V_{\text{aq}} = 5,0 \text{ mL}$, $[\text{Cd(II)}]_i = 10^{-3} \text{ M}$, $t = 60 \text{ mn}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

Des deux figures 96 et 97, on constate que le rendement d'extraction des ions cadmium ainsi que la capacité de sorption augmentent en fonction du pH et atteignent des maximums respectivement à 61,5 % et 6,8 mg/g à pH = 6,1. Ce comportement peut être attribué aux effets suivants :

- A des pH plus faibles, il y a plus d'ions H^+ libres en solution, une grande concentration en ions H^+ provoque une compétition d'extraction entre le Cd^{2+} et les protons.
- Dans un milieu acidifié par un acide fort, les doublets électroniques libres sur les atomes complexants (azote et soufre) de la résine Lewatit TP 214, seront bloqués par les H^+ et ne seront plus disponibles pour former des liaisons avec le Cd(II) ,
- En milieu riche en H^+ , les H^+ s'adsorbent fortement sur la résine (adsorption chimique et physique). Cette opération confère à la résine une charge positive rendant ainsi toute approche de Cd^{2+} difficile (répulsion électrostatique).
- La spéciation des espèces de Cd(II) prédominantes en phase aqueuse dans le domaine de pH considéré, montre qu'il n'y a qu'une espèce prédominante (100%) : Cd^{2+} libre (figure 98), donc la spéciation du Cd(II) n'influe pas sur l'évolution de l'extraction du Cd(II) avec la variation du pH de la phase aqueuse

A des pH supérieurs, on remarque la précipitation des ions cadmium sous forme Cd(OH)_2 .

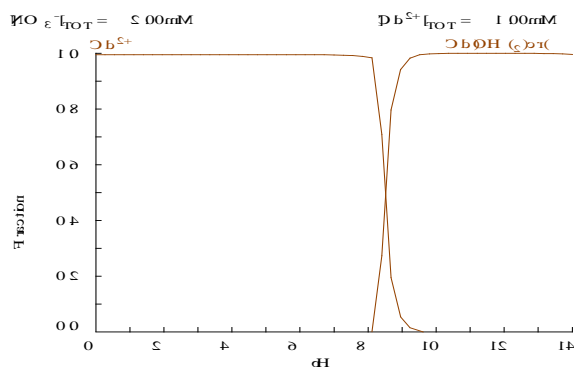


Figure 98 : Diagramme de prédominance des espèces de Cd(II), en phase aqueuse, en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA

V.2.2- Effet du temps d'agitation

Pour déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre de sorption du cadmium(II) par la résine Lewatit TP 214, on a suivi, au cours du temps et à température ambiante, la variation du rendement et de la capacité de rétention de Cd(II). Dans ce travail, l'effet du temps d'agitation a été étudié pour une concentration en cadmium égale à $1,0 \cdot 10^{-3}$ M. Les résultats trouvés sont présentés dans les figures 99 et 100 suivantes :

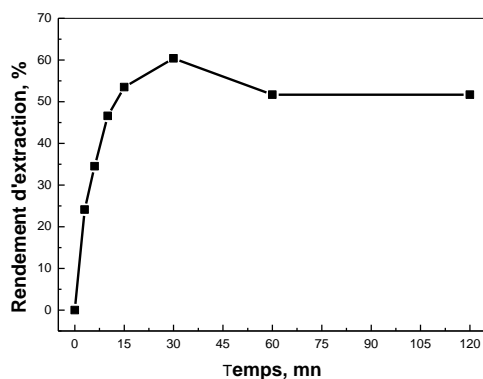


Figure 99 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $\text{pH}_i = 5,0$, $m_{\text{résine}} = 0,0500$ g, $V_{\text{aq}} = 5,0$ mL $[\text{Cd(II)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M, $\emptyset = 250$ tpm.

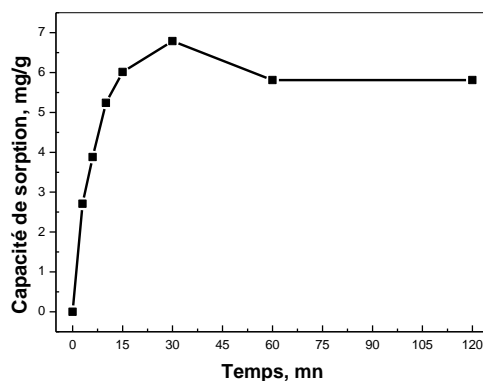


Figure 100 : Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $\text{pH}_i = 5,0$, $m_{\text{résine}} = 0,0500$ g, $V_{\text{aq}} = 5,0$ mL $[\text{Cd(II)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M, $\emptyset = 250$ tpm

Des deux figures, on observe que le rendement d'extraction et la capacité de sorption augmentent très rapidement dans l'intervalle de temps 0 – 15 mn, puis la vitesse d'extraction commence à diminuer pour atteindre l'équilibre après un temps égal à 60 minutes.

Les résultats obtenus montrent l'existence de trois étapes ; la première rapide, la seconde lente et la dernière indiquant l'obtention de l'équilibre. Ceci est dû à la grande disponibilité des sites actifs libres sur l'extractant et à une plus grande abondance des ions Cd(II) au début du processus d'extraction et qui deviennent faibles au fur et à mesure qu'on avance dans le temps. L'arrêt dans l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption, après 60 minutes, indique l'obtention de l'équilibre de sorption dans les conditions opératoires testées.

Comme le montre le tableau 22, le temps d'équilibre enregistré pour cette résine est très acceptable en le comparant avec d'autres matériaux extractants cités dans la littérature.

Tableau 22 : Comparaison des temps d'équilibre entre la résine Lewatit TP 214 et d'autres matériaux issus de la littérature cités dans la littérature

Matériaux extractants	$t_{\text{équilibre}}$, mn	Références
Grignon d'olives et noyaux de dattes	120	[47]
Résine de Merrifield organophosphorée	180	[48]
Résine lewatit TP 214	60	Ce travail

V.2.2.1- Modélisation de la cinétique de sorption des ions Cd(II) par la Lewatit TP 214

Dans le but d'analyser la cinétique de sorption des ions Cd(II) par la résine Lewatit TP 214, on a testé les deux modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. Les résultats obtenus de cette modélisation sont présentés respectivement sur les figures 101 et 102 et dans le tableau 23.

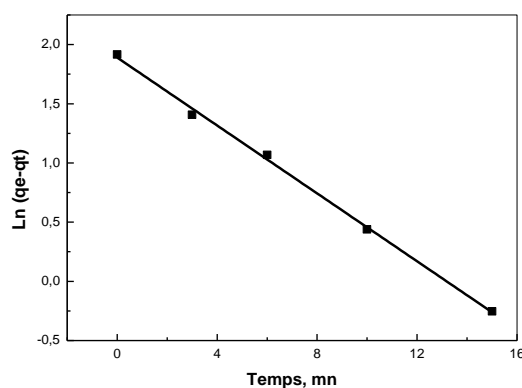


Figure 101: Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption des ions Cd(II) par la Lewatit TP 214, $m_{\text{résine}} = 0,0500$ g, $V_{\text{aq}} = 5,0$ mL, $[\text{Cd(II)}]_i = 10^{-3}$ M, $\varnothing = 250$ μm

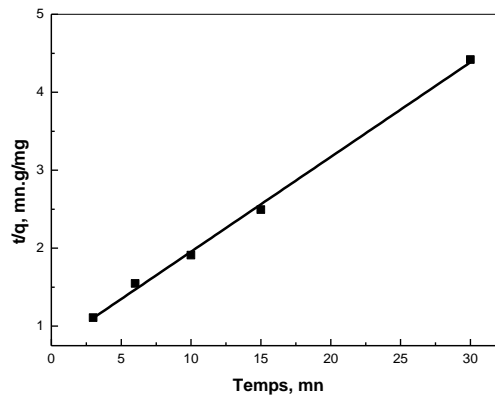


Figure 102: Application du modèle du pseudo-second ordre à la cinétique de sorption des ions Cd(II) par la Lewatit TP 214, $m_{\text{résine}} = 0,0500$ g, $V_{\text{aq}} = 5,0$ mL, $[\text{Cd(II)}]_{\text{I}} = 10^{-3}$ M, $\varnothing = 250$ μm

Tableau 23 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique de sorption de Cd(II) par la Lewatit TP 214

Modèle/variables	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
R	0,998	0,997
q_e exp. (mg/g)	5,81	5,81
q_e cal. (mg/g)	6,6	8,2
K	$-0,143 \text{ mn}^{-1}$	$0,121 \text{ g/mg.mn}$

On remarque clairement que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire les résultats expérimentaux avec un R élevé et une valeur de q_e expérimentale plus proche de celle obtenue avec le modèle du pseudo second ordre.

V.2.2.2- Etude de la diffusion des ions Cd(II)

Il est bien établi que la vitesse de l'extraction est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'analyte dans les différents compartiments (dans le film liquide qui entoure la bille de résine solide, à travers les pores et les cavités de la bille de la résine, et par réactions chimiques entre les sites actifs de la résine et l'analyte) [49].

Pour identifier l'étape limitante de la diffusion de Cd(II) pour se sorber sur la résine Lewatit TP 214, on a testé trois modèles les plus utilisés : modèle de diffusion externe, modèle de diffusion intra-particule et le modèle de diffusion par réactions chimiques.

Les résultats obtenus de l'application de ces trois modèles sont présentés respectivement dans les figures 103, 104 et 105 et le tableau 24.

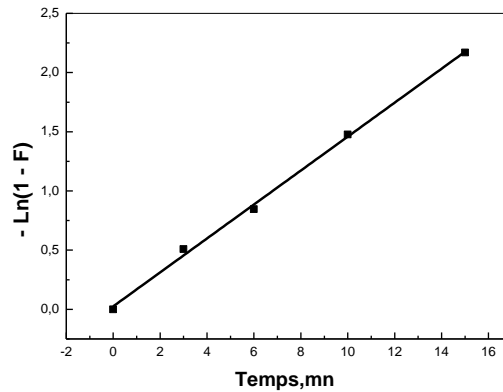


Figure 103 : Modèle de diffusion externes appliqué à la cinétique de sorption des ions Cd(II) par la résine Lewatit TP 214, $m_{\text{résine}} = 0,0500$ g, $V_{\text{aq}} = 5,0$ mL, $[\text{Cd(II)}]_i = 10^{-3}$ M, $\emptyset = 250$ tpm.

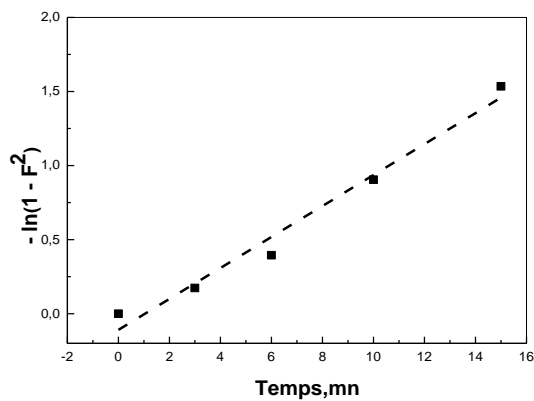


Figure 104 : Modèle de diffusion intra-particulaire appliqué à la cinétique de sorption des ions Cd(II) par la résine Lewatit TP 214, $m_{\text{résine}} = 0,0500$ g, $V_{\text{aq}} = 5,0$ mL, $[\text{Cd(II)}]_i = 10^{-3}$ M, $\emptyset = 250$ tpm

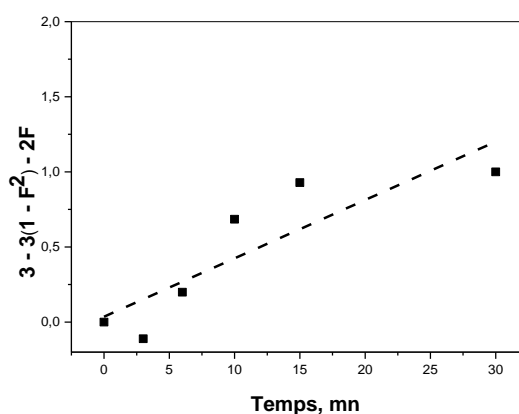


Figure 105 : Modèle de diffusion par réaction chimique appliqué à la cinétique de sorption des ions Cd(II) par la résine Lewatit TP 214, $m_{\text{résine}} = 0,0500$ g, $V_{\text{aq}} = 5,0$ mL, $[\text{Cd(II)}]_i = 10^{-3}$ M, $\emptyset = 250$ tpm

Tableau 24 : Paramètres des modèles diffusionnels appliqué à la l'extraction des ions Cd(II) par la résine Lewatit TP 214

$\ln(1 - F) = K_1 t$		$\ln(1 - F^2) = K_2 t$		$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = K_3 t$	
K_1, min^{-1}	R	K_2, min^{-1}	R	K_3, min^{-1}	R
-0,143	0,998	-0,104	0,977	0,0342	0,765

Du tableau 24, on remarque que le processus qui contrôle la vitesse d'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214 est la diffusion des espèces Cd(II) à travers le film liquide (diffusion externe).

V.2.3- Effet de la concentration initiale en ions Cd(II)

V.2.3.1- Capacité de sorption

La concentration initiale en ions Cd(II), en phase aqueuse, est un facteur qui influe très fortement sur le transfert de Cd(II) de la phase aqueuse vers la phase solide (résine). Dans cette partie de cette étude, on a effectué des tests d'extraction du Cd(II), par la résine Lewatit TP 214, à différentes concentrations comprises entre $0,1 \cdot 10^{-3}$ – 0,1 M. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 106 et 107 suivantes.

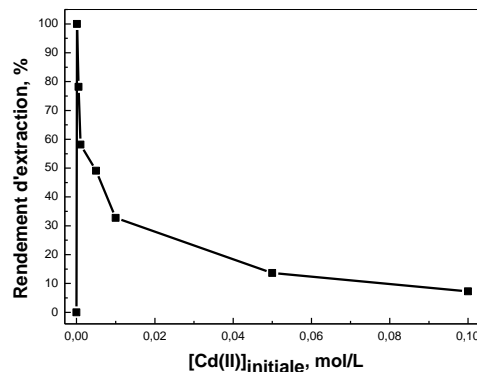


Figure 106: Effet de la concentration initiale en ions Cd(II) sur le rendement d'extraction par la Lewatit TP 214, $V_{\text{aq}} = 5,0 \text{ mL}$, $m_{\text{résine}} = 0,0500 \text{ g}$, $t = 60 \text{ mn}$, $\text{pH}_i = 5,0$, $\text{Ø} = 250 \text{ tpm}$.

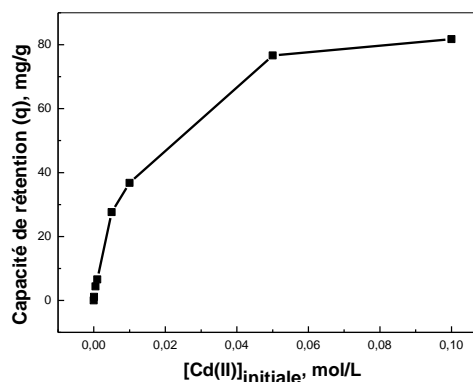


Figure 107: Effet de la concentration initiale en ions Cd(II) sur la capacité de rétention par la Lewatit TP 214, $V_{\text{aq}} = 5,0 \text{ mL}$, $m_{\text{résine}} = 0,0500 \text{ g}$, $t = 60 \text{ mn}$, $\text{pH}_i = 5,0$, $\text{Ø} = 250 \text{ tpm}$

Les figures 106 et 107 montrent que l'augmentation de la concentration des ions Cd(II), en phase aqueuse, provoque:

- A une concentration initiale inférieure à $1,0 \cdot 10^{-4}$ M, le rendement d'extraction augmente jusqu'à 100 %
- A une concentration initiale supérieure à $1,0 \cdot 10^{-4}$ M, le rendement d'extraction diminue jusqu'à atteindre 7,3 % à une concentration égale à 0,10 M.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'à une concentration supérieure à $1,0 \cdot 10^{-4}$ M, la résine se sature en ions Cd(II).

- A une concentration initiale inférieure ou égale à 0,05 M, la capacité de sorption de la résine augmente rapidement jusqu'à atteindre 76,84 mg/g.
- A une concentration initiale supérieure à 0,05 M, la capacité de sorption de la résine augmente doucement pour atteindre 81,75 mg/g.

En effet une solution saturée en ions métalliques favorise la diffusion des ces ions vers les sites complexants de la résine Lewatit TP 214. La comparaison de la capacité de sorption de cette résine avec celles de certains matériaux extractants données dans la littérature (tableau 25), montre que la résine Lewatit TP 214 est très efficace dans l'extraction des ions Cd(II).

Tableau 25: Capacités de sorption de quelques matériaux extractants

Sorbent	q_e , mg/g	Référence
2-aminothiophenole-XAD-2	21,4	[50]
imine diacétique	31,4	[51]
Merrifield RM-AP	37,9	[51]
PEIMPA	42,3	[51]
PEIPPA	62,5	[51]
Lewatit TP 260	71,5	[51]
Lewatit TP 214	81,7	Ce travail

V.2.3.2- Modélisation de l'isotherme d'adsorptions des ions Cd (II)

Dans cette partie du travail, les résultats obtenus de l'étude de l'effet de la concentration initiale de Cd(II) sur l'avancement du processus d'extraction, sont décrit par deux modèles : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Les résultats de cette modélisation sont présentés respectivement sur les figures 108 et 109 et dans le tableau 26.

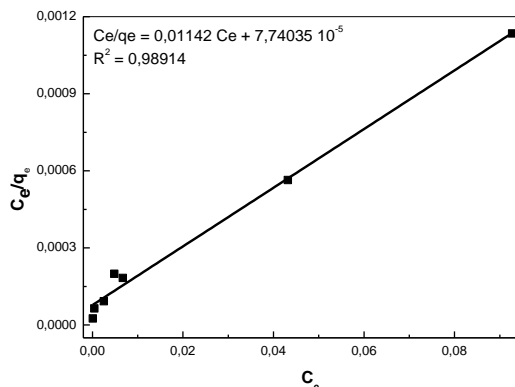


Figure 108 : Application du modèle de Langmuir pour l'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $V = 5,0$ mL, $m = 0.0300$ g, $pH_i = 5,0$, $\emptyset = 250$ tpm.

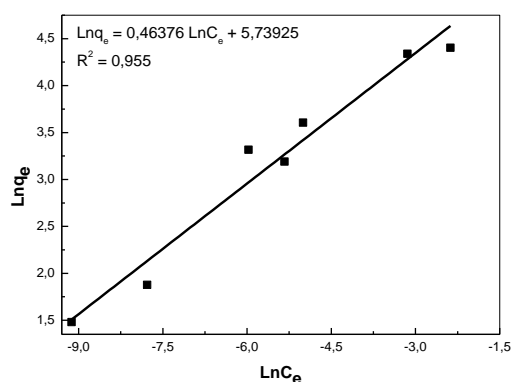


Figure 109 : Application du modèle de Freundlich pour l'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $V = 5$ ml, $m = 0.050$ g, $pH_i = 5,0$, $\emptyset = 250$ tpm.

Tableau 26 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich appliqué à l'isotherme de sorption des ions Cd(II) par la Lewatit TP 214

Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich
$R = 0,989$	$R = 0,955$
q_m (théo.) = 87,56 mg/g	$K_F = 311,06$
q_m (exp.) = 81,72 mg/g	$n = 0,464$
$K_L = 147,55$	

D'après les valeurs des constantes du tableau 26, le modèle de Langmuir décrit mieux le phénomène d'adsorption de Cd(II) sur la résine fonctionnalisée (R le plus élevé). On remarque, aussi, que la capacité de sorption maximale trouvée expérimentalement ($q_m = 81,72$ mg/g) est très proche de celle trouvée par le modèle de Langmuir ($q_m = 87,56$ mg/g).

V.2.4- Effet de l'ajout de sels en phase aqueuse

La force ionique est un des facteurs importants qui influencent l'équilibre d'une extraction en phase aqueuse [35]. Avant d'étudier l'effet de la force ionique, on a cherché parmi quatre sels testés lequel favorise (ou défavorise le moins) le processus d'extraction.

V.2.4.1-Effet de la nature du sel ajouté

Les sels choisis pour cette étude sont: NaCl, KNO₃, CH₃COONa, KCl et NaNO₃ à la même concentration 1,0 M. A des volumes égaux (5,0 mL) de la solution contenant le Cd(II), on a ajouté des masses calculées de chaque sel pour avoir une concentration égale à 1,0 mol/L, on a ajouté ensuite 0,0500 g de la Lewatit TP 214 et le mélange a été agité sur un banc vibrant pendant 60 minutes. Après ce temps, la concentration en métal présent dans la phase aqueuse a été déterminée par dosage. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 110 et 111 suivantes :

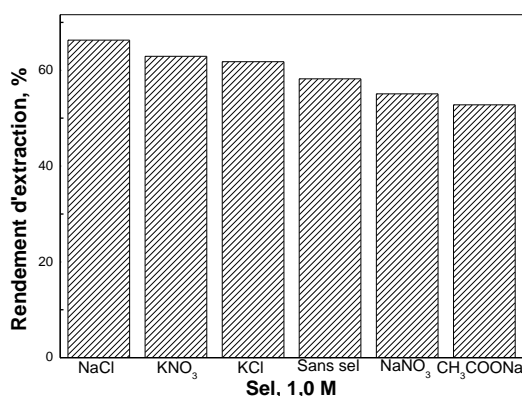


Figure 110 : Effet de la nature du sel ajouté sur le rendement d'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $m = 0,050$ g, $V = 5,0$ mL, $pH_i = 5,0$, $[Cd^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $t = 60$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

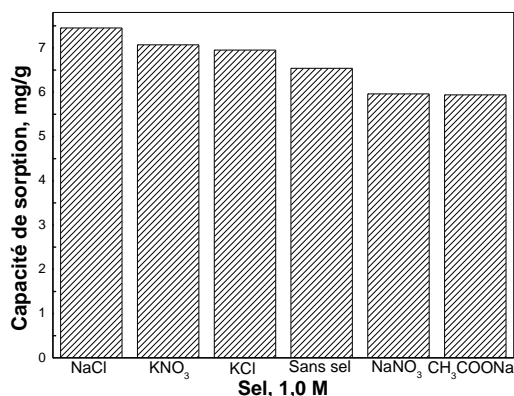


Figure 111 : Effet de la nature du sel ajouté sur la capacité d'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $m = 0,050$ g, $V = 5,0$ mL, $pH_i = 5,0$, $[Cd^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $t = 60$ mn, $\emptyset = 250$ tpm

Les deux figures précédentes montrent que l'ajout des sels NaCl, KCl et KNO₃ favorise légèrement l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214. Par contre l'ajout des deux sels NaNO₃ et CH₃COONa influe négativement sur le processus d'extraction.

V.2.4.2- Effet de la force ionique de la phase aqueuse

Le but de cette partie est de voir l'influence de la force ionique, de la phase aqueuse, par l'ajout du sel NaNO_3 à différentes concentrations, sur l'extraction du Cd(II) . Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 112 et 113 suivantes :

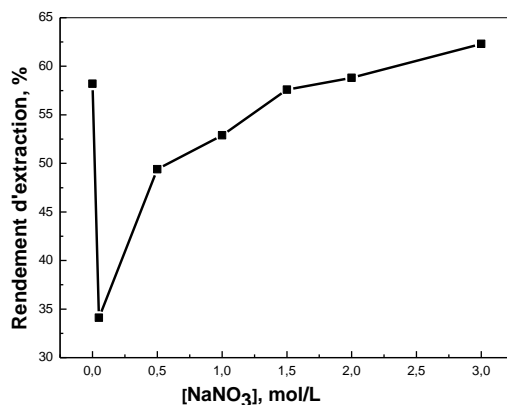


Figure 112: Effet de la concentration en NaNO_3 sur le rendement d'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $m = 0,0500$ g, $V = 5,0$ mL, $\text{pHi} = 5,0$, $[\text{Cd}^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $t = 60$ mn, $\emptyset = 250$ tpm.

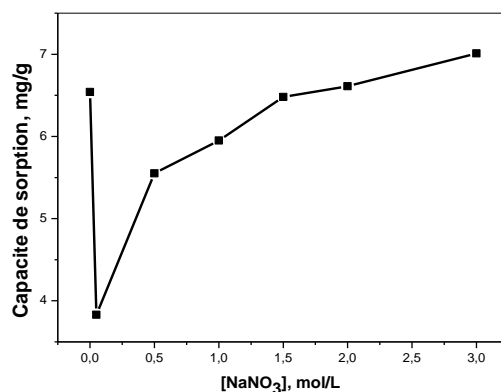


Figure 113: Effet de la concentration en NaNO_3 sur la capacité d'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $m = 0,0500$ g, $V = 5\text{mL}$, $\text{pHi} = 5,0$, $[\text{Cd(II)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $t = 60$ mn, $\emptyset = 250$ tpm.

Les figures 112 et 113, montrent que l'ajout du sel NaNO_3 dans la phase aqueuse à faible concentration entraîne une diminution du rendement d'extraction de Cd(II) , de 58,2 à 34,1 % lorsque la concentration en NaNO_3 augmente de 0,0 à 0,05 mol/L. Par contre, lorsqu'on augmente la concentration de 0,05 à 3,0 mol/L, le rendement d'extraction augmente de 34,1 à 62,3 %.

La diminution du rendement d'extraction, à faible concentration de sel, peut être attribuée à une compétition entre les ions Na^+ et Cd^{2+} dans la sorption sur la résine. L'augmentation du rendement d'extraction à des concentrations en NaNO_3 allant de 0,05 à 3,0 mol/L, peut être

expliqué par une augmentation de la force ionique de la phase aqueuse ce qui pousse les ions Cd^{2+} à plus s'adsorber sur la résine.

V.5 Effet de la température

V.5.1- Effet du chauffage sur le procédé d'extraction

La recherche de l'effet du chauffage sur le processus d'extraction est une étude importante pour minimiser l'utilisation d'énergie en essayant d'avoir la meilleure efficacité. Cette étude a été réalisée en effectuant des extractions aux températures 18, 25, 35 et 45 °C \pm 1 °C dans un bain-marie et sur un agitateur magnétique muni d'un régulateur de température. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 114 et 115 suivantes :

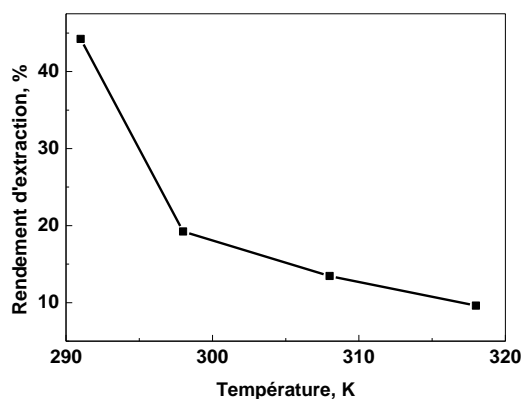


Figure 114: Effet de la température sur le rendement d'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $[\text{Cd(II)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\text{pH}_i = 5,0$, $m_{\text{résine}} = 0,050$ g, $V_{\text{aq}} = 5,0$ mL, $t = 60$ mn, $\varnothing = 250$ tpm.

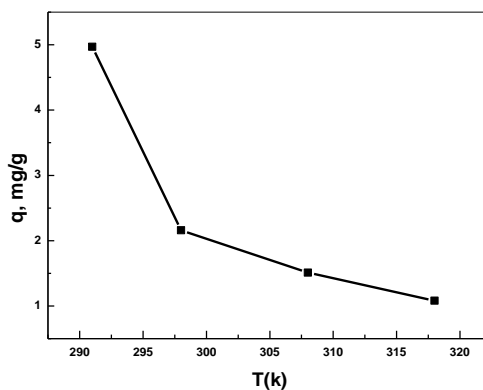


Figure 115: Effet de la température sur la capacité d'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $[\text{Cd(II)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\text{pH}_i = 5,0$, $m_{\text{résine}} = 0,050$ g, $V_{\text{aq}} = 5,0$ mL, $t = 60$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

La figure 114 montre qu'une augmentation de la température, dans le domaine 18 – 45 °C fait diminuer le rendement d'extraction de 44,2 à 9,6 % lorsque la température augmente de 18 à 45 °C. De même, La courbe de la figure 115 montre qu'une augmentation de la température, dans ce

même domaine, fait diminuer la capacité de sorption de la résine de 4,97 à 1,08 mg/g. Ces résultats peuvent être attribués à :

- Une possible augmentation de l'hydrophobie de la résine avec le chauffage,
- La nature exothermique du processus d'extraction,
- Un possible gonflement des billes de la résine qui change la morphologie de la résine (changement dans la taille et le nombre des pores et cavités).

V.2.5.2- Calcul des paramètres thermodynamique

L'étude réalisée pour suivre l'effet de la température sur l'efficacité de la résine Lewatit TP 214 dans la sorption de Cd(II) est utilisée pour le calcul des paramètres thermodynamique tels que : la variation d'énergie libre standard de Gibbs (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation de l'entropie (ΔS°) lors de la sorption de Cd(II) [52].

La figure 116 montre l'évolution logarithmique du coefficient de distribution ($\text{Log } K_d$) en fonction de l'inverse de la température. Le tableau 27 résume les données thermodynamiques calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire.

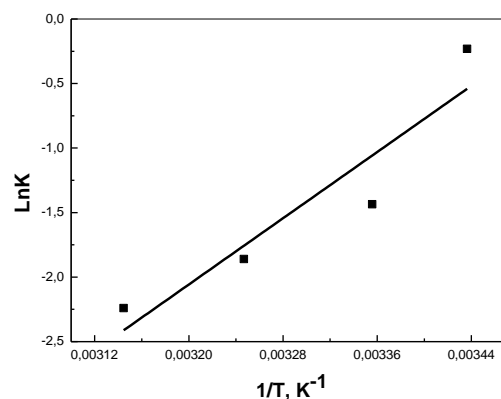


Figure 116 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 214, $[Cd(II)]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $pH_i = 5,0$, $m_{résine} = 0,050$ g, $V_{aq} = 5,0$ mL, $t = 60$ mn, $\varnothing = 250$ tpm

Tableau 27 : Grandeurs thermodynamiques de l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214

	ΔG° , (kJ/mol)				ΔH° , (kJ/mol)	ΔS° , (J/mol.K)
Température(K)	291	298	308	318	-53,33	-187,73
Valeurs	-0,56	-3,55	-4,76	-5,92		

De ce tableau, on peut conclure que :

- ❖ La valeur négative de ΔH° montre le caractère exothermique de l'extraction,
- ❖ Les valeurs négatives de ΔG° montrent que l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214 est un processus spontané,

- ❖ La valeur négative de ΔS° indique la diminution du désordre dans le milieu par la formation de complexes plus stables dans la phase solide (résine).

VI. Extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 214

Ce travail porte sur l'application de la résine Lewatit TP 214 dans l'extraction liquide-solide du cation Pb^{2+} à partir d'une solution synthétique de nitrate de plomb(II). Afin d'optimiser les facteurs opératoires de l'extraction, l'étude paramétrique suivante a été menée.

VI.1- Effet du pH initial

Le pH de la phase aqueuse est un facteur important dans le contrôle du mouvement d'une particule chargée positivement d'une phase à une autre. Le pH peut agir simultanément sur la prédominance des espèces de Pb^{2+} présentes en solution et sur la forme acide ou basique de l'échangeur de cation (Lewatit TP 214). L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de l'ion Pb^{2+} a été réalisée en variant le pH initial, de la phase aqueuse, entre 1,7 et 5,5. Les figures 117 et 118 montrent que le rendement d'extraction et la capacité de sorption sont peu sensibles au changement de pH. Lorsque le pH varie de 1,36 à 5,51, le rendement d'extraction et la capacité de sorption ne changent que de 43 à 52 % et de 8,9 à 10,77 mg/g, respectivement. A des valeurs de $pH > 6,5$, les ions du Pb^{2+} se précipitent sous forme de $Pb(OH)_2$.

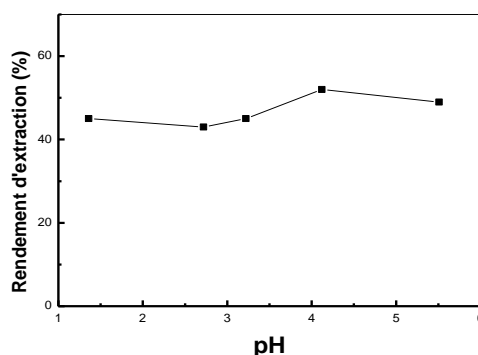


Figure 117: Effet du pH de la solution sur le rendement d'extraction des ions de Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214, $[Pb]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M, $m = 0,050$ g, $V = 5$ mL, $\emptyset = 250$ μ m

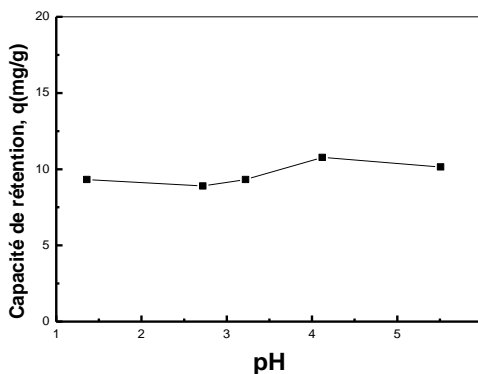


Figure 118 : Effet du pH de solution sur La capacité de rétention des ions de Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214, $[Pb]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M, $m = 0,050$ g, $V = 5$ mL, $\emptyset = 250$ μ m

IV.2- Effet du temps de contact

Les figures 119 et 120, suivantes, montrent respectivement l'évolution du rendement d'extraction ainsi que la capacité de sorption des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit 214 lorsque le temps d'agitation, sur un banc vibrant, varie de 0 mn à 180 mn. On remarque que l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. A l'équilibre, la capacité de sorption est égale à 11,08 mg/g à une concentration en $[Pb^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'extraction passe par deux phases; une première phase rapide et une deuxième lente. Ceci résulte de la grande disponibilité des sites actifs libres de l'extractant au début du contact entre les deux phases et qui devient faible au fur et à mesure que l'extraction des ions Pb(II) avance dans le temps.

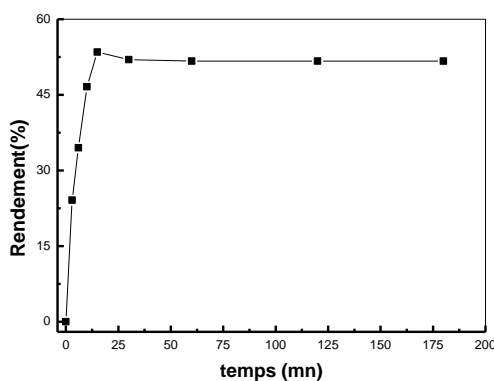


Figure 119: Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214, $[Pb(II)]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M, $m = 0.050$ g, $V = 5$ mL, $pH_i = 4,5$, $\emptyset = 250$ tpm.

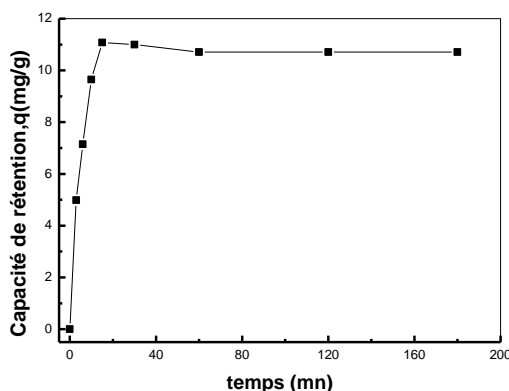


Figure 120: Effet du temps de contact sur la capacité de rétention des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214, $[Pb(II)]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M, $m = 0.050$ g, $V = 5$ mL, $pH_i = 4,5$, $\emptyset = 250$ tpm.

IV.2.1- Modélisation de la cinétique de sorption des ions Pb(II)

Pour analyser la cinétique de sorption des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214, deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude: le modèle de pseudo-premier ordre et le

modèle de pseudo-second ordre. Les figures 121 et 122 représentent les tracés des équations linéarisées des deux modèles cinétiques choisis et testés pour étudier la cinétique d'extraction de Pb(II) sur la résine Lewatit TP 214.

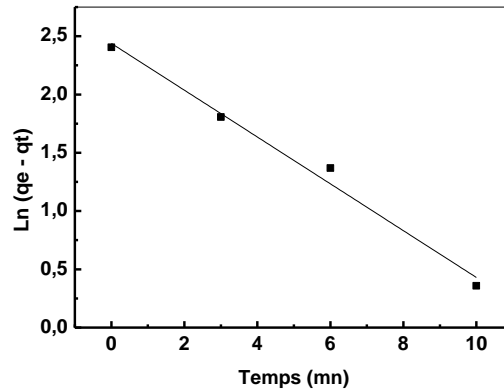


Figure 121 : Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption des ions Pb²⁺ par la Lewatit TP 214, [Pb(II)]₀ = 1,0 10⁻³ M, m = 0.050 g, V = 5 mL, pHi = 4,5, Ø = 250 tpm

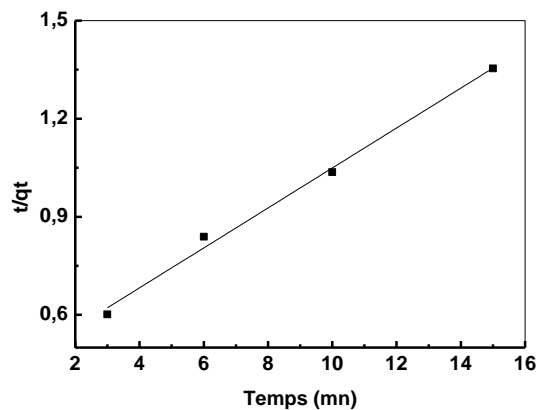


Figure 122: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à la cinétique de sorption des ions Pb²⁺ par la Lewatit TP 214, [Pb(II)]₀ = 1,0 10⁻³ M, m = 0.050 g, V = 5 mL, pHi = 4,5, Ø = 250 tpm

Tableau 28: Paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'extraction de Pb²⁺ par la résine Lewatit TP 214

Modèle/variables	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
R	0,994	0,997
q _e cal. (mg/g)	11,45	16,36
q _e exp. (mg/g)	11,08	11,08
Constante de vitesse	0,2009 min ⁻¹	0,0085g/mg.min

De ces deux figures et des valeurs des constantes des modèles indiquées dans le tableau 28, on remarque clairement que les données expérimentales sont bien décrites par le modèle cinétique du pseudo-premier ordre. La capacité de rétention calculée (q_e = 11,45 mg/g) est très proche à celle déterminée expérimentalement (q_e = 11,08 mg/g) et le coefficient de corrélation (R) est satisfaisant (R = 0,994). Ce résultat montre que le modèle du pseudo premier ordre est le plus

adéquat pour décrire la cinétique de sorption du Pb(II) sur la résine Lewatit TP 214 dans les conditions opératoires adoptées.

IV.2.2- Etude de la diffusion des ions Pb(II)

La sorption d'un analyte quelconque est régie par le modèle diffusionnel le plus lent. Afin de voir quel est le modèle diffusionnel adéquat pour décrire les résultats expérimentaux, on a testé les trois modèles suivants : diffusion externe, diffusion intra-particulaire et la diffusion par réaction chimique.

L'application de ces modèles aux données expérimentale de cinétique de sorption des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 214, a donné les résultats montrés dans les figures 123, 124 et 125, et le tableau 29.

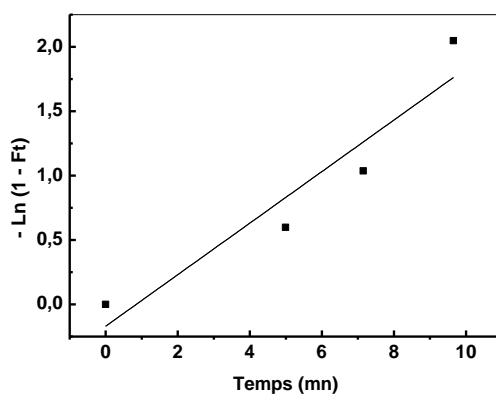


Figure 123: Modèle de diffusion externe appliqué à la cinétique de sorption des ions Pb²⁺ sur la résine Lewatit TP214, [Pb(II)]₀ = 1,0 10⁻³ M, m = 0.050 g, V = 5 mL, pHi= 4,5, Ø = 250 tpm.

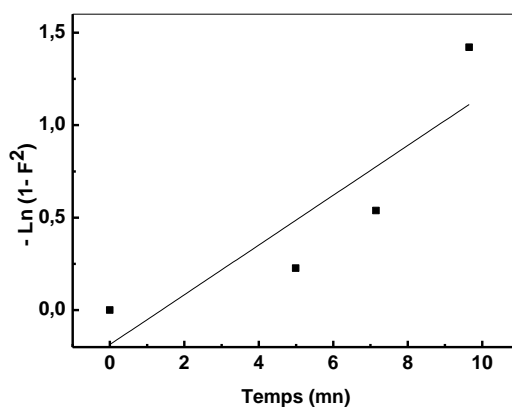


Figure 124: Modèle de diffusion intra-particulaire appliqué à la cinétique de sorption des ions Pb²⁺ sur la résine Lewatit TP214, [Pb(II)]₀ = 1,0 10⁻³ M, m = 0.050 g, V = 5 mL, pHi = 4,5, Ø = 250 tpm.

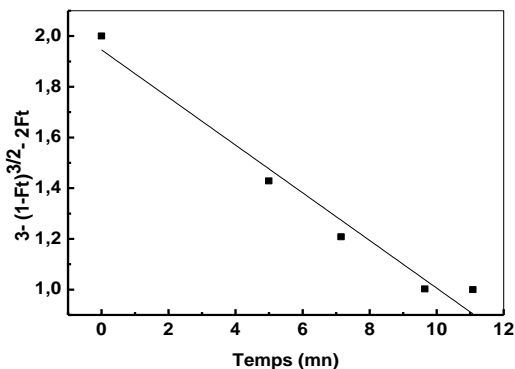


Figure 125: Modèle de diffusion par réaction chimique appliqué à la cinétique de sorption des ions Pb^{2+} sur la résine Lewatit TP214, $[Pb(II)]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $pHi = 4,5$, $\emptyset = 250$ tpm.

Tableau 29: Paramètres des modèles diffusionnels pour l'extraction des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit TP214

Modèle diffusionnelle	$-\ln(1 - F) = K_1 t$		$-\ln(1 - F^2) = K_2 t$		$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = K_3 t$	
	K_1, min^{-1}	R	K_2, min^{-1}	R	K_3, min^{-1}	R
	0,200	0,951	0,134	0,882	0,094	0,985

Les résultats obtenus de ces différentes modélisations, montrent que le modèle de diffusion par réaction chimique s'adapte très convenablement avec les données expérimentales avec un coefficient de corrélation le plus élevé (voir tableau 29). Donc, on peut conclure que l'application d'une agitation optimale (très forte) a permis de négliger les limitations diffusionnelles au cours de l'extraction des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214.

VI.3 Effet de la concentration initiale en $Pb(II)$

L'effet de la concentration initiale en Pb^{2+} a été étudié en variant les concentrations initiales de Pb^{2+} de $1,0 \cdot 10^{-4}$ à $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L, tout en maintenant les autres paramètres opératoires constants. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 126 et 127 suivantes :

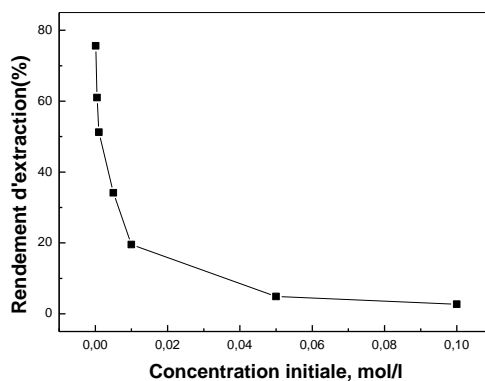


Figure 126: Influence de la concentration initiale en $Pb(II)$ sur le rendement d'extraction des ions de Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214, $pHi = 4,5$, $m = 0,050$ g, $V = 5$ mL, $t = 30$ mn, $\emptyset = 250$ tpm.

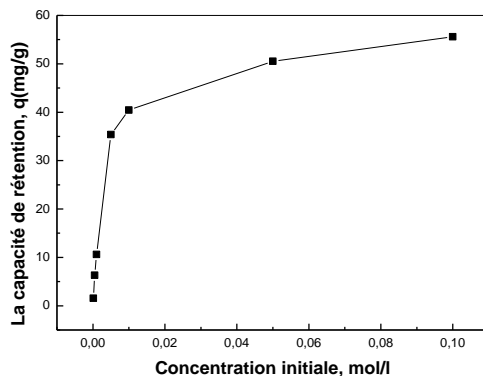


Figure 127: Influence de la concentration initiale en Pb(II) sur la capacité de rétention des ions de Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214, $pH_i = 4,5$, $m = 0,050$ g, $V = 5$ mL, $t = 30$ mn, $\varnothing = 250$ tpm.

Le processus de rétention est très influencé par la concentration initiale en Pb^{2+} . D'après la figure 127, on remarque que la capacité de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du Pb^{2+} , jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant une saturation. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs accessibles sur la résine pour la rétention du Pb(II). La capacité de rétention maximale $q_{max} = 55,59$ mg/g est atteinte à la concentration initiale en $[Pb^{2+}] = 0,1$ M.

VI.3.1- Modélisation de l'isotherme de sorption des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 214

Les résultats expérimentaux de l'effet du changement de la concentration en Pb(II) sur l'efficacité de son extraction, ont été décrits en utilisant toujours les deux modèles simples à savoir : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Les figures 128 et 129 suivantes résultent de l'application des ces deux modèles aux résultats obtenus expérimentalement.

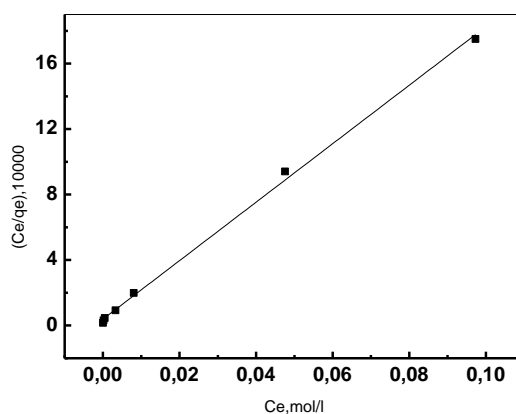


Figure 128: Modèle de Langmuir appliqué à l'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 214, $pH_i = 4,5$, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $t = 30$ mn, $\varnothing = 250$ tpm.

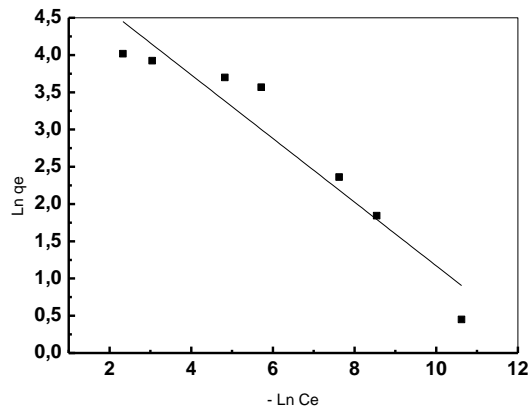


Figure 129: Modèle de Freundlich appliqué à l'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 214, $pH_i = 4,5$, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $t = 30$ mn, $\emptyset = 250$ tpm.

La figure 128, montre que l'isotherme d'adsorption des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214 est mieux décrite par le modèle de Langmuir, la valeur de q_{max} prédite par ce modèle est très proche de celle obtenue expérimentalement (voir tableau 30), avec un coefficient de corrélation égal à 0,999 (proche de l'unité). Concernant le modèle de Freundlich, on remarque d'après la figure 129 qu'il ne décrit pas bien les données expérimentales, avec un coefficient de corrélation faible.

Tableau 30: Paramètres calculés des isothermes de Langmuir et de Freundlich

Extractant	Modèle de Langmuir	Modèle de Freundlich
Résine Lewatit TP 214	$R = 0,999$ q_m (calc.) = 55,98 mg/g q_m (théo.) = 55,59 mg/g $K_L = 458.02$	$R = 0,958$ $K_F = 231,36$ $n = 2,34$

VI.4- Effet de la nature du sel ajouté à la phase aqueuse

Afin de voir l'effet de la présence d'un sel sur l'extraction de Pb^{2+} , on a fait une étude pour voir le comportement de l'extractant utilisé vis-à-vis de Pb^{2+} en présence de quantités déterminées des sels suivants : NaCl, KNO_3 , KCl et $NaNO_3$ (1,0 M). Les figures 130 et 131 représentent respectivement l'influence de la nature du sel ajouté, en phase aqueuse, sur le rendement d'extraction et sur la capacité de rétention des ions Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 214

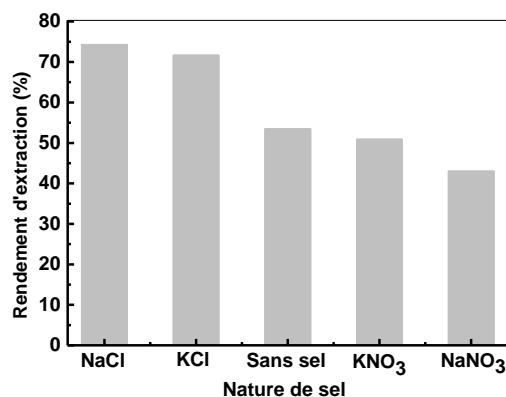


Figure 130: Effet de la nature du sel ajouté sur le rendement d'extraction des ions Pb(II) par la résine Lewatit 214, $\text{pH} \approx 4,0-5,0$, $m_{\text{résine}} = 0,050 \text{ g}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ mL}$, $[\text{Pb(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\varnothing = 250 \text{ } \mu\text{m}$.

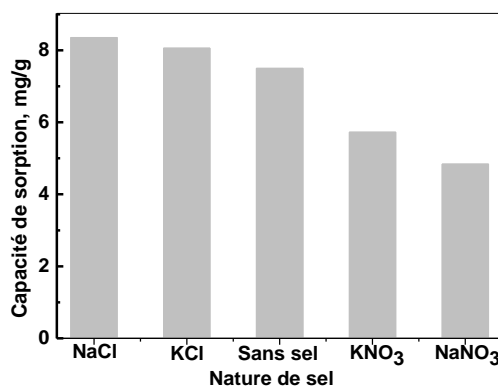


Figure 131: Effet de la nature du sel ajouté sur la capacité de rétention des ions Pb(II) par la résine Lewatit 214, $\text{pH} \approx 4,0-5,0$, $m_{\text{résine}} = 0,050 \text{ g}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ mL}$, $[\text{Pb(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\varnothing = 250 \text{ } \mu\text{m}$.

Ces figures montrent que les deux sels NaCl et KCl ont un effet positif sur l'extraction de Pb(II), alors que les deux autres sels NaNO₃ et KNO₃ défavorisent l'extraction en faisant chuter le rendement d'extraction.

VI.5 Effet de la température

La température est un paramètre qui peut beaucoup influencer une sorption en agissant sur la mobilité des analytes et sur la morphologie de la résine [35]. L'effet de la température sur la sorption a été étudié avec des températures comprises entre 21 et $65 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$. Les figures 132 et 133 montrent l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption (q_t) des ions Pb⁺² par la résine Lewatit TP 214.

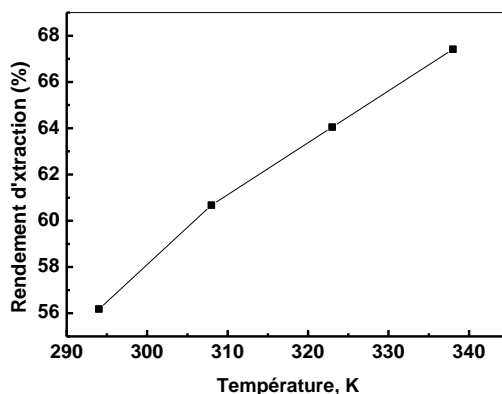


Figure 132: Effet de la température sur le rendement d'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 214, $[Pb(II)]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,050$ g, $V = 5$ mL, $pH_i = 4,5$, $\emptyset = 250$ tpm.

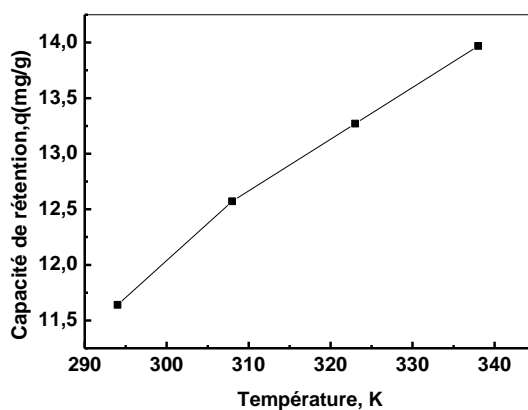


Figure 133: Effet de la température sur la capacité de rétention de Pb(II) par la résine Lewatit TP 214, $[Pb(II)]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,050$ g, $V = 5$ mL, $pH_i = 4,5$, $\emptyset = 250$ tpm.

D'après ces figures, une augmentation de la température favorise l'extraction des ions Pb(II) par la résine Lewatit TP 214, dans les conditions opératoires testées. Ainsi, le rendement d'extraction passe de 56,1 % à 67,5 % lorsque la température augmente de 21 à 65 °C, de même, la capacité de sorption augmente de 11,6 à 13,8 mg/g.

Ce comportement peut être attribué à :

- La présence d'un processus d'extraction endothermique,
- Une mobilité des ions Pb(II), dans les différentes phases, plus grande avec le chauffage,
- Un possible gonflement des billes de la résines rendant les pores et les cavités de la résines plus aptes à retenir plus de Pb(II).

Le calcul des différents paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) (voir le tableau 31) a été réalisé par voie graphique en traçant de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure 134).

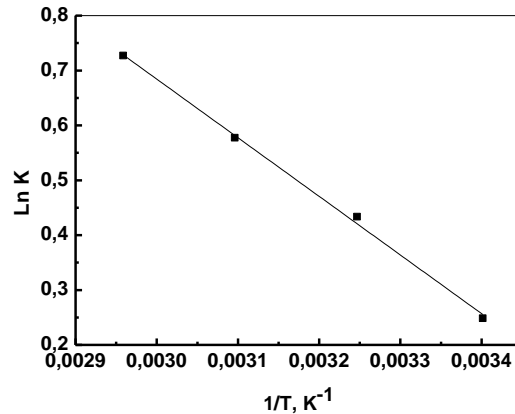


Figure 134: Evolution de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 214, $[\text{Pb(II)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $m = 0,050 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 4,5$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

Tableau 31: Grandeurs thermodynamiques pour la sorption de Pb(II) par la résine Lewatit TP 214

Température (K)	ΔG° , (kJ/mo)				ΔH° , (kJ/mol)	ΔS° , (J/mol.K)
	294	308	323	338		
Valeurs	-0,61	-1,11	-1,55	-2,04	+ 8,88	+ 31,65

Du tableau 31, on remarque que:

- ❖ La valeur positive de ΔH° confirme le caractère endothermique déjà supposé pour le processus d'extraction,
- ❖ Les valeurs négatives de ΔG° montrent le caractère spontané de l'extraction,
- ❖ La diminution de la valeur de ΔG° avec l'augmentation de la température, montre que l'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 214 est plus efficace à température élevée,
- ❖ La valeur positive de ΔS° montre que l'avancement de l'extraction est accompagné par une augmentation dans l'entropie du milieu.

VII. Etude de la sorption de La(III) et de Pb(II) par un plan factoriel 3³

VII.1 Introduction

L'étude préliminaire précédemment présentée (étude systématique) montre que le rendement ainsi que la capacité d'extraction des métaux étudiés par les résines Lewatit dépend de plusieurs paramètres qui n'agissent pas de la même manière. Il est donc utile d'effectuer un plan d'expérience pour identifier les paramètres les plus influant lors d'élimination de ces éléments. Dans cette partie de notre travail, on a essayé d'utiliser un plan factoriel 3³ pour suivre la sorption de La(III) et de Pb(II), à partir de solutions aqueuses de nitrate, sur les deux résines, la Lewatit TP 207 et la Lewatit TP 260. Le nombre d'expérience réalisé avec chaque résine et pour chaque métal est de 27 plus 03 expériences effectuées au centre pour juger de la validité des mesures.

VII.2 L'extraction du La(III) par la Lewatit TP 207

VII.2.1- Le domaine expérimental

Les résultats de l'optimisation du procédé de sorption de La(III) par la résine Lewatit TP 207, obtenus par méthode traditionnelle (changement d'un seul facteur à la fois), nous ont conduits à choisir les facteurs les plus influents, à savoir le temps de contact, le pH et la concentration initiale de la solution aqueuse en métal. Le choix de la région d'étude expérimentale qui s'étend sur un intervalle de variation des facteurs est comme suit :

- Le temps de contact (t) de l'extraction compris entre 2 min et 20 min,
- Le pH initial de la phase aqueuse compris entre 1 et 5,5,
- La concentration initiale en La(III), en phase aqueuse, varie de 10⁻⁴ à 7.10⁻² mol/L.

Le tableau 32 montre les trois facteurs choisis ainsi que leurs valeurs sur les trois niveaux (minimal, moyen et maximal) adoptées pour cette étude.

Tableau 32: Les domaines expérimentaux des facteurs étudiés dans l'optimisation de l'extraction

Facteur réel	symbole	unité	Niveau bas (-1)	Centre (0)	Niveau haut (+1)
T	X ₁	min	2	14	30
pH	X ₂	-	1,0	3,3	5,5
[La(III)] _i	X ₃	mol/L	1,0 10 ⁻⁴	3,5 10 ⁻²	7,0 10 ⁻²

VII.2.2- La matrice d'expériences

La matrice d'expérience qui montre le rendement d'extraction de l'ion métallique La³⁺ par la résine Lewatit TP207, est mentionnée dans le tableau 33 suivant :

Tableau 33 : Résultats de l'application du plan factoriel 3^3 à la sorption de La(III) par la résine Lewatit TP 207

Numéro de l'expérience	t, (X ₁)	pH, (X ₂)	[La(III)] _i , (X ₃)	R(%), (Y)
1	-1	-1	-1	8.88
2	-1	-1	0	8.33
3	-1	-1	1	3.42
4	-1	0	-1	47.50
5	-1	0	0	19.86
6	-1	0	1	5.52
7	-1	1	-1	28.98
8	-1	1	0	16.09
9	-1	1	1	6.00
10	0	-1	-1	0
11	0	-1	0	0
12	0	-1	1	12.84
13	0	0	-1	89.94
14	0	0	0	23.22
15	0	0	1	7.21
16	0	1	-1	100
17	0	1	0	21.01
18	0	1	1	11.33
19	1	-1	-1	0
20	1	-1	0	0
21	1	-1	1	13.28
22	1	0	-1	94.39
23	1	0	0	27.75
24	1	0	1	14.62
25	1	1	-1	100
26	1	1	0	35.33
27	1	1	1	15.31
28	0	0	0	20.52
29	0	0	0	20.93
30	0	0	0	21.35

* Trois expériences supplémentaires, au point central (0, 0, 0), ont été ajoutées pour juger la validité des mesures dans le domaine de confiance choisis (95%).

VII.2.3 Réalisation du modèle mathématique

Les valeurs des coefficients (a) sont reportées dans le tableau 34 ci après :

Tableau 34 : Valeurs des coefficients

(R%)	coefficient	valeur
Constant	a ₀	26,33
t	a ₁	8,67
pH	a ₂	16,69
[La(III)] _i	a ₃	- 21,12
t × pH	a ₁ a ₂	8,91
t × [La(III)] _i	a ₁ a ₃	- 6,73
pH × [La(III)] _i	a ₂ a ₃	- 18,08
t × t	a ₁ ²	- 4,77
pH × pH	a ₂ ²	- 15,51
[La(III)] _i × [La(III)] _i	a ₃ ²	14,22
t × pH × [La(III)] _i	a ₁ a ₂ a ₃	- 10,05

L'équation mathématique du modèle peut être réduite à l'expression 17 suivante :

$$Y = 26,33 + 8,67 X_1 + 16,69 X_2 - 21,12 X_3 + 8,91 X_1 X_2 - 6,73 X_1 X_3 - 18,08 X_2 X_3 - 4,77 X_1^2 - 15,51 X_2^2 + 14,22 X_3^2 - 10,05 X_1 X_2 X_3 \quad (17)$$

VII.2.4- Conclusion

Les signes négatifs précédant les coefficients signifient que le rendement d'extraction (R%) diminue avec l'accroissement de la variable ou des produits des variables concernés. D'après les coefficients du polynôme, les déductions suivantes peuvent être soulevées :

- ❖ L'effet du paramètre de temps de contact (X_1) par le coefficient (a_1) et l'effet de pH (X_2) de la solution aqueuse (a_2) sont positifs et augmentent le rendement de l'extraction du lanthane par la résine Lewatit TP 207,

- ❖ L'effet de la concentration en métal, a_3 , est négatif ce qui se traduit par une baisse du rendement d'extraction avec l'augmentation de la concentration en La(III),

- ❖ Un effet favorable de l'effet combiné des deux paramètres : temps de contact et le pH ($X_1 X_2$), est observé,

- ❖ Les effets des interactions binaires des deux paramètres $X_1 X_3$ et de celui de $X_2 X_3$ agissent dans le sens inverse de l'accroissement du rendement d'extraction,

- ❖ L'effet du facteur X_3 montre une interaction quadratique positive très importante sur le rendement d'extraction, alors que celle des facteurs X_1 et X_2 sont négatives,

- ❖ L'interaction tertiaire des trois paramètres a montrés un effet négatif important sur le rendement de l'extraction.

VII.2.5- Surface de réponse

Les surfaces de réponse sont des graphiques à trois dimensions, le plan horizontal de la figure matérialise le domaine de variation de deux facteurs; l'axe vertical matérialise la réponse à partir du modèle. Au-delà de deux facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal.

Le domaine expérimental étant défini à partir de la variation de trois facteurs, l'analyse graphique du modèle consiste à restituer l'équation de ce dernier sous forme des surfaces de réponses dans un repère à trois axes, et de suivre l'effet de la variation de deux paramètres simultanément sur la réponse (R, %), tout en gardant le troisième dans sa valeur minimale, moyenne et maximale [53].

Il est possible de projeter la surface dans le plan horizontal afin d'obtenir des courbes iso-réponses, cela nous donne une vision d'analyse sous un autre angle qui permet de compléter les surfaces de réponse. Elles s'interprètent comme les courbes de niveaux, dessinées sur une carte topographique. Tout comme pour les surfaces de réponse, cette représentation ne fait

intervenir que deux facteurs à la fois, les autres (dans notre cas, le troisième facteur) devant être fixés à un niveau constant [53].

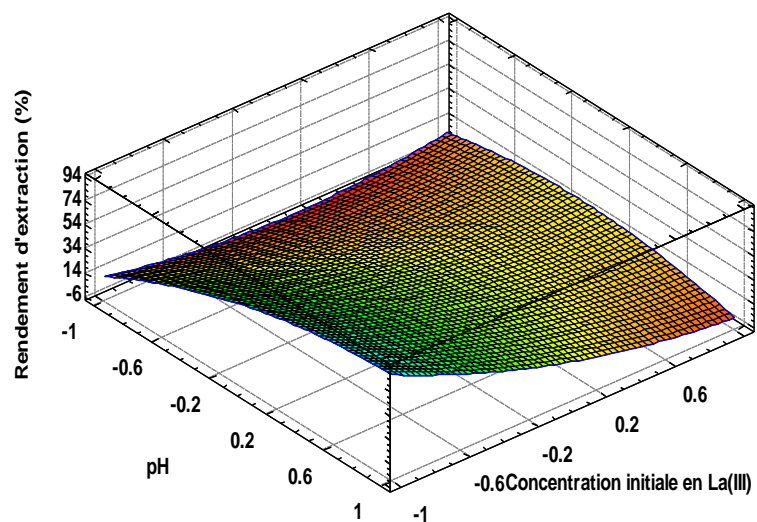
L'étude des différentes combinaisons des facteurs ont été visualisés par une vue tridimensionnelle, afin de connaître leur influence sur le rendement d'extraction (Figure 135, 136 et 137). Ces surfaces de réponses ont été présentées en fonction de deux facteurs à la fois, en tenant le troisième facteur à un niveau fixe (tableau 35). Cela nous permet de constater comment agissent ces facteurs en passant du minimum au maximum en combinaison avec le troisième, la réponse dépend directement de ce dernier facteur.

Tableau 35 : Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs

Variable codée fixée	Modèle polynomiale
$X_1 = 0$	$Y = 26,33 + 15,69X_2 - 21,12 X_3 - 18,08 X_2X_3 - 15,51 X_2^2 + 14,22 X_3^2$
$X_2 = 0$	$Y = 26,33 + 8,67 X_1 - 21,12 X_3 - 6,73 X_1X_3 - 4,77 X_1^2 + 14,22X_3^2$
$X_3 = 0$	$Y = 26,33 + 8,67 X_1 + 15,69 X_2 + 8,91 X_1X_2 - 4,77 X_1^2 - 15,51 X_2^2$

VII.2.5.1- Surface de réponse en fonction de pH et de la $[La(III)]_i$ à $t = 14$ min : D'après la figure 135, On constate que la surface de réponse est courbée, avec un sommet, on remarque que plus le pH de la phase aqueuse augmente plus le rendement d'extraction augmente, pour des concentrations initiales en lanthane faibles. Alors que l'augmentation de la concentration en métal diminue considérablement le rendement d'extraction.

D'autre part, l'analyse des iso-courbes verticalement et horizontalement, permet d'obtenir des valeurs non mesurées pendant les expériences. On remarque qu'aussi ici, il est clair que l'augmentation du pH augmente le rendement d'extraction, alors que l'augmentation de la concentration initiale diminue ses valeurs [54].



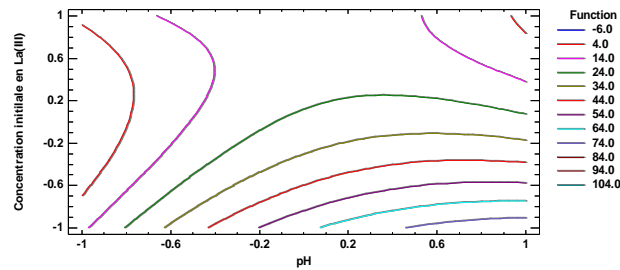


Figure 135 : La surface de réponse et la courbe iso-réponse montrant l'effet de pH et de la concentration en métal et leur effet mutuel sur le rendement d'extraction avec $X_1 = 0$

VII.2.5.2- Surface de réponse en fonction de t et de la $[La(III)]_i$ à pH = 3 : L'analyse horizontale et verticale des graphes de la surface de réponse et iso-réponse, présentés sur la figure 136 avec une valeur de pH médiane (pH = 3), montre que le rendement d'extraction change lorsque les deux facteurs changent. On peut constater une évolution strictement décroissante de la réponse (R, %) en fonction de la concentration initiale en métal, en plus, on peut noter que le rendement d'extraction augmente lorsque le temps de contact augmente.

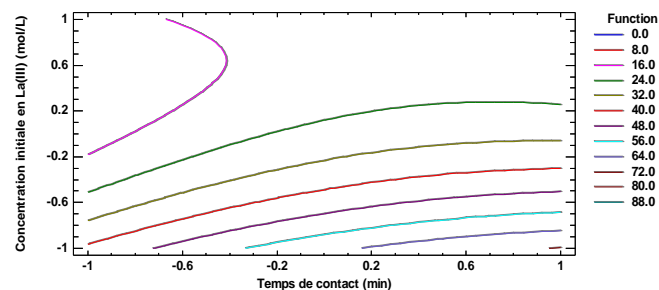
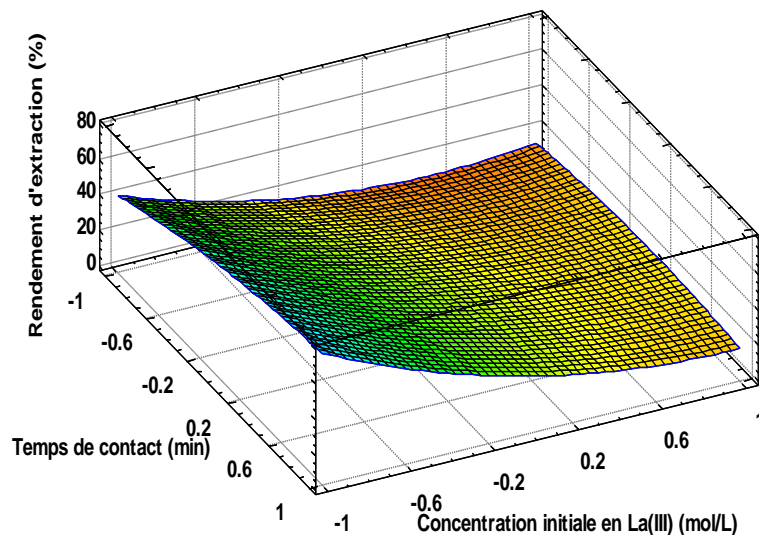


Figure 136 : La surface de réponse et la courbe iso-réponse montrant l'effet de temps de contact et de la concentration en métal et leur effet mutuel sur le rendement d'extraction avec $X_2 = 0$

VII.2.5.3- Surface de réponse en fonction de t et de pH à $[La(III)]_i = 3.5 \cdot 10^{-2} M$: D'après la figure 137, on constate que la réponse n'augmente que légèrement lorsque le temps

d'agitation augmente (axe du temps de contact), et fortement lorsque le pH augmente (axe du pH). En outre, la réponse atteint la valeur maximale lorsque le pH est proche de son niveau le plus haut.

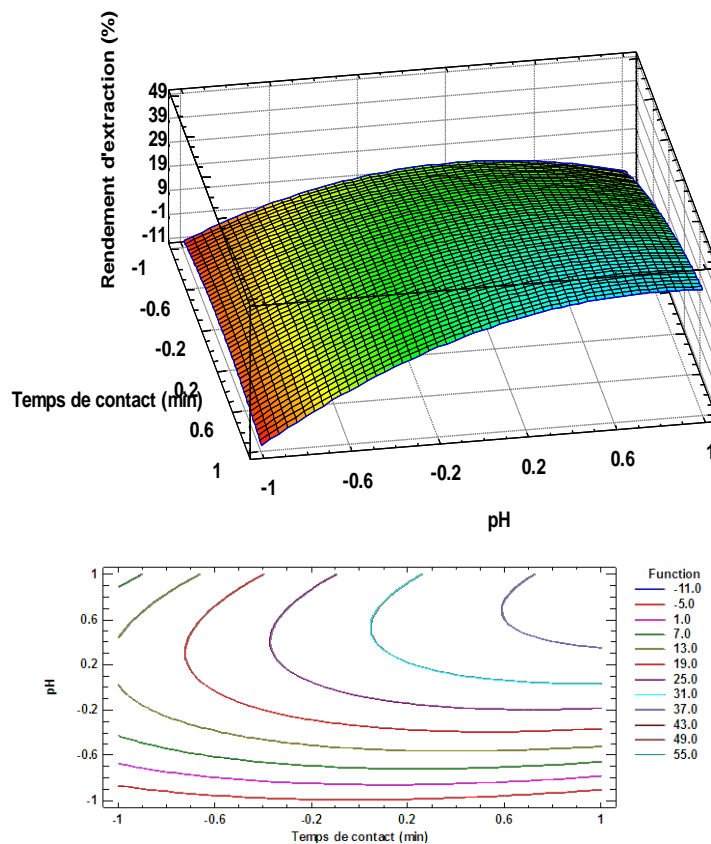


Figure 137 : La surface de réponse et la courbe iso-réponse montrant l'effet de temps de contact et de pH et leur effet mutuel sur le rendement d'extraction avec $X_3 = 0$

VII.2.6- Qualité du modèle

Pour juger la reproductibilité de notre modèle mathématique, il faut vérifier si ce modèle décrit avec précision le processus étudié en déterminant quels sont les coefficients qui peuvent être négligés et quels sont les effets individuels ou combinés les plus influençant sur le processus d'extraction du La(III) par la Lewatit TP 207, en déterminant le test t de Student et le test de Fisher [55,56]. L'adéquation du modèle dépend fortement de la précision des expériences menées. Dans notre cas, les principales erreurs proviennent des mesures de volume, de poids et du dosage. A cet effet, trois tentatives supplémentaires au point central (0, 0, 0) sont nécessaires pour estimer l'erreur moyenne dans la valeur de chaque coefficient, sur la base de la variance aléatoire. Les calculs effectués sont résumés dans le tableau 36 suivant.

Tableau 36 : Calculs de test de Student

Paramètres	Symbole	Valeur
Rendement moyen au point (0,0,0)	y_0	20,94
Variance au carré	S^2	0,176
Racine carrée de la variance.	S	0,42
*Facteur de risque (choix arbitraire).	α	0,05, (95%)
*Facteur de Student critique	t_c	4,3
Facteur de Student calculé	Δa_i	0,347
Nombre de coefficients restants	R	11
Modèle de réponse à (0, 0,0)	$a_0(y_{000})$	30,367
Moyenne des rendements (27 expériences)	Y_m	26,329
Ecart sur le rendement moyen	d	9,43
Erreur sur l'écart sur le rendement moyen	Δd	1,099
Variance résiduelle	S_r^2	6510,845
Degré de liberté	v_1	16
Test de Fisher	F	36902,58

$\alpha = 0,05$ (5%) est choisi arbitrairement. Dans notre étude un domaine de confiance égale à 95% est jugée satisfaisant.

Ainsi, avec une confiance de 95% (c'est-à-dire $\alpha = 0,05$), et pour une variance 2 (c'est-à-dire pour trois expériences au point central), l'intervalle de confiance pour tous les coefficients estimés à partir de 27 séries ($N = 27$) sera $\Delta a_i = \pm 0,347$. Donc, à partir de la valeur de test de Student, il en résulte que chaque coefficient inférieur à cette valeur ($|a_i| < |\Delta a_i|$) sera exclue du modèle mathématique. Dans notre cas, tous les coefficients sont largement supérieurs à cette valeur (0,347), Tous les coefficients ont un effet significatif sur le rendement d'extraction et donc on n'a rien à éliminer.

Pour déterminer les valeurs optimales des trois paramètres choisis, une méthode plus précise consiste à dériver le modèle polynomial. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 37 suivant :

Tableau 37 : Valeurs optimales des paramètres

Paramètre	Variable codée	Valeurs réelles
Temps de contact (min)	$X_1 = - 0,37$	11
pH	$X_2 = 0,67$	4,3
Concentration initiale en La(III) (mol/L)	$X_3 = - 0,52$	$7,7 \cdot 10^{-3}$

On remarque bien que les calculs d'optimisation ont donné des valeurs dans les domaines choisis (temps de contact de 11 min, pH = 4,3 et $[La(III)]_0 = 7,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L), ce qui confirme encore une fois le choix judicieux des gammes des paramètres et l'exactitude du modèle développé pour décrire la corrélation entre les facteurs étudiés et son application dans l'extraction du lanthane. Le rendement d'extraction optimal de lanthane(III) par la résine Lewatit TP 207 est de 46,49% à pH = 4,3, $[La(III)]_0 = 7,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L et pendant un temps d'agitation égale à 11 minutes.

VII.3 Extraction du La(III) par la Lewatit TP 260

VII.3.1- Le domaine expérimental

Compte tenu des résultats des expériences préliminaires précédentes (étude systématique), les domaines de variation des trois facteurs choisis (temps de contact, pH et $[La(III)]_i$) sont comme suit :

$2 \text{ min} \leq t \leq 30 \text{ min}$	$1,1 \leq \text{pH} \leq 6,0$	$1,010^{-4} \leq [La(III)]_i \leq 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
--	-------------------------------	--

Tableau 38 : Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle

Facteurs	variables codées	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau élevé (+1)
t, (min)	X_1	2	14	30
pH	X_2	1,1	3,5	6,0
$[La^{3+}]_0(\text{mol/L})$	X_3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$

VII.3.2- La matrice d'expériences

La matrice d'expérience qui montre le rendement d'extraction de l'ion métallique La^{3+} par la résine Lewatit TP260, est mentionnée dans le tableau 39 suivant :

Tableau 39 : Résultats de l'application du plan factoriel 3^3 à la sorption de La(III) par la résine Lewatit TP 260

Numéro de l'expérience	Temps de contact (X_1)	pH (X_2)	$[La(III)]_i$ (X_3)	Fonction de réponse, R (%), (Y)
1	-1	-1	-1	70.44
2	-1	-1	0	10.92
3	-1	-1	1	8.46
4	-1	0	-1	93.87
5	-1	0	0	2.63
6	-1	0	1	2.54
7	-1	1	-1	91.29
8	-1	1	0	12.23
9	-1	1	1	11.01
10	0	-1	-1	97.9
11	0	-1	0	15.28
12	0	-1	1	12.7
13	0	0	-1	95.07
14	0	0	0	28.58
15	0	0	1	9.55
16	0	1	-1	93.87
17	0	1	0	30.59
18	0	1	1	17.03
19	1	-1	-1	100
20	1	-1	0	22.48
21	1	-1	1	16.74
22	1	0	-1	91.29
23	1	0	0	35.01
24	1	0	1	18.47
25	1	1	-1	85.97
26	1	1	0	36.97
27	1	1	1	20.98
28	0	0	0	26.76
29	0	0	0	23.36
30	0	0	0	19.11

VII.3.3- Réalisation du modèle mathématique

Les valeurs des coefficients (a) sont reportées dans le tableau 40 ci après :

Tableau 40 : Valeurs des coefficients

(R%)	coefficient	valeur
Constant	a_0	41,92
t	a_1	6,92
pH	a_2	2,50
$[La(III)]_i$	a_3	- 39,01
t \times pH	$a_1 a_2$	- 1,66
t \times $[La(III)]_i$	$a_1 a_3$	1,04
pH \times $[La(III)]_i$	$a_2 a_3$	0,69
t \times t	a_1^2	- 3,88
pH \times pH	a_2^2	- 0,046
$[La(III)]_i \times [La(III)]_i$	a_3^2	30,43
t \times pH \times $[La(III)]_i$	$a_1 a_2 a_3$	4,57

L'équation mathématique du modèle peut être réduite à l'expression 18 suivante :

$$Y = 41,92 + 6,92 X_1 + 2,50 X_2 - 39,01 X_3 - 1,66 X_1 X_2 + 1,04 X_1 X_3 + 0,69 X_2 X_3 - 3,88 X_1^2 - 0,046 X_2^2 + 30,43 X_3^2 + 4,57 X_1 X_2 X_3 \quad (18)$$

VII.3.4- Conclusion

D'après les coefficients de ce polynôme, c'est l'effet du paramètre temps de contact (X_1) par le coefficient (a_1) qui a la plus grande influence positive sur le rendement de l'extraction par rapport aux effets des autres paramètres seuls ou combinés.

Les signes négatifs précédant les coefficients signifient que le rendement d'extraction (R, %) diminue avec l'accroissement de la variable seul ou combiné avec d'autres. Les rendement d'extraction augmentent avec l'augmentation du pH et diminuent quand X_3 (concentration initiale) augmente.

L'effet des interactions binaires de deux paramètres $X_1 X_2$ agissent dans le même sens que le paramètre de la concentration pris séparément. Car il fait diminuer le taux d'extraction. Alors qu'on remarque un effet favorable de l'effet binaire des deux paramètres : temps de contact/la concentration initiale ($X_1 X_3$) et le pH/la concentration initiale ($X_2 X_3$). Concernant les effets quadratiques, un effet très important est remarqué pour le facteur X_3 contrairement aux facteurs X_1 et X_3 qui sont très faibles. L'interaction tertiaire des trois paramètres a montrés un effet favorable sur le rendement de l'extraction.

VII.3.5- Surface de réponse

Les figures 138, 139 et 140 présentent le tracée de la surface de réponse à trois reprises en fixant successivement les trois paramètres à des valeurs centrales, selon les équations

suivantes (Tableau 41). Le voisinage autour de ces valeurs centrales est censé d'inclure l'optimum du rendement d'extraction du la(III).

Tableau 41 : Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs.

Variable codée fixée	Modèle polynomial
$X_1 = 0$	$Y = 41,92 + 2,50 X_2 - 39,01 X_3 + 0,69 X_2 X_3 - 0,046 X_2^2 + 30,43 X_3^2$
$X_2 = 0$	$Y = 41,92 + 6,92 X_1 - 39,01 X_3 + 1,04 X_1 X_3 + 3,88 X_1^2 + 30,43 X_3^2$
$X_3 = 0$	$Y = 41,92 + 6,92 X_1 + 2,50 X_2 - 1,66 X_1 X_2 - 3,88 X_1^2 - 0,046 X_2^2$

VII.3.5.1- Surface de réponse en fonction de pH et de la [La(III)]_i à t = 14 min : D'après la figure 138 suivante, on constate que la réponse (R, %) diminue sur l'axe de la concentration initiale, et elle augmente légèrement sur l'axe de pH. En outre, l'influence de la concentration initiale est plus remarquable par rapport à l'influence de pH.

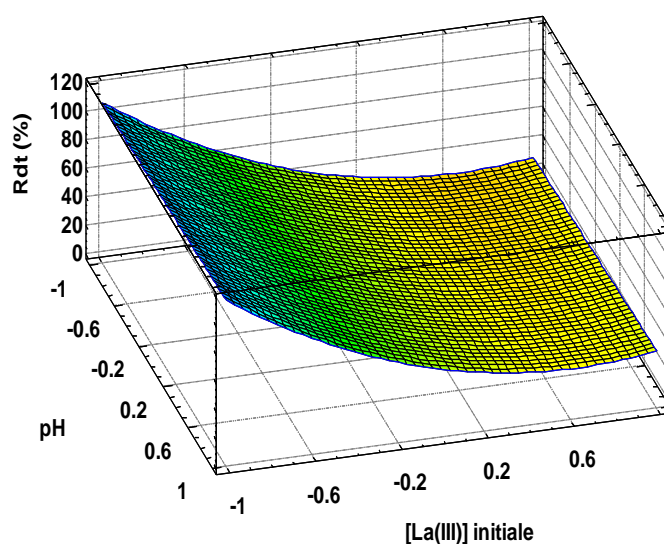


Figure 138 : Surface de réponse de l'extraction des ions La(III) par la Lewatit TP 260, en fonction du pH et de $[La^{3+}]_0$, ($X_1 = 0$)

VII.3.5.2- Surface de réponse en fonction de t et de la [La(III)]_i à pH = 3,5: De même, la figure 139 montre que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, et augmente avec le temps de contact. L'effet de la concentration initiale des ions métalliques visualisés dans les Figures 138 et 139, indiquent que le rendement d'extraction a progressivement diminué avec l'augmentation de la concentration initiale de La(III). Cela est dû au manque de sites actifs sur la surface de la résine [57].

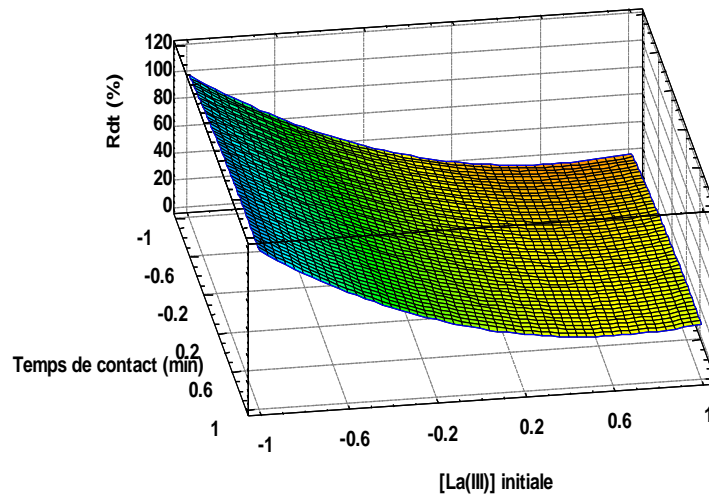


Figure 139: Surface de réponse de l'extraction des ions La(III) par la Lewatit TP 260, en fonction du temps de contact et de $[La^{3+}]_0$, ($X_2 = 0$)

VII.3.5.3- Surface de réponse en fonction de t et de pH à $[La(III)]_i = 3,5 \cdot 10^{-2} M$: On constate, d'après la figure 140, que la réponse augmente simultanément en fonction du temps de contact et du pH de la phase aqueuse, mais toujours l'influence du temps de contact est plus remarquable par rapport à l'effet du pH.

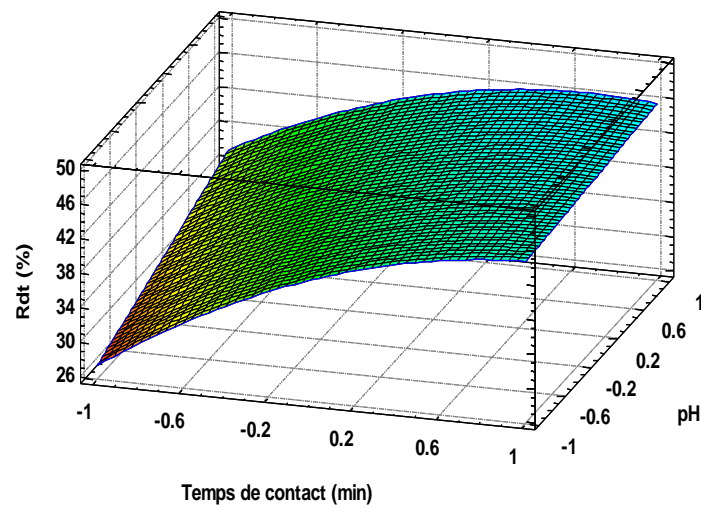


Figure 140: Surface de réponse de l'extraction des ions La(III) par la Lewatit TP 260, en fonction de temps de contact et de pH, ($X_3 = 0$)

VII.3.6- Qualité du modèle

Pour juger la reproductibilité de notre modèle, nous avons fait appel au test de Student. Les calculs effectués sont résumés dans le tableau 42 :

Tableau 42 : Calculs de test de Student

Paramètres	Symbole	Valeur
Rendement moyen au point (0,0,0)	y_0	23,08
Variance au carré	S^2	14,69
Racine carrée de la variance.	S	3,83
*Facteur de risque (choix arbitraire)	α	0,05 (95%)
*Facteur de Student critique	t_c	4,3
Facteur de Student calculé	Δa_i	3,17
Nombre de coefficients restants	R	6
Modèle de réponse à (0, 0, 0)	$a_0(y_{000})$	24,18
Moyenne des rendements (27 expériences)	Y_m	41,92
Ecart sur le rendement moyen	d	1,11
Erreur sur l'écart sur le rendement moyen	Δd	10,03
Variance résiduelle	S_r^2	4687,56
Degré de liberté	v_1	16
Test de Fisher	F	319,08

Ainsi, avec un 95% de confiance ($\alpha = 0,05$), et pour une variance de 2 (trois expériences aux centre), l'intervalle de confiance pour tous les coefficients estimés à partir de 27 expériences ($N = 27$), est $\Delta a_i = \pm 3,17$. Donc, il en résulte que pour $|a_i| < |\Delta a_i = 3,17|$ les coefficients : a_2 , a_{12} , a_{13} , a_{23} et a_2^2 doivent être retirés du modèle mathématique car ils n'ont pas d'effet significatif sur la fonction de réponse (rendement d'extraction). Par conséquent, la forme définitive du modèle polynomial est donnée comme suit :

$$Y = 41,92 + 6,92 X_1 - 39,01 X_3 - 3,88 X_1^2 + 30,43 X_3^2 + 4,57 X_1 X_2 X_3 \quad (19)$$

Il apparait que l'effet de pH ainsi que toutes ses interactions binaires et quadratiques sont négligeables. De plus, des tests d'adéquation ont été appliqués pour vérifier si le modèle calculé est valide dans les gammes de paramètres étudiées. Pour ce faire, une première méthode de calcul de l'adéquation [55, 58] a montré que d , l'écart entre la valeur moyenne de rendement d'extraction, $y_0 = 23,08$ et la réponse du modèle pour les trois tentatives additionnelles (0, 0, 0) est inférieur à Δd , ce qui indique que le modèle peut être appliqué dans toute la plage étudiée.

L'optimisation par surfaces de réponse est appliquée pour déterminer les paramètres optimaux du procédé qui permettent d'obtenir le résultat souhaité.

Le tableau 43 résume les valeurs optimales des paramètres étudiés dans ce modèle :

Tableau 43 : Valeurs optimales des paramètres choisis

Paramètre	Variable codée	Valeurs optimales
Temps de contact (min)	$X_1 = 0,16$	18,24
pH	$X_2 = 0,87$	5,6
Concentration initiale en La(III) (mol/L)	$X_3 = 0,31$	$4,6 \cdot 10^{-2}$

Le rendement d'extraction optimal de lanthane par la résine Lewatit TP 260, à un pH = 5,6, $[La(III)]_0 = 4,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L pendant 18,24 min de contact, est de 36,10%.

VII.4 Extraction du Pb(II) par la Lewatit TP 207

VII.4.1- Le domaine expérimental

Les expériences ont montré que, de nombreux facteurs peuvent influencer l'extraction du plomb(II) par la Lewatit TP 207. Une sélection adéquate de ces paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle polynomiale de Taylor. Les paramètres suivants : temps de contact, $[Pb(II)]_0$ et le pH, ont montré leurs influence sur l'extraction liquide-solide de Pb^{2+} . La connaissance du domaine de variation de chaque facteur (minimal, moyen et maximal), permet de déterminer les limites d'exactitude du modèle expérimental en question (tableau 44). Les bornes d'intervalle de chaque facteur devaient prendre en compte les résultats des essais préliminaires.

Tableau 44: Les domaines expérimentaux des facteurs étudiés dans l'optimisation de l'extraction

Facteur réel	symbole	Unité	Niveau haut (+1)	Centre (0)	Niveau bas (-1)
Temps de contact	X_1	min	0,5	2,2	5,0
pH	X_2	--	1,0	2,2	5,5
$[Pb(III)]_i$	X_3	mol/L	10^{-4}	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$

VII.4.2- La matrice d'expériences

La matrice d'expérience retenue pour cette étude est une matrice factorielle de trois facteurs, le temps de contact (X_1), le pH (X_2) et la concentration initiale (X_3) à trois niveaux de variation pour chaque facteur ; soit une série de 27 expériences (Tableau 45). La capacité de sorption (q_e) en mg de métal par gramme de résine est prise comme réponse.

Tableau 45 : Résultats de l'application du plan factoriel 3^3 à la sorption de Pb(II) par la résine Lewatit TP 207

Numéro de l'expérience	t , (X_1)	pH, (X_2)	$[Pb(III)]_i$, (X_3)	q_e (mg/g) (Y)
1	-1	-1	-1	0
2	-1	-1	0	0
3	-1	-1	1	35.2
4	-1	0	-1	0.9
5	-1	0	0	88.28
6	-1	0	1	146.6
7	-1	1	-1	0.71
8	-1	1	0	121.3
9	-1	1	1	33.18
10	0	-1	-1	0
11	0	-1	0	8.32
12	0	-1	1	17.47
13	0	0	-1	0.94
14	0	0	0	164.6
15	0	0	1	238.6
16	0	1	-1	0.93
17	0	1	0	191
18	0	1	1	338.1

19	1	-1	-1	0
20	1	-1	0	4.14
21	1	-1	1	0
22	1	0	-1	0.94
23	1	0	0	250.7
24	1	0	1	450.4
25	1	1	-1	0.93
26	1	1	0	237.8
27	1	1	1	589.8
28	0	0	0	156.7
29	0	0	0	154.3
30	0	0	0	165.7

* Trois expériences supplémentaires au point central (0, 0, 0) pour le calcul des tests de Student.

VII.4.3- Modélisation – évaluation des effets des paramètres

Un modèle mathématique a été adopté, pour établir la relation entre la capacité de sorption (q_e , mg/g) et les paramètres étudiés : le temps de contact, le pH, et la concentration initiale en plomb. L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

$$Y = 157,87 + 61,59 X_1 + 80,48 X_2 + 102,4 X_3 + 58,7 X_1 X_2 + 68,74 X_1 X_3 + 75,48 X_2 X_3 + 2,22 X_1^2 - 61,39 X_2^2 - 15,42 X_3^2 + 73,93 X_1 X_2 X_3 \quad (20)$$

D'après les coefficients de ce polynôme, tous les effets des paramètres individuels, agissent positivement et augmentent la capacité de sorption de Pb(II) par la Lewatit TP 207. L'effet de la concentration initiale en plomb (X_3), par le coefficient (a_3), est le plus important.

Les interactions binaires entre les trois facteurs ont un effet positif sur la capacité de sorption. Une interaction quadratique faible est observée pour la concentration initial en Pb(II) (X_3), alors que ceux des effets X_2 et X_3 font diminuer la capacité de sorption.

L'effet de l'interaction tertiaire des trois facteurs joue un rôle important sur l'extraction.

VII.4.4- Surface de réponse

Les figures 141, 142 et 143 présentent les tracés des surfaces de réponse à trois reprises en fixant successivement les trois paramètres à des valeurs centrales (tableau 46). Ces surfaces montrent les différentes combinaisons des facteurs entre eux, afin de connaître leur influence sur le rendement d'extraction.

Tableau 46 : Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs.

Variable codée fixée	Modèle polynomial
$X_1 = 0$	$Y = 157,87 + 80,48 X_2 + 102,4 X_3 + 75,48 X_2 X_3 - 61,39 X_2^2 - 15,42 X_3^2$
$X_2 = 0$	$Y = 157,87 + 61,59 X_1 + 102,4 X_3 + 68,74 X_1 X_3 + 2,22 X_1^2 - 15,42 X_3^2$
$X_3 = 0$	$Y = 157,87 + 61,59 X_1 + 80,48 X_2 + 58,7 X_1 X_2 + 2,22 X_1^2 - 61,39 X_2^2$

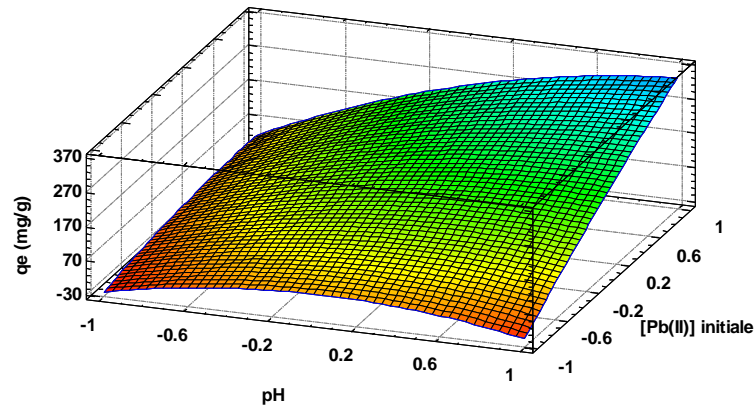


Figure 141 : Surface de réponse de l'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 207, en fonction de pH et de $[Pb(II)]_0$ ($X_1 = 0$)

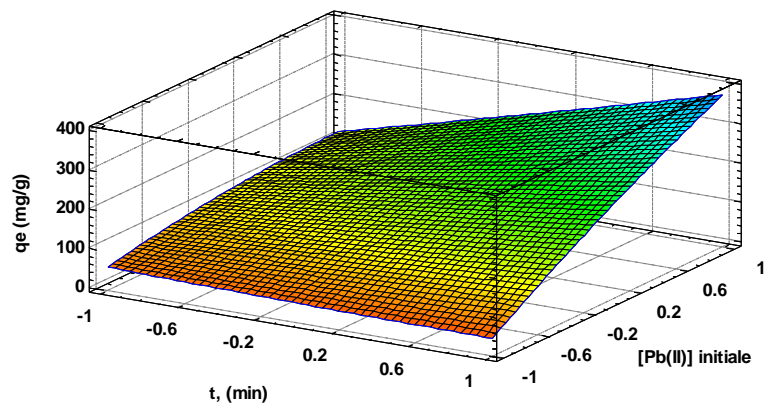


Figure 142 : Surface de réponse de l'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 207, en fonction de temps de contact et de $[Pb(II)]_0$ ($X_2 = 0$)

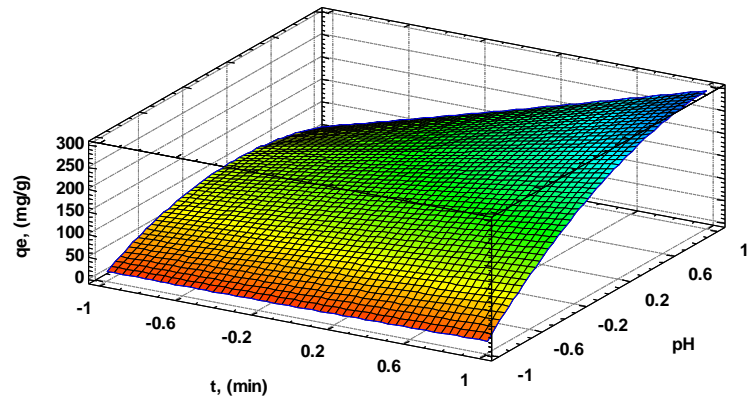


Figure 143 : Surface de réponse de l'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 260, en fonction de temps de contact et de pH ($X_3 = 0$)

➤ D'après la figure 141, on constate que la surface de réponse est courbée, avec un sommet, aussi on remarque que plus la concentration initiale en plomb augmente plus la capacité d'extraction augmente. Alors que l'augmentation de pH de la solution montre son effet positif pour des concentrations élevées en métal.

➤ D'après la figure 142, On observe une évolution strictement croissante de la réponse (q_e) en fonction de la concentration initiale. En plus, on peut noter que la capacité d'extraction n'est pas influencée par la variation du temps de contact de son niveau bas vers son niveau haut, pour les concentrations faibles en métal.

➤ La figure 143 montre que la réponse augmente proportionnellement et simultanément avec l'augmentation des deux facteurs : temps de contact et le pH de la solution.

Les coefficients des facteurs et ceux des interactions nécessitent un test de signification. La détermination de test t de Student et le test de Fisher permet de déterminer quels sont les coefficients qui peuvent être négligés et quels sont les effets individuels ou combinés les plus influençant sur le processus d'extraction du Pb(II) par la Lewatit TP 207. A cet effet, trois expériences supplémentaires ont été réalisées aux centres des paramètres, tenus en question. Ceci est nécessaire pour estimer l'erreur moyenne sur la base de calcul de la variance aléatoire. Les calculs sont résumés dans le tableau 47.

Tableau 47 : Calculs de test de Student

Paramètres	Symbole	Valeur
Rendement moyen au point (0,0,0)	y_0	158,9
Variance au carré	S^2	35,73
Racine carrée de la variance.	S	5,97
*Facteur de risque (choix arbitraire).	α	0,05(95%)
*Facteur de Student critique	t_c	4,3
Facteur de Student calculé	Δa_i	4,95
Nombre de coefficients restants	R	10
Modèle de réponse à (0, 0,0)	$a_0(y_{000})$	157,9
Moyenne des rendements (27 expériences)	Y_m	108,17
Ecart sur le rendement moyen	d	1,05
Erreur sur l'écart sur le rendement moyen	Δd	15,64
Variance résiduelle	S_r^2	29209,2
Degré de liberté	v_1	16
Test de Fisher	F	817,45

A partir de la valeur de test de Student, il en résulte que chaque coefficient inférieur à cette valeur ($|a_i| < |\Delta a_i| = 4,95$) sera exclue du modèle mathématique parce qu'ils n'apparaissent pas comme un d'effet significatif sur la fonction de réponse. Par conséquent, la forme définitive du modèle polynomial devient comme suit :

$$Y = 157,87 + 61,59 X_1 + 80,48 X_2 + 102,4 X_3 + 58,7 X_1 X_2 + 68,74 X_1 X_3 + 75,48 X_2 X_3 - 61,39 X_2^2 - 15,42 X_3^2 + 73,93 X_1 X_2 X_3 \quad (21)$$

On remarque que l'interaction quadratique du paramètre de temps de contact est négligeable. On remarque que d, l'écart entre la valeur moyenne de rendement d'extraction, et la réponse

du modèle pour les trois tentatives additionnelles (0, 0, 0) est inférieur à Δd , ce qui indique que le modèle peut être appliqué dans toute la plage étudiée.

Pour déterminer les valeurs optimales des paramètres, une méthode plus précise consiste à dériver le modèle polynomial et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 48.

Tableau 48 : Valeurs optimales des paramètres

Paramètre	Variable codée	Valeurs optimales
Temps de contact (min)	$X_1 = 0,99$	4,97
pH	$X_2 = 0,88$	5,2
Concentration initiale en Pb(II) (mol/L)	$X_3 = 0,92$	$7,2 \cdot 10^{-2}$

La capacité d'extraction optimal de plomb par la résine Lewatit TP 207, à un pH = 5,2, $[Pb(III)]_0 = 7,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L pendant 9,95 minutes d'agitation, est de 559,57 mg/g.

VII.5 L'extraction du Pb^{2+} par Lewatit TP 260

VII.5.1- Le domaine expérimental

Compte tenu des résultats des expériences préliminaires précédentes (étude systématique), les domaines de variation des trois facteurs choisis (temps de contact, pH et $[Pb(II)]_i$) sont comme suit :

$0,5 \text{ min} \leq t \leq 10 \text{ min}$	$1,0 \leq \text{pH} \leq 5,5$	$1,0 \cdot 10^{-4} \leq [Pb(II)]_i \leq 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
--	-------------------------------	--

Tableau 49: Les domaines expérimentaux des facteurs étudiés dans l'optimisation de l'extraction

Facteur réel	symbole	unité	Niveau bas (-1)	Centre (0)	Niveau haut (+1)
Temps de contact	X_1	min	0,5	4,7	10,0
pH	X_2	--	1,0	2,2	5,5
$[Pb(III)]_i$	X_3	mol/L	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$

VII.5.2- La matrice d'expériences

La matrice des expériences d'extraction du Pb(II), basées sur les niveaux des trois facteurs, sont récapitulés dans le tableau 50.

Tableau 50 : Résultats de l'application du plan factoriel 3^3 à la sorption de Pb(II) par la résine Lewatit TP 260

Numéro de l'expérience	t (X_1)	pH (X_2)	$[Pb(II)]_i$ (X_3)	q_e (mg/g) (Y)
1	-1	-1	-1	0.38
2	-1	-1	0	15.56
3	-1	-1	1	0
4	-1	0	-1	0.77
5	-1	0	0	73.13
6	-1	0	1	129.4
7	-1	1	-1	0.84
8	-1	1	0	67.89
9	-1	1	1	77.55

10	0	-1	-1	0.86
11	0	-1	0	29.44
12	0	-1	1	30.19
13	0	0	-1	0.89
14	0	0	0	193.2
15	0	0	1	247.6
16	0	1	-1	0.95
17	0	1	0	216.5
18	0	1	1	305.6
19	1	-1	-1	0.86
20	1	-1	0	19.62
21	1	-1	1	17.97
22	1	0	-1	0.94
23	1	0	0	248.8
24	1	0	1	355.9
25	1	1	-1	0.86
26	1	1	0	259.6
27	1	1	1	666.0
28	0	0	0	169.9
29	0	0	0	135.7
30	0	0	0	158.9

Pour établir la relation entre la capacité de sorption et les paramètres étudiés (le temps de contact, le pH et la concentration initiale en plomb), Un modèle mathématique a été adopté.

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

$$Y = 158,38 + 66,96X_1 + 82,27 X_2 + 101,3 X_3 + 63,14 X_1X_2 + 69,35 X_1X_3 + 83,77 X_2X_3 - 6,35X_1^2 - 43,92 X_2^2 - 22,77 X_3^2 + 71,36 X_1X_2X_3 \quad (22)$$

Le tableau 51 résume les valeurs des coefficients du modèle, censés décrire les effets individuels des paramètres, ainsi que leurs interactions possibles.

Tableau 51 : Valeurs des coefficients et leurs effets correspondants

q _e , mg/g	coefficient	valeur	Effet sur q _e
Constant	a ₀	158.38	q _e au centre
t (temps d'agitation)	a ₁	66.96	(++) Effet favorable de X ₁
pH	a ₂	82.27	(++) Effet important de X ₂
[Pb ²⁺] ₀	a ₃	101.3	(+++) Effet très important de X ₃
t * pH	a ₁ a ₂	63.14	(-) Interaction favorable entre X ₁ and X ₂
t * [Pb ²⁺] ₀	a ₁ a ₃	69.35	(+) Interaction favorable entre X ₁ and X ₃
pH * [Pb ²⁺] ₀	a ₂ a ₃	83.77	(++) Interaction importante entre X ₂ and X ₃
t * t	a ₁ ²	- 6.35	(-) Interaction quadratique faible à l'effet de X ₁
pH * pH	a ₂ ²	- 43.92	(---) Effet très défavorable de l'interaction quadratique de X ₃
[Pb ²⁺] ₀ * [Pb ²⁺] ₀	a ₃ ²	- 22.77	(--) Interaction quadratique importante à l'effet de X ₃
t * pH * [Pb ²⁺] ₀	a ₁ a ₂ a ₃	71.36	(++) Interaction favorable tertiaire entre X ₁ , X ₂ and X ₃

(+) effet favorable; (-) effet défavorable

Les effets individuels et les interactions des paramètres ont été discutés sur la base du signe et la valeur absolue de chaque coefficient. Ces valeurs vont définir la force de l'effet

correspondant et la façon dont il va agir sur la capacité de sorption de Pb(II) par la résine Lewatit TP 260 (favorables ou défavorables).

VII.5.3- Conclusions préliminaires

❖ Les effets du temps de contact, le pH et celui de la concentration initiale en plomb, sont positifs et leur augmentation augmente la capacité de sorption du Pb(II) sur la résine. L'action de l'effet de la concentration initiale du Pb(II) est importante par rapport aux autres,

❖ Les interactions binaires des différents paramètres choisis font augmenter la capacité de sorption,

❖ Les interactions quadratiques diminuent fortement l'efficacité d'extraction, surtout pour les effets de pH et de la concentration initiale.

❖ L'interaction tertiaire entre les trois effets choisis montre une synergie sur la capacité de sorption.

VII.5.4-Surface de réponse

Les surfaces de réponses tridimensionnelles (3D) ont été tracées pour étudier l'interaction mutuelle des différents paramètres choisis (Figures 144, 145 et 146).

Tableau 52 : Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs.

Variable codée fixée	Modèle polynomial
$X_1 = 0$	$Y = 158,38 + 82,27 X_2 + 101,3 X_3 + 83,77 X_2 X_3 - 43,92 X_2^2 - 22,77 X_3^2$
$X_2 = 0$	$Y = 158,38 + 66,96 X_1 + 101,3 X_3 + 69,35 X_1 X_3 - 6,35 X_1^2 - 22,77 X_3^2$
$X_3 = 0$	$Y = 158,38 + 66,96 X_1 + 82,27 X_2 + 63,14 X_1 X_2 - 6,35 X_1^2 - 43,92 X_2^2$

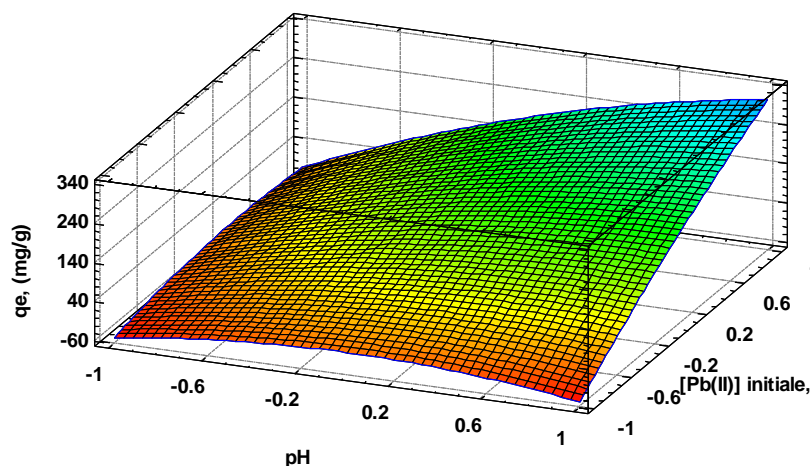


Figure 144 : Surface de réponse de l'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 260, en fonction de pH et de [Pb(II)]₀ ($X_1 = 0$)

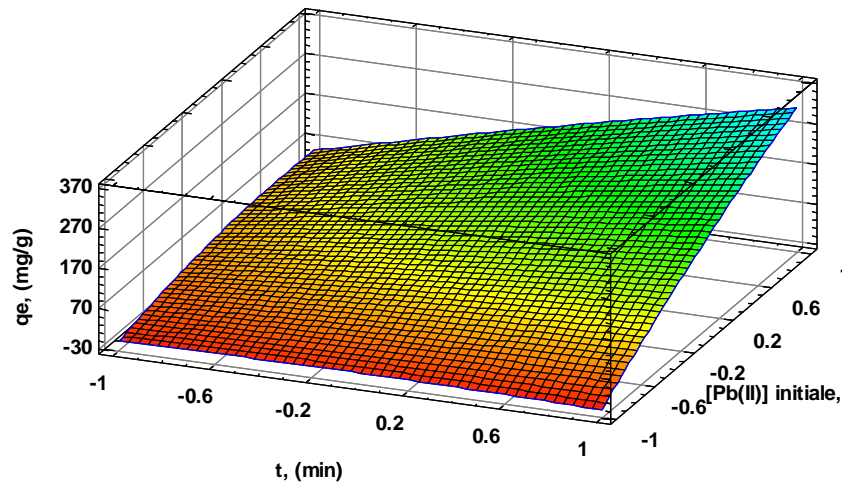


Figure 145 : Surface de réponse de l'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 260, en fonction de temps de contact et de $[Pb(II)]_0$ ($X_2 = 0$)

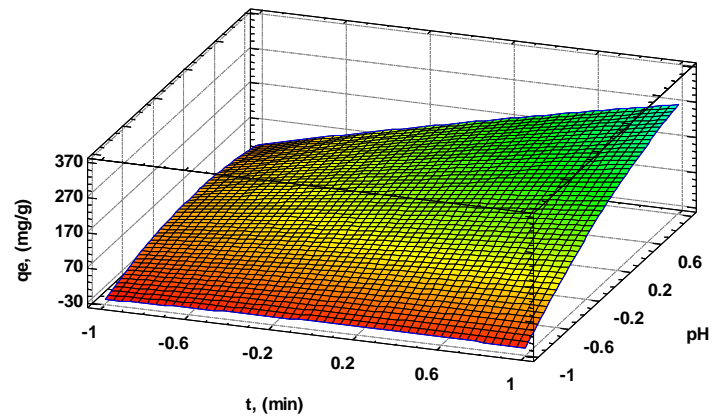


Figure 146 : Surface de réponse de l'extraction des ions Pb(II) par la Lewatit TP 260, en fonction de temps de contact et de pH ($X_3 = 0$)

➤ La figure 144 montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et augmente aussi sur l'axe de pH pour des concentrations élevées en plomb.

➤ De la figure 145, on constate que la capacité de sorption augmente simultanément sur l'axe de concentration initiale, et celui du temps de contact à des concentrations élevées. En outre, l'influence de la concentration initiale en plomb de la solution est plus remarquable par rapport à l'influence de temps de contact.

➤ On constate d'après la figure 146 que l'augmentation de la réponse est fortement proportionnelle à l'augmentation du pH, tandis qu'elle est légèrement proportionnelle à l'augmentation du temps de contact pour dans les milieux plus acides.

VII.5.5- Qualité du modèle

Les calculs effectués pour déterminer le test de Student et celui de Fisher sont résumés dans le tableau 53 :

Tableau 53 : Calculs de test de Student

Paramètres	Symbole	Valeur
Rendement moyen au point (0,0,0)	y_0	154,4
Variance au carré	S^2	304,81
Racine carrée de la variance.	S	17,45
*Facteur de risque (choix arbitraire).	α	0,05(95%)
*Facteur de Student critique	t_c	4,3
Facteur de Student calculé	Δa_i	14,45
Nombre de coefficients restants	R	10
Modèle de réponse à (0, 0,0)	$a_0(y_{000})$	158,38
Moyenne des rendements (27 expériences)	Y_m	109,68
Ecart sur le rendement moyen	d	3,55
Erreur sur l'écart sur le rendement moyen	Δd	45,68
Variance résiduelle	S_r^2	29881,45
Degré de liberté	v_1	16
Test de Fisher	F	92,03

L'intervalle de confiance pour tous les coefficients estimés à partir de 27 séries ($N = 27$) est $\Delta a_i = \pm 1,34$ pour un domaine de confiance égale à 95%. Donc, à partir de la valeur de test de Student, on remarque que l'interaction quadratique du paramètre X_1 est négligeable. Tous les autres coefficients ont des effets significatifs sur la capacité de sorption. Le modèle mathématique est exprimé comme suit :

$$Y = 158,38 + 66,96 X_1 + 82,27 X_2 + 101,3 X_3 + 63,14 X_1 X_2 + 69,35 X_1 X_3 + 83,77 X_2 X_3 - 43,92 X_2^2 - 22,77 X_3^2 + 71,36 X_1 X_2 X_3 \quad (23)$$

Ce modèle décrira d'une façon reproductible notre procédé d'extraction de Pb(II) par la résine Lewatit TP 260. Ceci confirme notre choix initial des trois paramètres : temps de contact, pH et la concentration initiale en métal. Aussi l'interaction tertiaire s'avère positive.

La dérivation du modèle polynomial permet de déterminer les valeurs optimales des paramètres étudiés, et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 54 suivant :

Tableau 54 : Valeurs optimales des paramètres

Paramètre	Variable codée	Valeurs optimales
Temps de contact (min)	$X_1 = 1$	10
pH	$X_2 = 0,91$	5,3
[Pb(II)], (mol/L)	$X_3 = 0,98$	$7,42 \cdot 10^{-2}$

Le rendement d'extraction optimal de plomb par la résine Lewatit TP 260 est de 608,51 mg/g à un pH = 5,29, $[La(III)]_0 = 7,4 \cdot 10^{-2}$ mol/L est pendant un temps d'agitation égale à 10 minute.

Références

- 1- H. W. Holl, J. Horst, M. Wernet, Application of the surface complex formation model to exchange equilibria on ion exchange resins. Part II. Chelating resins, *Reactive Polymers*, 14, (1991), 251-261.
- 2- Z. Hubicki, D. Kołodyńska, Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods, *INTECH*, Chapter 8, (2012).
- 3- F. Granados-Correa, J. Vilchis-Granados, M. Jiménez-Reyes, LA. Quiroz-Granados, Adsorption behaviour of La(III) and Eu(III) ions from aqueous solutions by hydroxyapatite: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *J. Chem.* (2013), doi:10.1155/2013/751696.
- 4- H. Sepehrian, R. Cheraghali, P. Rezaei, HA. Abdi, Adsorption behavior of lanthanum on modified nanoporous aluminosilicates. *Int. J. Ind. Chem.* 2(4), (2011), 235–241
- 5- Z. Zainol , MJ. Nicol, Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings. *Hydrometallurgy* 96, (2009), 283–287.
- 6- Z. Hubicki, M.Geca, D. Kołodyn´ska, The effect of the presence of metatartaric acid on removal effectiveness of heavy metal ions on chelating ion exchangers. *Environ. Technol.* 32(7–8), (2011), 805–816.
- 7- RG Franz, Comparisons of pKa and log P values of some carboxylic and phosphonic acids: synthesis and measurement. *AAPS Pharmsci*, 3(2), (2001), 1–13.
- 8- E. Benaissa, O. Abderrahim, M.A. Didi, Comparative study on lanthanum (III) sorption onto Lewatit TP 207 and Lewatit TP 260, *J. Radioanal. Nuc. Chem.* 299, (2014), 439-446.
- 9- Y. Tian, P. Yin, R. Qu, C. Wang, H. Zheng, Z. Yu ; Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid. *Chemical Engineering Journal* (2010), doi:10.1016/j.cej.2010.05.065. Article in press.
- 10- C.W. Oo, M.J. Kassim, A. Pizzi, Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II), *Industrial Crops and Products* 30, (2009), 152–161.
- 11- N. Ferrah, O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin, Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid, *Desalination* 269, (2011), 17–24.
- 12- F. Helfferich, J.A. Marnisky, M(ed) Mareel Dekker, In: *Ion Exchange*, vol.1, (1966).
- 13- R. Chiarizia, E.P. Horwitz , S.D. Alexandratos, *Solvent extraction exchange* 12, (1994), 211.
- 14- H. Sepehrian, R. Cheraghali, P. Rezaei, H.A. Abdi, Adsorption behavior of Lanthanum on modified nanoporous aluminosilicates, *International Journal of Industrial Chemistry*, 2(4), (2011), 235-241.

- 15- K. Dev, R. Pathak, G.N. Rao, Sorption behaviour of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on Amberlite XAD-4 resin functionalized with bicine ligands, *Talanta* 48, (1999), 579-584.
- 16- P. Guss, R. Guise, D. Yuan, S. Mukhopadhyay, R. O'Brien, D.Lowe, Z. Kang, H. Menkara, V.V. Nagarkar, Lanthanum halide nanoparticle scintillators for nuclear radiation detection. *Journal of Applied Physics* 113(6), (2013), 064303.
- 17- S. Bagheriyan, Facile and efficient method for the adsorption and separation of lanthanum rare earth metal oxide using iron(II) sulfide nanoparticles coated on magnetite. *J. Chem. Chem. Eng.* 9, (2011), 824-827.
- 18- D. Wu, J. Zhao, L. Zhang, Q. Wu, Y. Yang, Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads. *Hydrometallurgy* 101, (2010), 76-83.
- 19- D. Wu, L. Zhang, L. Wang, B. Zhu, L. Fan, Adsorption of lanthanum by magnetic alginate-chitosan gel beads. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86(3), (2011), 345-352.
- 20- A. R. Kul, H. Koyuncu, Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials* 197, (2010), 332-339.
- 21- O. Abderrahim, M. A. Didi, D. Villemin, A new sorbent for uranium extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 279, No.1 (2009) 237–244.
- 22- E.A. El-Sofany, Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4. *Journal of Hazardous Materials* 153, (2008) 948-954.
- 23- D. Wu, J. Zhao, L. Zhang, Q. Wu, Y. Yang, Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads, *Hydrometallurgy*, 101, (2010), 76–83.
- 24- Q. Chen, Study on the adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution by bamboo charcoal, *Journal of Rare Earth*, 28, (2010), 125.
- 25- V.K. Jain, R.A. Pandya, S.G. Pillari, Solid-phase extractive preconcentration and separation of Lanthane (III) and Cesium (III) using polymer-supported chelating Calix[4] arene resin, *Journal of Analytical Chemistry*, 62, 104-112.
- 26- L. Zhang, S-D. Ding, T. Yang, G.C. Zheng, Adsorption behavior of rare earth elements using polyethylene glycol (phosphomolybdate and tungstate) heteropolyacid sorbents in nitric solution, *Hydrometallurgy* 99, (2009), 109-114.
- 27- N.S. Awwad, H.M.N. Gad, M.I. Ahmed, H.F. Aly, Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk, *Colloids and Surfaces B*, 81, (2010), 593-599.
- 28- H.M. Marwani, H.M. Albishui, T.A. Jalal, E.M. Soliman, Study of isotherm and kinetic models of lanthanum adsorption on activated carbon loaded with recently synthesized Schiff's base, *Arabian Journal of Chemistry*, (2013).

- 29- Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat, *Water Res.* 34 (3), (2000), 735–742.
- 30- F. Gode, E. Pehlivan, A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials B100*, (2003), 231-243.
- 31- M. Torab-Mostaedi M, Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions using tangerine (*Citrus reticulata*) peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 19(1), (2013), 79-88.
- 32- B. Topuz, M. Macit, Solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Pb(II) and Ni(II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with proper Schiff base, *Environ. Monit. Assess*, 173, (2011), 709-722.
- 33- J. Jachuta, D. Kolodynska, Z. Hubicki, Sorption of Zn(II) and Pb(II) ions in the presence of the biodegradable complexing agent of a new generation, *Chemical Engineering Research and Design*, 90, (2012), 1671-1679.
- 34- D. Kolodynska, Cu(II), Zn(II), Co(II) and Pb(II) removal in the presence of the complexing agent of a new generation, *Desalination*, 276, (2011), 175-183.
- 35- V. J. P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. *Process Biochemistry* 40, (2005) 3267–3275.
- 36- S. J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environmental Pollution* 56, (1989) 39–50.
- 37- Q.Y. Sun, P. Lu & L.Z. Yang, The adsorption of lead and copper from aqueous solution on modified peat-resin particles, *Environmental Geochemistry and Health*, 26, (2014), 311-317.
- 38- J. Cha, M. Cui, M. Jang, S.H. Cho, D.H. Moon, J. Khim, Kinetic and mechanism studies of adsorption of lead onto waste cow bone powder (WCBP) surfaces, *Environ. Geochem. Health*, 33, (2011), 81-89.
- 39- P.T.T. Thu, T.T.T. Thanh, H.N. Phi, S.J. Kim, V. Vo, Adsorption of lead from water by thiol-functionalized SBA-15 silicas, *J. Mater. Sci*, 45, (2010), 2952-2957.
- 40- O. Etei, N. Bektas, M.S. Oncel, Single and Binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral bentonite, *Environ. Earth. Sci*, 61, (2010), 231-240.
- 41- N. Abdus-salam, M.O. Bello, Kinetics, thermodynamics and competitive adsorption of lead and zinc ions onto termite mound, *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 12, (2015), 3417-3426.
- 42- B. Das, N. K. Mondal, R. Bhaumik, P. Roy, Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of lead onto alluvial soil, *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 11, (2014), 1101-1114.

- 43- K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, 153, (2008), 502-507.
- 44- T.K. Naiya, A.K. Bhattacharya, S.K. Dos, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 333, (2009), 14-26.
- 45- K. Jiang, T. Sun, H. Li, Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline, *J. Environ. Sci.*, 18, (2006), 1221-1225.
- 46- M. Ajmal, A.H. Khan, S. Ahmad, A. Ahmad; Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes; *Water Research*, 32 - 10 (1998), 3085–3091.
- 47- N. Babakhouya, Récupération des métaux lourds par l'utilisation d'adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdès-Algérie, 2009-2010.
- 48- F.Z. Saidi, Extraction liquide–solide du Cadmium(II) par une résine organophosphoré, Mémoire d'Ingénieur, Université Aboubakr Belkaïd Tlemcen-Algérie, (2011).
- 49- F. Ramade, *Ecotoxicologie*. (2ème édition). Masson, Paris. (1979).
- 50- D. Kauspedienie, J. Snukiskis, A. Gefeniene, Kinetics of cadmium (II) sorption by animinodiacetic ion exchanger in the presence of a nonionic surfactant, *Desalination* 154, (2003), 67-77.
- 51- N. Ferrah, Fonctionnalisation de matrices polymériques et leurs applications dans la rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), Thèse de doctorat, Tlemcen-Algérie, (2013).
- 52- J. Romero-Gonzalez, J.R. Peralta-Videa, E. Rodriguez, S.L. Ramirez, J.L. Gardea-Torresdey, *J. Chem. Thermodyn.*, 37 (2005) 343–347.
- 53- K. Deng, P. Yin, X. Liu, Q. Tang, R. Qu, Modeling, analysis and optimization of adsorption parameters of Au(III) using low-cost agricultural residuals buckwheat hulls, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, (2014), 2428–2438.
- 54- F.Z. Choumane, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, Thèse de Doctorat, Tlemcen-Algérie, (2015).
- 55- A. Azzouz, *Concepte de modelareşielemente de strategie in design industrial*. Editions Tehnica-Info. Chişinău, Moldova. ISBN, (2001).
- 56- J. C. Bergouzini, C. Duby, *Analyse et planification des expériences – les dispositifs en blocs*. Masson, Paris, France, (1995).
- 57- Y. Wua, Y. Jin b, J. Cao, P. Yilihan, Y. Wenb, J. Zhou, Optimizing adsorption of arsenic(III) by NH₂-MCM-41 using response surface methodology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, (2014), 2792-2800.
- 58- R. Bodo, K. Ahmanache, R. Hausler, A. Azzouz, Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves. *Journal of Environmental Engineering & Science*, 3, (2004), 1-8.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'extraction en phase solide présente un fort potentiel pour l'extraction et la concentration de composés à partir de matrices liquides. La diversité des supports disponibles permet d'appliquer cette méthode à des composés de nature physicochimiques très variée. Le développement d'automate permet en plus de traiter en un temps limité un grand nombre d'échantillons. L'émergence de phases sélectives comme les immunoabsorbants et les résines synthétiques permet d'obtenir des extraits plus propres. Cela peut rendre alors la quantification finale plus fiable mais il permettra aussi un gain en temps de traitement pour laquelle il n'est alors plus nécessaire d'obtenir un grand pouvoir de séparation.

Dans le but d'apporter une contribution à la protection de l'environnement en général et au traitement des eaux en particulier, nous avons orienté ce travail vers la fixation des métaux lourds et des terres rares (Pb^{2+} , Cd^{2+} et La^{3+}) à l'état ionique par des résines commerciales, par le processus d'extraction liquide-solide, et cela afin de déterminer les meilleurs paramètres d'extraction pour chaque métal.

Nous avons ainsi établi une étude de modélisation par plans d'expériences pour obtenir les meilleures conditions expérimentales, qui nous mènent à avoir le meilleur rendement d'extraction des ions métalliques par les résines choisies.

Dans cette étude, l'étude de l'influence des différents paramètres tels que : le pH, le temps de contact, la concentration initiale en métal, la force ionique et la température, a permis de définir les conditions optimales de l'extraction. Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- L'extraction liquide-solide de La^{3+} par les deux résines commerciales : Lewatit TP 207 et TP 260 :

L'étude cinétique, à température constante, montre que le rendement d'extraction et la capacité d'extraction de La^{3+} sur les deux résines Lewatit TP 207 et TP 260 augmentent rapidement avec le temps, l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes seulement pour la TP 207 et 30 min pour la TP 260. On a trouvé aussi que le modèle cinétique du pseudo-second ordre et le modèle de diffusion externe (film liquide) sont les plus adéquats pour décrire le processus d'extraction de La^{3+} .

Le pH optimal de la phase aqueuse, pour faire cette extraction se situe entre 1,5 et 3,6 pour la TP 207 et proche à 5,2 pour la TP 260.

La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en lanthane et atteint un maximum égal à 114 mg/g pour la TP 207 et 106 mg/g pour la TP 260.

Conclusion générale

Cette capacité de rétention est très importante ce qui montre que ces deux résines ont une grande affinité envers le lanthane. L'application des modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du La^{3+} sur les deux résines.

L'ajout d'un sel tel que le NaNO_3 à des concentrations faibles, induit un effet négatif sur l'extraction du La^{3+} par les deux résines, tandis qu'on a remarqué que la capacité de rétention augmente lorsque la concentration en électrolyte (NaNO_3) augmente.

L'augmentation de la température du mélange phase aqueuse-résine de 18 à 45 °C fait augmenter le rendement d'extraction et la capacité de sorption. Les calculs réalisés montrent que l'enthalpie du processus est positive (processus endothermique), que l'entropie du milieu augmente et que l'enthalpie libre est négative indiquant ainsi que le processus d'extraction de La^{3+} par les deux résines Lewatit TP 207 et TP 260 est spontané.

L'élution des deux résines Lewatit TP 207 et TP 260 chargées en La^{3+} est possible par des solutions de HNO_3 (0,05 M) et de H_2SO_4 (2,5 M), respectivement, pour avoir la totalité de désorption (100%). La cinétique de désorption est rapide.

➤ L'extraction liquide-solide de Pb^{2+} par les deux résines commerciales : Lewatit TP 207 et TP 260 :

Le rendement d'extraction du Pb^{2+} augmente avec l'augmentation du pH initial de la phase aqueuse, il atteint son maximum à un pH compris entre 2,4 et 5,6 pour la TP 207, et dans un intervalle de pH 3,5 - 5,0 pour la TP 260. L'équilibre de sorption nécessite 4 min de temps de contact pour la TP 207 et 10 min pour avec la TP 260. Les données expérimentales des deux résines suivent le modèle du pseudo-second ordre. La diffusion interne est l'étape limitante dans le processus d'extraction des ions Pb^{2+} par la résine TP 207 et la résine TP 260 à des concentrations élevées, alors que la diffusion ce fait par réaction chimique entre le Pb(II) et la TP 207 pour de faibles concentrations. La capacité maximale de rétention du plomb a été déterminée pour chaque résine : 629,38 mg/g en utilisant la résine TP 207 et 660,08 mg/g avec la résine TP 260. Le modèle de Langmuir décrit mieux le comportement de sorption des ions Pb^{2+} sur les deux résines. Le rendement d'extraction varie légèrement en présence du sel NaNO_3 , et diminue en présence de Na_2SO_4 à des concentrations faibles. Durant l'étude thermodynamique sur les deux résines, une valeur négative de l'énergie libre a été obtenue, ce qui indique que le phénomène d'extraction est spontané. Cependant, la valeur positive de ΔH° montre que le processus est endothermique avec la TP 207 et exothermique avec la TP 260 (ΔH° négative). La désorption des ions Pb^{2+} retenus sur les deux résines : Lewatit TP 207 et

Conclusion générale

Lewatit TP 260, est obtenue par l'acide nitrique à une concentration supérieure ou égale à 7 et 0,5 mol/l, respectivement.

- L'extraction liquide-solide par la résine Lewatit TP 214, des deux métaux Pb^{2+} et Cd^{2+} :

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement, est de 30 et 60 minutes.

Le rendement d'extraction et la capacité de sorption du Cd^{2+} augmentent avec l'augmentation du pH initial, tandis que ce dernier paraît peu sensible sur l'extraction de Pb^{2+} .

L'augmentation de la concentration initiale en métal provoque une diminution du rendement d'extraction, par contre, la capacité de sorption de la résine continue à augmenter jusqu'à atteindre un maximum égale à 81,75 et 55,59 mg/g, pour les ions Cd^{2+} et Pb^{2+} , respectivement.

L'ajout des sels NaCl, KCl et KNO_3 favorise légèrement l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214, par contre l'ajout des deux sels : $NaNO_3$ et CH_3COOH , influe négativement sur le processus d'extraction. La force ionique des sels NaCl et KCl favorise considérablement la rétention des ions Pb^{2+} .

L'augmentation de la température de l'extraction de 18 °C à 45 °C fait diminuer le rendement d'extraction des ions Cd^{2+} , contrairement aux ions Pb^{2+} . Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'extraction est spontané.

Le processus d'extraction pour les deux ions est contrôlé par une cinétique du pseudo-premier ordre.

L'isotherme de Langmuir est la plus adéquate dans la description des données expérimentales d'équilibre d'adsorption des ions cadmium et plomb.

L'étude diffusionnelle a montré que la diffusion externe (diffusion à travers le film liquide) est l'étape limitante de la cinétique de sorption des ions Cd^{2+} , par contre dans le cas de Pb^{2+} , l'expression du régime chimique s'adapte très convenablement à nos données expérimentales.

Un plan d'expérience a été appliqué pour optimiser les effets de trois facteurs : Le pH, le temps de contact et la concentration initiale en métal sur la rétention des ions métalliques La^{2+} et Pb^{2+} . Ce plan d'expérimentation factorielle permet de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances, ainsi, de trouver rapidement les conditions expérimentales qui conduisent à la réalisation d'une application donnée. Les résultats obtenus montrent que le meilleur taux d'extraction nécessite :

- ❖ Un pH égal à 4,3, un temps de contact égal à 11 min, et une concentration initiale en La (III) de $7,7 \cdot 10^{-3}$ M, pour l'extraction du La^{3+} par la résine Lewatit TP 207,

Conclusion générale

- ❖ Un pH égal à 5,6, un temps de contact égal à 18 min, et une concentration initiale en La (III) de $4,6 \cdot 10^{-2}$ M, pour l'extraction du La^{3+} par la résine Lewatit TP 260,
- ❖ Un pH égal à 5,2, un temps de contact égal à 5 min, et une concentration initiale en La (III) de $7,2 \cdot 10^{-2}$ M, pour l'extraction du Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 207,
- ❖ Un pH égal à 5,3, un temps de contact égal à 10 min, et une concentration initiale en La (III) de $7,42 \cdot 10^{-2}$ M, pour l'extraction du Pb^{2+} par la résine Lewatit TP 260.

Ces résultats sont encourageants et méritent d'étaler l'étude sur les autres cations métalliques. Dans la perspective d'une séparation sélective des trois ions métalliques, à partir de leur mélange, des études complémentaires sont nécessaires pour quantifier ce système d'extraction. Il reste à modifier la phase solide par association avec d'autres extractants, afin de viser l'augmentation du pouvoir extractif.

ملخص

للحفاظ على البيئة، بما في ذلك الموارد المائية من التلوث بالمعادن النادرة، ينبغي بذل الجهود في جميع القطاعات وخاصة في العالم الصناعي الذي هو المصدر الرئيسي للتلوث. يمكن إجراء استرداد هذه المعادن وفقا لعدة طرق. تعتبر تقنية الاستخلاص في الوسط الصلب طريقة بديلة للاستخلاص في الوسط السائل و ذلك باستبدال المذيب العضوي بمركبات صلبة غير ملوثة و سهلة الاسترجاع. وهذا ما دفع الباحثون لتطوير المواد العضوية وغير العضوية مثل الراتنجات، والتي هي من بين المستخلصات التي لا تزال تستخدم في عمليات الاستخراج لفصل وتنقية المخلفات الصناعية التي قد تحتوي على ايونات المعادن السامة. الهدف من هذا البحث هو دراسة إمكانية استخدام عملية الفصل سائل-صلب للمعادن (اللانثان والرصاص والكاديوم) بواسطة راتنج ذات مسامات كبيرة. سمحت الدراسة التجريبية بتوضيح تأثير بعض العوامل مثل: زمن المزج، عامل الحموضة و التركيز...من أجل تفعيل جودة المستخلصات المستعملة، ثم دراسة الجانب الترموديناميكي، الحركي و الانتشاري لاستخلاص المعادن في الأوساط الصلبة. في الاخير دراسة إحصائية تتيح إظهار تأثير كل المعامل بشكل مستقل و تابعياتها.

الكلمات المفتاحية: استخراج سائل-صلب، الراتنج Lewatit، اللانثان، الرصاص، الكاديوم، دراسة الحركية، نموذج الانتشار، دراسة الحرارية.

Résumé

Afin de préserver l'environnement et notamment les ressources en eau de la pollution par les éléments traces métalliques, des efforts doivent être entrepris dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans le monde industriel qui est la principale source de pollution. La récupération de ces métaux peut être menée selon plusieurs méthodes. L'extraction liquide-solide est apparue comme une alternative de l'extraction par solvant, en remplaçant le diluant organique par un support solide non polluant et facilement régénérable. Ceci a poussé les chercheurs à développer des matériaux organiques et inorganiques tels que les résines, qui figurent parmi les extractants qui continuent à être utilisés dans les procédés d'extraction pour la séparation et la purification des effluents industriels susceptibles de contenir des ions métalliques toxiques. L'objectif de ce travail porte sur l'extraction en phase solide des métaux (Lanthane, Plomb et Cadmium) avec des résines macroporeuses. Les études expérimentales ont été réalisées en tenant compte de l'influence de certains paramètres opératoires (temps de contact, pH, concentration...). Afin de valider la performance des extractants utilisés, on a étudié l'aspect thermodynamique, cinétique et diffusif de sorption de l'ion métallique dans les phases solides. Enfin, une étude par un plan d'expérience permet de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances.

Mots clés : Extraction en phase solide, Résines Lewatit, La^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cinétique, Diffusion, Thermodynamique, Equilibre, Elution, Modélisation.

Abstract

To preserve the environment, including water resources from pollution by trace metals, efforts should be undertaken in all sectors and particularly in the industrial world which is the main source of pollution. The recovery of these metals may be carried out according to several methods. The solid-liquid extraction has emerged as an alternative to solvent extraction, replacing the organic diluent by a solid support non-polluting and easily regenerable. This has led researchers to develop organic and inorganic materials such as resins, which are among the extractants which continue to be used in the extraction processes for the separation and purification of industrial waste susceptible to contain toxic metal ions. The objective of this work deals with the solid phase extraction of metals (lanthanum, lead and cadmium) with macroporous resins. Experimental studies have been performed, taking into account the influence of certain operating parameters (contact time, pH, concentration ...). To validate the performance of extractants used, kinetics, thermodynamics and diffusional studies were also developed throughout this work. Finally, a study by an experimental design allows to show the influence of each parameter independently and their dependencies.

Keywords: Solid phase extraction, Lewatit resins, La^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , kinetics, Diffusion, Thermodynamics, Equilibrium, Elution, Modeling.