



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR 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 :

M^{elle} BENDIAF Houria

Sur le thème

Fonctionnalisation d'une résine par un groupement phosphonique et application dans la rétention et la séparation des métaux Cd(II), La(III), Pr(III) et U(VI)

Soutenue publiquement le 25/04/2019 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 BAHMANI Abdellah	Maitre de conférences A	Université d'Oran	Examineur
Mr BENMANSOUR Kamel	Professeur	Université de Tlemcen	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

À mon cher père Mohamed

*Que cet humble travail lui témoigne mon affection, mon
éternel attachement et qu'il me voue sa continuelle
bénédictio*

;

*À celle qui m'a éclairci le chemin de la vie et ne cesse de
m'encourager... ma très chère mère Loubida, que dieu la
protège*

;

*À mon cher fiancé Mohammed qui a su me rendre le
sourire dans les moments les plus délicats*

;

À mes sœurs Warda, Assia et Hannane

À mes frères Kada, Nouredin et Sidi Mohamed

;

*À tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la
réalisation de ce travail.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification 'LTSP' 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 et pour les efforts qu'il a fourni pour rendre ce travail facile et réalisable en tant que directeur de laboratoire.

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 BENMANSOUR Kamel, Professeur à l'Université de Tlemcen, Monsieur BAHMANI Abdellah Maître de conférences (A) à l'Université des Sciences et Technologies d'Oran (U.S.T.O), et BOUSSALEM Smain, Professeur à l'Université d'Ain Témouchent, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en jugeant ce travail.

Je remercie également Melle BENAOUA Wafaâ 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.

ABREVIATIONS

Az(III)	ArzénazoIII
Cd(II)	Cadmium(II)
La(III)	Lanthane(III)
Pr(III)	Praséodyme(III)
U(VI)	Uranyle
Ln	Lanthanide
PEIP-Na	résine de Merrifield greffée par le groupement polyéthylèneimine méthylène sodium phosphonate
PAR	4-(2-pyridylazo) résorcinol
C_i	Concentration initial en métal
C_e	Concentration en métal à l'équilibre
C_t	Concentration à l'instant t
D	Coefficient de distribution
k_1	Constante de vitesse de sorption
k_2	Constante de vitesse
S	Constante qui explique l'effet de couche limite
k_{ID}	Constante de diffusion intra-particules
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)
t	Temps de contact (s)
T	Température absolue (K)
tpm	Tour par minute
V	Volume de la solution à traité
ΔH°	Variation d'enthalpie standard
ΔS°	Variation d'entropie standard
ΔG°	Variation d'enthalpie libre standard
m	Masse de la résine utilisée
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
θ	Vitesse d'agitation (Tour par minute)

SOMMAIRE

Introduction générale	01
PARTIE THEORIQUE	
CHAPITRE 1: LA POLLUTION PAR LES METAUX	
I. Les métaux radioactifs	03
I.1. Généralités	
I.1.1. Uranium	
I.1.2. Historique	
I.1.3. Propriétés chimiques	
I.1.4. Caractéristiques	04
I.1.5. Toxicité	
I.1.6. Effet sur la santé	05
I.1.7. Effet sur l'environnement	
I.1.8. Uranium appauvri	06
I.1.9. Uranium enrichi	
I.1.10. Ion Uranyle	
I.1.10.1. Définition	07
I.1.10.2. Structure	
I.1.10.3. Sels d'uranyle	
I.1.10.4. Acétate d'uranyle	
II. Les métaux lourds	
II.1. Généralités	
II.2. Sources d'émission	08
II.3. Les rejets de métaux lourds dans l'eau	
II.4. Toxicité	
II.5. Cadmium	09
II.5.1. Généralités	
II.5.2. Propriétés physicochimiques	
II.5.3. Utilisation	10
II.5.4. Toxicité	11
II.5.5. Effet sur la santé	
II.5.6. Effet sur l'environnement	12
III. Les terres rares	13
III.1. Généralités	
III.2. Utilisation	14
III.3. Toxicité	15
III.3.1. Effet sur l'environnement	
III.3.2. Effet sur la santé	17
III.4. Lanthane	
III.4.1. Généralités	
III.4.2. Le lanthane dans le sol	18
III.4.3. Effet sur la santé	19

VI. Paramètres thermodynamiques	39
Références Bibliographies	40
PARTIE EXPERIMENTALE	
I. Introduction	42
II. Réactifs utilise	
III. Appareils et instruments utilises	43
IV. Extraction des métaux par la résine phosphonate	
IV.1. Extraction des ions La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II)	
IV.2. Etude de la séparation de deux cations à partir du mélange binaire	45
V. Etude de l'élution des cations sorbes	46
VI. Préparation des solutions	
VI.1. Préparation de la solution mère de Nitrate de Cadmium(II) 10^{-2} M	
VI.2. Préparation de la solution mère de Nitrate de Lanthane(III) 10^{-2} M	47
VI.3. Préparation de la solution mère d'acétate d'uranyle 10^{-2} M	
VI.4. Préparation de la solution mère de Nitrate de praséodyme(III) 10^{-2} M	
VI.5. Préparation de la solution mère du mélange nitrate de lanthane/nitrate de cadmium 10^{-2} M	
VI.6. Préparation de la solution mère du mélange nitrate d'uranyle/nitrate de cadmium 10^{-2} M	
VI.7. Préparation de la solution de 4-(2-pyridylazo) résorcinol 10^{-3} M	
VI.8. Préparation d'une solution tampon de pH = 3,3	48
VI.9. Préparation d'une solution tampon de pH = 2,8	
VI.10. Préparation d'une solution tampon de pH = 2,1	
VI.11. Préparation d'une solution d'Arzénazo(III) 10^{-3} M	
VII. Dosage des métaux La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II)	
VII.1. Dosage de l'ion La(III)	
VII.2. Dosage de l'ion Pr(III)	
VII.3. Dosage de l'ion uranyle	49
VII.4. Dosage de l'ion Cd(II)	
RESULTATS ET DESCUSIONS	
CHAPITRE 1: SYNTHESE DE LA RESINE ET PROCEDURE D'EXTRACTION	
I. Introduction	50
II. Synthèse d'une résine échangeuse d'ions	
III. Caractérisation de la résine échangeuse d'ions	51
IV. Extraction et procédures d'analyse	
CHAPITRE 2: ETUDE DE LA SORPTION DE La(III) PAR LA PEIP-Na	
I. Introduction	53
II. Extraction et procédure d'analyse	
III. Extraction du lanthane (III)	
III.1. Effet de la vitesse d'agitation	
III.2. Effet du temps de contact	54
III.3. Modèles cinétiques	55
III.3.1. Modèle du premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre	
III.3.2. Modèle de Boyd	

III.4. Etude de la diffusion des ions La(III)	56
III.5. Effet de pH	58
III.6. Effet de la variation de la température sur la sorption	59
III.7. Paramètres thermodynamiques	60
III.8. Effet de la concentration initiale en La(III)	61
III.9. Effet de l'addition des sels	63
III.9.1. Effet de la concentration du sel ajouté	64
IV. Etude de désorption	
IV.1. Effet de la nature de l'éluant	
IV.2. Effet de la concentration de l'éluant sur l'élution de La(III)	65
V. Conclusion	66
CHAPITRE 3: ETUDE DE LA SORPTION DE Pr(III) PAR LA PEIP-Na	
I. Introduction	67
II. Extraction et procédure d'analyse	
III. sorption du praséodyme(III)	
III.1. Effet de la vitesse d'agitation	
III.2. Effet du temps de contact	68
III.2.1. Application du modèle de Boyd	69
III.3. Etude de la diffusion des ions Pr(III)	70
III.4. Effet du pH initial en phase aqueuse	71
III.5. Dépendance de la température de sorption	
III.5.1. Paramètres thermodynamiques	72
III.6. Effet de la concentration initiale en Pr(III)	73
III.7. Effet de l'addition des sels	74
III.7.1. Effet de la concentration de sel	75
IV. Etude de désorption	
IV.1. Effet de la nature de l'éluant	
IV.2. Effet de la concentration de l'éluant sur l'élution de Pr (III)	76
V. Conclusion	77
CHAPITRE 4: ETUDE DE LA SORPTION DE U(VI) PAR LA PEIP-Na	
I. Introduction	78
II. Extraction et procédures d'analyse	
III. Sorption de l'uranium(VI)	
III.1. Effet de la vitesse d'agitation	
III.2. Effet du temps de contact	79
III.2.1. Application du modèle de Boyd	80
III.3. Etude de la diffusion des ions U(VI)	
III.4. Effet du pH initial de la phase aqueuse	82
III.5. Effet de la température sur la sorption	83
III.5.1. Paramètres thermodynamiques	84
III.6. Effet de la concentration initiale en U(VI)	
III.7. Effet de l'addition de sels	86
III.7.1. Effet de la concentration de NaNO ₃ ajouté	
IV. Etude de la désorption	87

IV.1. Effet de la nature de l'éluant	
IV.2. Effet de la concentration de l'éluant sur l'élution de U(VI)	88
V. Conclusion	
CHAPITRE 5 : FAISABILITE DE LA SEPARATION DES CATIONS La(III), Pr(III) ET U(VI)	
I. Introduction	90
I.1. Effet de la vitesse d'agitation	
I.2. Effet du temps d'agitation	91
I.3. Effet du pH	
I.4. Effet de la température	92
I.5. Effet de la concentration initiale en métal	93
I.6. Effet de l'addition des sels	95
I.7. Effet de la concentration des sels ajoutés	96
I.8. Etudes de la désorption	
I.8.1. Effet de la nature de l'éluant	
I.8.2. Effet de la concentration de l'éluant sur l'élution	97
II. Conclusion	98
CHAPITRE 6: ETUDE DE LA SORPTION DE Cd(II) PAR LA PEIP-Na	
I. Introduction	100
II. Procédure d'analyse	
III. Sorption du cadmium(II)	
III.1. Effet de la vitesse d'agitation	
III.2. Effet du temps d'agitation	101
III.2.1. Application du modèle de Boyd	102
III.3. Etude de la diffusion des ions Cd(II)	103
III.4. Effet du pH initial de la phase aqueuse	105
III.5. Effet de la température sur la sorption	
III.5.1. Paramètres thermodynamiques	106
III.6. Effet de la concentration initiale en métal	107
III.7. Effet de l'addition de sels	108
III.7.1. Effet de la concentration de sel	
IV. Etude de désorption	109
IV.1. Effet de la nature de l'éluant	
V. Conclusion	110
CHAPITRE 7: ETUDE DE LA SORPTION DE Cd(II) ET La(III) A PARTIR DU MELANGE Cd(II)-La(III) PAR LA RESINE PEIP-Na	
I. Introduction	111
II. Extraction et procédure d'analyse	
III. Sorption du mélange cadmium(II)-lanthane(III)	
III.1. Effet de la vitesse d'agitation	
III.2. Effet du temps de contact	112
III.3. Etude de la diffusion des ions du mélange Cd(II)-La(III)	113
III.4. Effet de pH _i	115
III.5. Effet de la température sur la sorption	116
III.6. Effet de la concentration initiale en métal	117

III.7. Effet de l'addition des sels	118
IV. Conclusion	
CHAPITRE 8: ETUDE DE LA SORPTION DE Cd(II) ET de U(VI) A PARTIR DU MELANGE Cd(II)-U(VI)	
I. Introduction	119
II. Extraction et procédure d'analyse	
III. Sorption du mélange cadmium(II)-uranium(VI)	
III.1. Effet de la vitesse d'agitation	
III.2. Effet du temps de contact	120
III.3. Etude de la diffusion des ions du mélange Cd(II)-U(VI)	121
III.4. Effet de pH_i	123
III.5. Dépendance de la température de sorption	124
III.5.1. Paramètres thermodynamiques	125
III.6. Effet de la dilution de la solution équimolaire des deux cations	126
III.7. Effet de l'addition des sels	125
IV. Conclusion	128
	Références Bibliographies
	129
Conclusion générale	131

Introduction Générale

Introduction Générale

INTRODUCCION GENERAL

Les activités humaines ont énormément augmenté le rejet de plusieurs polluants dans l'environnement, dont la majorité sont toxiques pour la faune, la flore et aussi pour l'espèce humaine. Ces activités incluent notamment les substances chimiques d'origines industrielles, agricoles ou domestiques.

La pollution de l'eau est due à la présence de déchets industriels, de produits chimiques ou de minuscules organismes dans l'eau. Cette pollution attaque les eaux de surface et les eaux souterraines. La pollution de l'eau par les métaux en particulier, est devenue un problème majeur pour le monde entier. Quelque soit son origine, soit des rejets industriels ou des rejets naturels, ils sont responsables de l'apparition d'espèces métalliques dans les eaux douces, eaux de mers et eaux souterraines.

Les métaux ne sont pas biodégradables ce qui rend la consommation, des aliments d'origine animales ou végétales contaminés par des espèces métalliques, par l'homme très dangereux. Par conséquent, nous avons également les risques environnementaux que les terres rares pourraient générer, en tant que ressource non renouvelable, mal distribuée et essentielle à notre modernité à partir d'équipements électroniques.

La grande croissance de la demande en terres rares pour l'élaboration et la fabrication de nouveaux outils et appareils de hautes technologies (microordinateurs, téléphones portables,), en majorité de durée de vie limitée, pose deux grands défis : le premier est lié à la rareté de ces éléments et la difficulté de les extraire sans préjudices à l'environnement. Le deuxième défi apparaît une fois la durée de vie de l'appareil terminée, ou le recyclage et/ou le traitement de ces déchets et très difficile et coûteux. Cette situation alarmante pousse les spécialistes, dans le domaine du traitement des déchets et du recyclage, à chercher de nouvelles méthodes de dépollution, qui consiste, non seulement, à proposer des techniques pour séparer ces métaux toxiques, mais aussi de chercher des procédés industriels non polluants dans l'extraction de ces métaux à partir de leurs minerais. La recherche scientifique doit répondre à deux problèmes : préserver notre environnement et assurer un approvisionnement continu en ces éléments pour plus de développement industriels.

Parmi les techniques d'extraction, de séparation et de purification utilisées à ce jour, l'extraction en phase solide est une technique alternative très efficace pour la préconcentration des métaux en faibles concentrations en phases aqueuses issues d'un traitement d'un minerai ou d'un déchet électromagnétique.

L'objectif de ce travail porte sur l'extraction en phase solide des cations métalliques suivants: uranyle, lanthane(III), praséodyme(III), cadmium(II), et les deux mélanges Cd(II)-La(III) et Cd(II)-U(VI) sur une résine phosphonate synthétisée à partir de la résine de Merrifield et de la polyéthylèneimine.

La première partie de la thèse est consacré à la bibliographie qui porte sur la pollution par les différents métaux étudiés, et l'évolution des techniques d'extraction et de récupération des métaux et en particulier la technique d'extraction liquide – solide.

La deuxième partie, partie expérimentale, est dédiée à description de l'ensemble des expériences faites pour la préparation des différentes solutions des ions métalliques, les études des différents paramètres pendant l'extraction des métaux et en fin la régénération de la résine synthétisée.

La troisième partie est la partie résultats et discussion de ce travail. Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus sous forme de tableaux, schémas et courbes lors de l'application de cette résine dans la sorption de ces métaux. Les résultats obtenus sont commentés et expliqués en se basant sur les résultats de nos analyses et/ou sur les données bibliographiques. Dans cette partie on a déterminé les différents effets des paramètres influents sur l'extraction liquide-solide, et les conditions optimales pour avoir une bonne extraction.

Enfin, on finit notre travail par une conclusion générale.

Partie Théorique

Partie Théorique

Chapitre 1
La pollution par les métaux

La pollution par les métaux
Chapitre 1

LA POLLUTION PAR LES METAUX

I. LES METAUX RADIOACTIFS

I.1. Généralités

Les matières radioactives sont des substances contenant un ou plusieurs atomes dont les noyaux sont instables. Ces noyaux, à l'état simples ou composés, se stabilisent par émission d'énergie sous formes de lumière (γ) et/ou de masse (α et/ou β).

I.1.1. Uranium

I.1.2. Historique

L'uranium fut mis en évidence en 1789, par l'Allemand Martin Heinrich Klaproth après l'analyse d'un morceau de roche (pechblende) et qui a remarqué que cet élément se comporte comme un métal et il lui donne le nom uranium qui provient du nom de la planète Uranus. Mais ce n'est qu'en 1841 que le chimiste français Eugène-Melchior Péligot put l'isoler à l'état pur par la réduction de tétrachlorure d'uranium (UCl_4) par le potassium [1].



I.1.3. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques de l'uranium sont résumées dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1 : Propriétés chimiques du l'uranium

Symbole	U
Numéro atomique	92
Masse atomique	238,03 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	18,95 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	1135 °C
Température d'ébullition	4131 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,121 nm
Isotopes les plus stables	²³⁸ U avec une demi-vie de 4,4688 milliards d'années (99,2742 %), ²³⁵ U avec une demi-vie de 703,8 millions d'années (0,7202 %)
Configuration électronique	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²
Rayon ionique	0,103 nm (+3) ; 0,093 nm (+4) ; 0,081 nm (+6)
Série	actinide
Groupe, période, bloc	L/A, 7, f
Densité	19,1

I.1.4. Caractéristiques

L'uranium est un métal lourd radioactif, de symbole U et de numéro atomique 92 a une densité de $19,1 \text{ g/cm}^3$ et dont le point de fusion est de $1135 \text{ }^\circ\text{C}$ et le point d'ébullition est de $4131 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est fortement électropositif et donc très réactif à l'oxygène. Il est le dernier élément naturel du tableau périodique. Fait partie de la famille des actinides. Métal gris pyrophorique très dense à l'état pur, a quatre valences possibles (+III à +VI). On le trouve dans la nature à l'état de traces, dans les sols et les roches de la croûte terrestre, il y a en effet 3 mg/tonne d'uranium dans l'eau de mer ce qui représente tout de même 4,5 milliards de tonnes d'uranium dans les océans. L'uranium est un mélange des trois isotopes ^{234}U , ^{235}U et ^{238}U de caractéristiques résumées dans le tableau 1 suivant [2-5] :

Tableau 2 : Caractéristiques des isotopes de l'uranium dans l'uranium naturel

Isotope	Temps de demi-vie, ans	Abondance, %	Activité spécifique, Bq/g
^{238}U	$4,47 \times 10^9$	99,3	12,455
^{235}U	$7,04 \times 10^8$	0,72	80,011
^{234}U	$2,46 \times 10^5$	0,005	231×10^6

I.1.5. Toxicité

La toxicité de l'uranium est liée à ses caractéristiques chimiques et radiologiques, soit qu'il est soluble ou insoluble. L'uranium soluble présente des risques plus grands de toxicité chimique, parce qu'il est facilement transporté vers les reins, l'organe le plus vulnérable chez l'homme et les animaux. L'uranium insoluble présente de plus grands risques de toxicité radiologique, parce qu'il risque de se loger dans les poumons et d'irradier de façon continue les tissus sensibles. Le fait de respirer de l'uranium appauvri insoluble, sous forme de poussières ou de fumées, est également la voie d'incorporation la plus risquée parce que l'uranium demeure dans les poumons pendant une longue période, habituellement plus de 100 jours. Quelles que soient les voies d'entrées, l'uranium pénètre dans la circulation sanguine et se complexe aux ligands du plasma que sont les carbonates, les acides organiques ou les protéines comme la transferrine [6]. L'uranium est un métal lourd qui persiste pendant longtemps dans les organes du corps, et peut voyager jusqu'aux os ou au cerveau. Il peut même circuler en empruntant les nerfs. Il peut rester dans le corps plusieurs années. L'un des rejets les plus dangereux d'une mine d'uranium est les poussières radioactives et le radon, un gaz rare invisible et inodore. Le radon entraîne un risque de cancer du poumon [7, 3].

I.1.6. Effet sur la santé

Nous sommes constamment exposés à une certaine quantité d'uranium par la nourriture, l'air, le sol et l'eau puisqu'il est naturellement présent dans tous ces éléments. Les aliments tels que les légumes, les racines et l'eau nous fournissent de petites quantités d'uranium naturel et nous inhalons des concentrations minimales d'uranium avec de l'air [2]. Les concentrations d'uranium dans les produits de la mer sont généralement faibles qu'elles peuvent être ignorées en toute sécurité [8]. Les personnes vivant à proximité de sites de déchets dangereux près des mines, celles qui travaillent dans l'industrie des phosphates, qui consomment des légumes ou des fruits issus de cultures sur des sites contaminés ou qui rejettent des déchets d'uranium peuvent être plus exposées que d'autres. Les vernis d'uranium sont interdits, mais certains artistes qui les utilisent encore peuvent également être exposés à des teneurs plus importantes. L'uranium étant une substance radioactive, ses effets sur la santé ont été étudiés. Les scientifiques n'ont pas détecté d'effets nocifs du rayonnement en présence d'un niveau d'uranium naturel [4]. Cependant, des réactions chimiques peuvent se développer après l'absorption de grandes quantités d'uranium, ce qui peut causer des problèmes de santé tels que des problèmes rénaux [7]. L'exposition aux radionucléides d'uranium pendant une longue période peut mener au cancer. Le risque de cancer est plus élevé lorsqu'il est exposé à de l'uranium enrichi parce qu'il y a plus d'isotopes radioactifs de l'uranium. Cette forme d'uranium libère des radiations nocives, qui peuvent causer le développement du cancer quelques années plus tard [9]. L'uranium enrichi peut être trouvé dans l'environnement lors d'accidents dans des centrales nucléaires. On ne sait pas encore si l'uranium a des effets sur la reproduction des êtres vivants.

I.1.7. Effet sur l'environnement

L'uranium est naturellement présent dans les roches, le sol, l'air et l'eau en très petites quantités. L'uranium est un métal radioactif hautement réactif. Par conséquent, il ne peut pas être trouvé dans l'environnement en tant qu'élément [10]. Les composés d'uranium qui ont été formés lors des réactions de l'uranium avec d'autres éléments et substances sont plus ou moins solubles. Leur solubilité dans l'eau détermine leur mobilité dans l'environnement et leur toxicité. Dans l'air, les concentrations d'uranium sont très faibles. Il est présent sous la forme de poussière qui tombe dans les eaux de surface, sur le sol ou sur les plantes. On le retrouve dans les sédiments de l'eau et dans les couches les plus profondes du sol, où il se mélange à l'uranium déjà présent.

Dans l'eau, la majeure partie de l'uranium est l'uranium dissous provenant des roches et des sols que l'eau recouvre. Une partie de l'uranium reste en suspension, donnant à l'eau un aspect boueux. La quantité d'uranium dans l'eau potable est généralement très faible. Il n'y a généralement aucun risque dans l'eau potable contenant de petites quantités d'uranium. L'uranium n'a pas tendance à s'accumuler dans les légumes ou le poisson et l'uranium qui est absorbé est rapidement éliminé dans l'urine et les matières fécales. L'homme augmente les quantités d'uranium dans le sol en raison de ses activités industrielles. L'uranium présent dans le sol se combine avec d'autres composés et peut rester dans le sol pendant des années sans atteindre les eaux souterraines. Les concentrations d'uranium sont souvent plus élevées dans les sols riches en phosphates, mais cela ne pose pas de problème car ces concentrations ne dépassent souvent pas la valeur limite pour les sols non contaminés. Les plantes absorbent l'uranium par leurs racines et le stockent. Les légumes-racines tels que les radis peuvent donc contenir des concentrations d'uranium plus élevées que la normale. L'érosion des produits dérivés des mines peut entraîner la libération de plus grandes quantités d'uranium dans l'environnement [11].

I.1.8. Uranium appauvri

L'uranium est utilisé avant tout dans les centrales nucléaires ; la plupart des réacteurs ont besoin d'uranium enrichi en ^{235}U dont la teneur doit passer de 0,72 % à environ 3 %. Après séparation de la fraction enrichie, le métal restant est alors appelé uranium appauvri et il se compose en général de 99,8% de ^{238}U , 0,2 % de ^{235}U et 0,0006 % de ^{234}U . On peut également produire de l'uranium appauvri en retraitant le combustible utilisé dans les réacteurs nucléaires [12].

I.1.9. Uranium enrichi

L'enrichissement consiste à augmenter la concentration d'uranium 235 pour obtenir une matière utilisable comme combustible dans les centrales nucléaires à eau légère. Le processus d'enrichissement mis en œuvre depuis 2011 par l'usine Georges Besse II d'AREVA sur le site du Tricastin (26) est celui de la centrifugation.

I.1.10. Ion Uranyle

Dans la nature, l'uranium ne se trouve jamais seul mais toujours combiné à d'autres éléments, on le trouve, par exemple, combiné à l'oxygène dans l'uranite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux [13].

I.1.10.1. Définition

L'ion uranyle UO_2^{2+} est connu de longue date. Très tôt remarqué en raison de ses propriétés physiques (fluorescence) et de son utilisation comme colorant des verres et céramiques, c'est le cation de formule UO_2^{2+} dans lequel l'uranium est à son état d'oxydation +6. La stabilité et l'inertie de la liaison uranium-oxygène ainsi qu'une réactivité essentiellement limitée à l'interaction de ligands avec le métal dans un plan perpendiculaire au groupement triatomique linéaire $\{\text{O}=\text{U}=\text{O}\}$, sont les principales caractéristiques chimiques et structurales de cet ion [14]. Comme tous les composés de l'uranium, les sels d'uranyle sont toxiques et leur toxicité est augmentée par le fait qu'ils sont plus facilement assimilables par l'organisme que d'autres formes de l'uranyle.

I.1.10.2. Structure

La géométrie de l'ion uranyle a été largement débattue. La liaison U-O courte (1,70 à 1,90 Å) des deux atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium empêche l'établissement d'une autre liaison U-O de même type.

I.1.10.3. Sels d'uranyle

C'est le composé d'uranium le plus stable en solution aqueuse, il s'agit plutôt de complexes covalents, car ce sont des sels solubles dans les solvants organiques polaires. Le plus connu de ces sels d'uranyle est l'acétate d'uranyle et de zinc [15].

I.1.10.4. Acétate d'uranyle

L'acétate d'uranyle est un composé chimique de formule $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sous forme anhydre, mais qu'on trouve le plus souvent comme dihydrates $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il se présente sous la forme d'un solide cristallin jaune légèrement radioactif dégageant une faible odeur acétique. Ce composé émanant de l'industrie nucléaire, sa circulation et sa détention sont réglementées.

II. LES METAUX LOURDS

II.1. Généralités

Les métaux naturels avec une densité de plus de 5 g/cm^3 sont appelés métaux lourds. Ils sont le plus souvent présents dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques sont le plomb, le cadmium et le mercure.

II.2. Sources d'émission

Ils sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler un danger en elles-mêmes. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques répandront des traces de ces éléments dans l'environnement [16]. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils sont trouvés en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement :

- Rejets physiques du plomb : L'industrie métallurgique et minière est la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. Un autre exemple est la présence de plomb dans les batteries automobiles (75 000 tonnes de plomb par an).
- Rejets atmosphériques : Ces rejets concernent presque tous les métaux : le mercure, le cadmium, l'arsenic, le chrome, le plomb. Ceux-ci ont diminué de 50% entre 1990 et 1998.

II.3. Les rejets de métaux lourds dans l'eau

Depuis de nombreuses années, les industries situées à proximité des cours d'eau (pour des raisons de refroidissement, de transport) ont rejeté leurs effluents contaminés. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration dans les sites industriels), l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et les routes doivent être ajoutés. L'eau est un élément fondamental de la pollution, comme dans le cas des métaux, comme d'autres composés, elle favorisera de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte des métaux lourds et les insère dans les chaînes alimentaires (poissons, algues, etc.). Bien que les métaux lourds soient principalement présents en quantités infimes, ils sont encore très dangereux, car leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes.

II.4. Toxicité

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple, la toxicité du mercure est connue depuis l'antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse [17]. Ils sont généralement cancérigènes.

II.5. Cadmium

II.5.1. Généralités

Le mot « Cadmium » dérive du latin ‘cadmia’ qui désigne la calamine, un minéral essentiellement constitué de carbonate de zinc. ‘Cadmia’ est un terme qui dérive lui-même du grec « kadmea » désignant aussi la calamine et formé à partir de ‘Cadmos’, nom du prince phénicien fondateur de Thèbe, ville autour de laquelle se trouvaient des mines renfermant des gisements de calamine. Ce nom a été choisi en raison de la découverte de l’élément cadmium dans un minéral de carbonate de zinc.



Le cadmium est un métal blanc argenté, légèrement bleuté, très malléable et ductile. Son abondance dans la lithosphère est estimée à 0,15 g/t, c'est donc un métal relativement rare. Il a été découvert en 1809 par Magnus Martin Pontin, mais il est dénommé en 1817 par le professeur de chimie Friedrich, qui prépare le métal pour la première fois à partir de carbonate de zinc [18-19]. Il est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour matières plastiques et dans des alliages. Il se trouve dans la nature sous forme minérale et est obtenu à des fins commerciales principalement à partir de minerai de cadmium, appelé greenockite, qui se trouve généralement en association avec le minerai de zinc. La production commerciale de minerai de cadmium dépend de l'extraction du zinc (ATSDR 1999). Le cadmium est disponible dans le commerce sous forme d'oxyde, de chlorure ou de sulfure [20]. Dans la nature, le cadmium est un mélange de sept isotopes stables et un radioactif.

II.5.2. Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques du cadmium les plus importantes sont résumées dans le tableau ci-dessous [21] :

Tableau 3 : Propriétés physicochimiques du Cadmium

Symbole	Cd
Nombre atomique	48
Série chimique	métaux de transition, lourd
Isotopes les plus stables	¹¹⁴ Cd stable avec 66 neutrons (28,73 %), ¹¹² Cd stable avec 64 neutrons (24,13 %), ¹¹¹ Cd stable avec 63 neutrons (12,8 %), ¹¹⁰ Cd stable avec 62 neutrons (12,49%), ¹⁰⁸ Cd stable avec 60 neutrons (0,89 %)
Groupe, période, bloc	12, 5, d
Densité	8,69 g/cm ³
Couleur	Blanc argenté

Masse atomique	112,42 g/mole
Rayon atomique	1,71 Å
Rayon de covalence	1,48 Å
Configuration électronique	[Ar] 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰
Etat d'oxydation	+2
Système de cristallisation	Hexagonal
Point de fusion	321,07 °C
Point d'ébullition	765 °C à 100 kPa
Energie de fusion	1,53 kcal·mol ⁻¹
Energie de vaporisation	23,82 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	13,1 cm ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	1 mm Hg à 394 °C
Electronégativité	(pauling) 1.69
Chaleur massique	0.23 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
Conductivité électrique	0,134 10 ⁶ Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹
Conductivité thermique	0,968 W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹
Energie d'ionisation	8,993 ev
Solubilité	Soluble dans H ₂ SO ₄ et HNO ₃ concentrés et dilués

II.5.3. Utilisation

Le cadmium a été découvert en 1817 mais n'a pas été utilisé commercialement jusqu'à la fin du 19^{ème} siècle. Il est utilisé principalement dans [18,22] :

- ❖ Sous forme de sulfure, dans des pigments de peinture.
- ❖ Des quantités mineures ont été utilisées dans les amalgames dentaires au début des années 1900.
- ❖ Pendant la première guerre mondiale, le cadmium a été utilisé comme substitut à l'étain.
- ❖ Depuis la seconde guerre mondiale, presque tout le cadmium a été utilisé dans les batteries, les pigments, les alliages, les galvanoplasties et les revêtements et les stabilisants pour les plastiques.
- ❖ Le cadmium peut être utilisé pour réduire les points de fusion de certains alliages, notamment dans des baguettes de soudure ou de brasures, dans la fabrication de roulements à billes, de câbles électriques, de cellules photoélectriques et de semi-conducteurs.
- ❖ En galvanoplastie, pour les soudures spéciales.
- ❖ En électrochimie (fabrication de cathode type pour accumulateur au cadmium et/ou au plomb, pour batteries rechargeables nickel/cadmium)
- ❖ Dans les écrans de télévision, les barres de contrôles des réacteurs ou piles nucléaires.

II.5.4. Toxicité

Les manifestations cliniques des intoxications au cadmium et leur traitement dépendent de la voie d'exposition, de l'organe cible, mais surtout du type d'exposition. L'ingestion de cadmium ou de ses composés inorganiques peut survenir notamment lors de la prise d'aliments ou de boissons contaminés par le cadmium. Il est un métal hautement toxique avec une demi-vie très longue de 20 à 30 ans chez l'homme et s'accumule dans les tissus mous, les reins et le foie. Le cadmium affecte la réparation de l'ADN et la signalisation et le contrôle des cellules. Les effets du cadmium entraînent des lésions rénales, des cancers, des mutations, des dommages aux mécanismes de régulation hormonale, des troubles de la reproduction, des problèmes de différenciation cellulaire et des effets néfastes à long terme et héréditaires du cadmium. Chez l'homme, le cadmium prend une forme ionique spéciale, qui ressemble au calcium ionique. Cela permet au cadmium de perturber les voies biologiques impliquant le calcium, entraînant des problèmes osseux et musculaire. Il existe une variété de problèmes d'exposition professionnelle, y compris l'inhalation de poussières et de fumées de cadmium, avec des risques accrus de cancer [18, 23].

II.5.5. Effet sur la santé

Le cadmium se trouve principalement dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec le zinc. Il est également présent dans l'industrie comme un sous-produit inévitable de l'extraction du cuivre, du plomb et du zinc. Il se trouve dans les engrais et les pesticides, de sorte qu'il peut pénétrer dans l'environnement à travers le sol. L'absorption du cadmium se fait principalement par la nourriture. Les aliments riches en cadmium peuvent augmenter considérablement les concentrations de cadmium dans le corps humain. On peut citer des exemples d'aliments riches en cadmium : les champignons, le foie, les moules, les crustacés, les mollusques, la poudre de cacao et les algues séchées. La fumée de tabac transporte le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent dû à une alimentation riche en cadmium. D'autres expositions importantes peuvent survenir aux personnes vivant à proximité de sites de déchets dangereux ou des usines libérant du cadmium dans l'air et chez les personnes travaillant dans l'industrie du raffinage des métaux [23].

Le cadmium est d'abord transporté vers le foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés vers les reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, ce qui endommage les mécanismes de filtration. Cela provoque l'excrétion des protéines

essentielles et du sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium accumulé dans les reins soit excrété du corps.

Les autres problèmes que le cadmium peut causer sont :

- ❖ Diarrhée, douleurs à l'estomac et vomissements,
- ❖ Altération de l'ADN et développement de cancer,
- ❖ Problèmes du système immunitaire,
- ❖ Fracture des os,
- ❖ Problèmes au système nerveux central,
- ❖ Echec de reproduction et même infertilité,
- ❖ Trouble psychologique.

II.5.6. Effet sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est libérée naturellement dans l'environnement, ainsi environ 25 000 tonnes de cadmium sont rejetées chaque année. Environ la moitié de ce cadmium est relâché dans les rivières pendant l'usure de la roche et du cadmium, une partie est libérée dans l'air pendant les feux de forêt et les volcans. Le reste du cadmium libéré provient des activités humaines. Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent, par exemple, de la production de zinc, d'engrais bio-industriels [24]. Le calcium peut également être libéré dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et de la combustion de combustibles fossiles. Une autre source importante d'émissions de cadmium est la production d'engrais phosphatés non naturels. Une partie du cadmium se répand dans le sol après que l'engrais est appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium s'infiltré dans les eaux de surface lorsque les déchets provenant de la production d'engrais sont rejetés, à l'air libre, par les sociétés de production [25].

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer l'eau de surface et le sol. Le cadmium est fortement absorbé par la matière organique dans les sols. Lorsque le cadmium est présent dans les sols, cela peut être extrêmement dangereux, car sa consommation par les végétaux augmentera. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur corps. Les vaches ont donc des quantités significatives de cadmium dans leurs reins. Les vers et autres organismes du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et cela

a des conséquences sur la structure du sol. Lorsque les concentrations de cadmium dans le sol sont élevées, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer l'écosystème entier du sol.

Dans les écosystèmes aquatiques, le cadmium peut être bio-accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier d'un organisme aquatique à l'autre [26]. Les organismes d'eau salée sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce. Les animaux qui mangent ou boivent du cadmium peuvent parfois souffrir d'hypertension artérielle, des maladies du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau.

III. LES TERRES RARES

III.1. Généralités

Pour de plusieurs, les terres rares n'évoquent rien, pourtant, elles font partie de notre quotidien. Présentes dans de nombreuses applications telles que les téléviseurs à écran plat, les ordinateurs, les téléphones portables, les ampoules basses consommation ou les voitures hybrides, elles sont parfois indispensables à leur existence



même [27]. Les terres rares sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques comprenant les 15 Lanthanides : le lanthane (La), le cérium (Ce), praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), l'euprotium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Th), le ytterbium (Yb) et le lutécium (Lu), portant les numéros atomiques successifs 57 à 71, plus le Scandium ($Z=21$) et l'Yttrium ($Z = 39$) en raison de leurs propriétés chimiques très semblables [22- 24]. Leur nom est plutôt trompeur car ces éléments ne sont en réalité ni des terres, ni des terres rares. Ils sont ainsi appelés parce que, bien qu'ils soient largement répandus dans l'écorce terrestre, leur concentration est généralement trop faible pour qu'ils soient économiquement exploitables. Les terres rares sont donc difficiles à extraire et à traiter et, bien qu'elles soient utilisées dans la plupart des technologies vertes, leur production est très polluante. Les terres rares sont souvent classées en deux sous-groupes selon leur masse atomique : les terres rares légères (TRLE) leur numéro atomique se situe entre 57 et 63 et les terres rares lourdes (TRLO) pour un numéro atomique allant de 64 à 71 [24]. Ils se retrouvent généralement sous l'état d'oxydation $3+$, mais il est possible de les retrouver sous l'état d'oxydations $2+$ et $4+$. Bien que le terme terres rares provient du fait qu'elles ont été isolées sous forme d'oxydes en provenance de minéraux rares [25], les terres rares sont relativement présentes sur la croûte

terrestre, et représentent un élément essentiel dans la réalisation d'une large gamme de produits, à la fois d'utilisation courante et de la haute technologie, y compris les applications relatives aux systèmes de défense et les énergies renouvelables.

Les éléments de terres rares, qui sont présents dans la plupart des formations rocheuses, sont très répandus dans la nature dans une centaine de minéraux sous forme d'oxydes, de carbonates, silicates, phosphates et associé à d'autres éléments tels que le calcium, le béryllium, le fer et l'aluminium. Cependant, en raison des faibles concentrations des éléments individuels dans les minéraux et les similitudes physiques et chimiques étroits qui existent entre eux, la récupération et la séparation sont complexes, les coûts d'extraction particulièrement élevés et l'impact environnemental souvent lourd.

1		atomic number										18																							
3		4		Symbol										13					2																
6,938 - 6,997		9,012		standard atomic weight										10,80 - 10,83					4,003																
1	H	3	Li	4	Be	11	Na	12	Mg	13	B	14	C	15	N	16	O	17	F	18	Ne														
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57 - 71		72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89 - 103		104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn												
Lanthanoids				57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		
Actinoids				89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr		

Figure 1 : Les éléments terres rares dans le tableau de Mendeleïev (Hatch, 2013).

III.2. Utilisation

Les terres rares sont présentes dans de nombreuses applications du quotidien comme les ordinateurs, les téléphones portables, les téléviseurs à écran plat, les ampoules basse consommation ou les voitures hybrides [29,31]. Grace à leurs propriétés magnétiques, elles sont utilisées dans les aimants permanents type bore-néodyme-fer, dans les moteurs d'automobiles et de générateurs électriques associés aux éoliennes de forte puissance [28]. Grace à leurs propriétés optiques, elles sont utilisées dans les nouvelles générations lampes des lampes fluorescentes. Ces précédentes utilisations exigent des quantités importantes de terres rares, Alors que d'autres, ne demandent que des petites quantités tels la fabrication

d'équipements électriques et électroniques de grande consommation, des systèmes audio, des capteurs et des disques durs. L'utilisation accrue de ces métaux, cependant, concerne aussi des technologies moins connues tels que le raffinage du pétrole, les couleurs verte et rouge des postes de télévision et des écrans. Les terres rares sont considérées comme des matières premières stratégiques par certains pays et entreprises compte tenu de leur importance vitale dans la fabrication de produits de haute technologie, d'applications militaires et de défense, ainsi que dans les technologies employées dans les énergies vertes, l'industrie du verre et de la production de poudres de polissage [30]. Ces procédés couvrent les 62% de l'utilisation de terres rares, tandis que les autres technologies qui n'emploient qu'une quantité mineure sont très divers comme les convertisseurs catalytiques, les piles à combustible, les supraconducteurs à haute température et de la nanotechnologie [32]. L'importance stratégique des terres rares s'explique par l'association de trois facteurs, qui sont leur faible taux de recyclage, leur faible capacité de substitution et la domination du marché par un nombre restreint d'acteurs [33].

III.3. Toxicité

III.3.1. Effet sur l'environnement

Avec l'augmentation de l'exploitation et de l'utilisation des terres rares, on remarque une augmentation des concentrations environnementales en terres rares. Ces concentrations dans les sols peuvent atteindre des valeurs très élevées à cause de leur faible mobilité. Lors d'un projet d'étude à l'INRS, des concentrations dissoutes en lanthanides a été mesurées dans plusieurs cours d'eau (voir tableau 1). Les concentrations de lanthanides mesurées oscillent entre 10 nM et 1 μ M [34]. Les concentrations les plus élevées ont été observées sur près d'anciens sites miniers où il y avait présence de drainage minier acide.

Tableau 1 : Compilation des données de concentrations environnementales des terres rares dans différentes eaux douces et marines trouvées dans la littérature

Endroit	Type d'eau	Profondeur	Composition ^a	pH	Type de concentr.	[Ln]	Référence
Méditerranée	Saline	100 à 3400 m	50 à 220 mS/cm	-	Dissoute	1 à 180 pm	(Bau et al., 1997)
Rivière Susquehanna (Mifflinville)	Douce	5 m	[Ca] = 0,95 mM [Mg] = 0,60 mM	8,2	Dissoute	10 à 1 000 pM	(Bau et al., 2006)
Rivière Niagara	Douce	5 m	[Ca] = 0,85 mM [Mg] = 0,37 mM	8,2	Dissoute	1 à 94 pM	(Bau et al., 2006)
Lac Érié	Douce	5 m	[Ca] = 0,82 mM [Mg] = 0,37 mM	8,4	Dissoute	1 à 105 pM	(Bau et al., 2006)
Lac Ontario	Douce	5 m	[Ca] = 0,80 mM [Mg] = 0,37 mM	8,5	Dissoute	1 à 170 pM	(Bau et al., 2006)
Estuaire du fleuve Elimbah	Douce et saline	5 à 50 cm	0,7 à 33 ‰	6,3 à 8,1	Dissoute	0,01 à 1,7 pm	(Lawrence & Kamber, 2006)
Océan pacifique (équateur)	Saline	0 à 5000 m	34 à 36 ‰	-	Dissoute	0,1 à 36 pm	(Wang & Yamada, 2006)
Rivière Berounka	Douce	Surface	-	-	Dissoute	4 à 170 pM	(Möller et al., 2002)
Rivière Jizera	Douce	Surface	-	-	Dissoute	10 à 670 pM	(Möller et al., 2002)
Port de Rotterdam	-	Surface	-	-	Dissoute	0,5 à 12 nM	(Zhu et al., 1998)
Approvisionnement en eau (Pays-Bas)	Souterraine	-	Carbonate tot. = 71 mg/L	7,1	Totale	1 à 50 nM	(de Boer et al., 1996)
Approvisionnement en eau (Pays-Bas)	Souterraine	-	-	-	Dissoute	0,5 à 23 nM	(de Boer et al., 1996)
Fleuve Meuse (Pays-Bas)	-	Surface	-	-	Totale	66 pM à 2,5 nM	(de Boer et al., 1996)
Fleuve Rhin (Pays-Bas)	-	Surface	-	-	Totale	0,1 à 48 nM	(de Boer et al., 1996)

^a Conductivité (mS/cm) ou Salinité (‰),

pM : 10^{-12} mol/L,

nM : 10^{-9} mol/L,

pM : 10^{-12} mol/L,

pm : 10^{-12} mol/Kg eau (molalité).

III.3.2. Effet sur la santé

L'augmentation de l'utilisation et de l'exploitation des terres rares risquent d'accroître les concentrations environnementales de ces métaux fortement convoités. Pour l'instant, très peu de données sur l'écotoxicité des terres rares sont disponibles, ces éléments sont peu solubles et peu mobiles, ce qui ne permet pas d'établir une évaluation robuste des risques écologiques. De plus, plusieurs études utilisent des conditions expérimentales où les terres rares ne sont pas solubles et ces études ne tiennent pas compte de la spéciation du métal étudié. Avec l'arrivée de projets d'exploitation minière dans les écosystèmes nordiques, l'évaluation des risques que posent les terres rares devient de plus en plus importante [35].

Les terres rares sont peu absorbées par le système digestif, ne sont pas absorbées par la peau, et sont lentement absorbées par injection ou par les poumons. Ils tendent alors à se concentrer dans le squelette (substitution au calcium) et le foie, duquel ils peuvent mettre des années avant d'être éliminés. L'inhalation des fumées et de poussières contenant des composés de terres rares, en grande quantité, peut provoquer des pneumonies chimiques aiguës, des irritations et des bronchites. Quelques cas de pneumoconiose professionnelle ont été rapportés chez les projectionnistes et les photgraveurs, 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 des nausées.

Le chlorure de terbium est un irritant de la peau. 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 [36].

III.4. Lanthane

III.4.1. Généralités

Le terme 'Lanthane' dérive du grec 'lanthano' qui signifie 'rester caché'. Cet élément était en effet présent dans un minerai déjà connu mais il n'avait jamais été détecté. L'oxyde de lanthane a été découvert en 1839 par le chimiste suédois Carl Gustaf Mosander sous la forme d'impuretés présentes dans l'oxyde de cérium. Le lanthane métallique pur n'a



été obtenu qu'à partir de 1923. C'est un métal gris clair, malléable, ductile, s'oxyde lentement à l'air libre, en formant de l'oxyde de lanthane III. À température ambiante il réagit avec l'eau et également avec les bases et les acides. L'élément a un état d'oxydation principal (+3) et deux isotopes naturels (^{138}La et ^{139}La), dont ^{139}La est le plus abondant à 99,9%. Le lanthane

est un élément lithophile formant plusieurs minéraux, dont la monazite $(\text{Ce,La,Nd,Th})[\text{PO}_4\text{SiO}_4]$ et la cécite $(\text{Ce,La})_9(\text{Mg,Fe})\text{Si}_7(\text{O,OH,F})_{28}$. Il est également largement dispersé en quantités traces dans plusieurs minéraux de formation rocheuse tels que la biotite, l'apatite, le pyroxène et le feldspath. Les données toxicologiques pour le lanthane, en général, sont relativement rares, mais sa toxicité est généralement considérée comme modérée à faible. Les REE inhalées sous forme de poussières causent la pneumoconiose et les terres rares ingérées peuvent s'accumuler dans le squelette, les dents, le foie et les poumons.

III.4.2. Le lanthane dans le sol

La teneur moyenne en lanthane est de 25,6 mg/kg dans le sous-sol et de 23,5 mg/kg dans la couche arable. Le rapport moyen couche arable/sous-sol est de 0,905. Dans le sous-sol, de faibles valeurs de lanthane (< 17 mg/kg) sont localisées au centre du nord de la Finlande, du centre de la Norvège et de la Suède et l'est de l'Espagne [37]. Des teneurs en lanthane plus élevées (> 36 mg/kg) sont signalées dans plusieurs régions tels que : dans le nord du Portugal, en Galice en Espagne (sous-sol cristallin du massif ibérique), dans la province magmatique alcaline italienne (les plus fortes), dans la Bretagne, dans le karst de Slovénie et de Croatie, la région de loess - palaeoplacer du nord de la France à l'Allemagne, au sud-ouest de la Norvège et au nord de la Suède. Dans la couche arable, la teneur en lanthane est beaucoup plus faible tel qu'en Scandinavie.

Tableau 5 : Quelques propriétés physico-chimiques du lanthane [38,39].

Symbole	La
Numéro atomique	57
Masse atomique	138,91 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,1
Densité	6,145
Masse volumique	6,18 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	920 °C
Température d'ébullition	3464 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,186 nm
Rayon ionique	0,104 nm (+3)
Isotopes les plus stables	¹³⁹ La stable (99,91 %)
Configuration électronique	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Groupe, période, bloc	3, 6, f
Série	lanthanides
Energie de première ionisation	539 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1098 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	1840 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 2,52 V (La ⁺³ /La)

III.4.3. Effet sur la santé

Il y a peu de Lanthane dans la nature, car il est présent en petites quantités. Le lanthane est principalement dangereux sur le lieu de travail car il peut être inhalé par les vapeurs et les gaz. Cela peut provoquer une embolie pulmonaire, en particulier lors de longues expositions. Le lanthane et les terres rares ont généralement tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés [40].

III.4.4. Effet sur l'environnement

Le lanthane et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement par les industries productrices d'essence (catalyseur de craquage, additifs). Les terres rares sont également rejetées dans l'environnement lorsque des équipements ménagers (tels que les télévisions) sont jetés. Le lanthane s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et, finalement, les concentrations de lanthane et de terres rares en général augmentent chez l'homme, les animaux et le sol. Chez les animaux vivant dans l'eau, le lanthane endommage les membranes cellulaires, ce qui a des effets négatifs sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux.

III.5. Praséodyme

III.5.1. Généralités

Le praséodyme a été découvert en 1885 comme un oxyde par le chimiste autrichien Carl Auer Von Welsbach. Il l'a extrait d'un minéral appelé Didyme composé d'un mélange d'oxydes de terres rares, y compris le samarium et le néodyme. Le nom 'Praséodyme' vient du grec 'prasios didymos' qui peut être traduit par 'jumeau vert'. Il a été découvert dans un mélange d'éléments ayant des propriétés très proches de lui (d'où le terme 'jumeau') sous la forme d'un oxyde de couleur verdâtre. Le praséodyme métallique pur n'a été obtenu qu'en 1931. C'est un métal malléable, mou, gris, ductile, brillant avec des reflets jaunâtres. Il s'oxyde sur la surface en contact avec l'oxygène pour former de l'oxyde de praséodyme. Il réagit avec l'eau, les bases et les acides.



Tableau 6 : Quelques propriétés physico-chimiques du Praséodyme [41,42].

Symbole	Pr
Numéro atomique	59
Masse atomique	140,91 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,1
Masse volumique	6,8 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	931 °C
Température d'ébullition	3520 °C

Rayon ionique	0,101 nm (+3)
Isotopes les plus stables	^{141}Pr ; ^{142}Pr ; ^{143}Pr
Série	lanthanides
Groupe, période, bloc	L/A, 6, f
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$
Densité	6,773
Energie de première ionisation	522 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1016 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	2082,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	3752 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	5534 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 2,47 V

III.5.2. Effet sur l'environnement

Les animaux aquatiques absorbent le praséodyme et subissent des dommages dans leurs membranes cellulaires, ce qui affecte la reproduction et même le bon fonctionnement du système nerveux [43].

Références Bibliographie

- [1] Amundson, M. (2004). Yellowcake towns: Uranium mining communities in the American West. University Press of Colorado.
- [2] Barescut, J. C. (2004). Risque chronique et radioactivité Le programme de recherche «Envirhom» mené à l'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire. *Environnement, Risques & Santé*, 3(3), 173-177.
- [3] Pourcelot, L., Boulet, B., & Cossonnet, C. (2011). Contribution des isotopes de l'uranium à l'expertise des sources de ce radioélément dans l'environnement. *Radioprotection*, 46(3), 345-358.
- [4] Garnier-Laplace, J., Colle, C., & Morello, M. 238 U 92 radionuclide handbook. Natural Uranium and environment.
- [5] Beck, F., Richard, J. B., Deutsch, A., Benmarhnia, T., Pirard, P., Roudier, C., & Peretti-Watel, P. (2013). Connaissance et perception du risque dû au radon en France. *Cancer/Radiothérapie*, 17(8), 744-749.
- [6] Untereiner, G. (2008). Study of the impact of environmental bacteria on uranium speciation in order to engage bioremediation process (Doctoral dissertation, AgroParisTech).
- [7] Kadous, A. (2011). Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide-Liquide & membrane liquide supportée.
- [8] mondiale de la Santé, A. (2001). Effets de l'uranium appauvri sur la santé : Rapport du Secrétariat (No. A54/19). Organisation mondiale de la Santé.
- [9] Aigueperse, J., Bouvier, C., Chambrette, V., CHazel, V., Cossonnet, C., Donnadiou-Claraz, M., ... & Lorthioir, S. (2001). Etat des connaissances sur les risques potentiels associés à l'uranium appauvri utilisé dans les armes. Fontenay aux Roses, Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, 25.
- [10] Darolles, C. (2010). Discrimination des effets chimiotoxiques et radiotoxiques de l'uranium: définition de marqueurs biologiques pour l'évaluation des risques professionnels dans l'industrie du nucléaire (Doctoral dissertation, Aix-Marseille 2).
- [11] Bril, H., & Floc'h, J. P. (2001). Le devenir des métaux provenant des anciennes mines ; l'exemple du Massif Central Français. *Géologues*, 130(131), 233-241.
- [12] Delhaye, J. M. (2014). Thermohydraulique des réacteurs (Edition révisée 2013). EDP sciences.
- [13] Zaoui, F. (2013). Synthèse et caractérisation de matériaux. applications environnementale & en catalyse (Doctoral dissertation).
- [14] Siffredi, G. (2008). New chemistry of the uranyl ion in non aqueous media.
- [15] Burgada, R., Bailly, T., & Lecouvey, M. (2004). Synthèse de ligands bisphosphoniques pour la complexation de l'ion uranyle du cobalt et du fer. *Comptes Rendus Chimie*, 7(1), 35-39.
- [16] Amiard, J. C. (2011). Les risques chimiques environnementaux : méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. Lavoisier.
- [17] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *Molecular, clinical and environmental toxicology* (pp. 133-164). Springer, Basel.
- [18] Amara-Rekkab, A., & Didi, M. A. (2014). Liquid-Solid extraction of mercury (II) from aqueous solution by chelating resin Chelex-100. *European Chemical Bulletin*, 3(9), 860-868.
- [19] Andujar, P., Bensefa-Colas, L., & Descatha, A. (2010). Intoxication aiguë et chronique au cadmium. *La Revue de médecine interne*, 31(2), 107-115.
- [20] Todd, G. D., Wohlers, D., & Citra, M. (2003). Agency for toxic substances and disease registry. Atlanta, GA.
- [21] Cerutti, S., Silva, M. F., Gasquez, J. A., Olsina, R. A., & Martinez, L. D. (2003). On-line preconcentration/determination of cadmium in drinking water on activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(1), 43-

- 50.
- [22] Abadin, H. G., Hibbs, B. F., & Pohl, H. R. (1997). Breast-feeding exposure of infants to cadmium, lead, and mercury: a public health viewpoint. *Toxicology and industrial health*, 13(4), 495-517.
- [23] Donohoe, M. (2003). Causes and health consequences of environmental degradation and social injustice. *Social Science & Medicine*, 56(3), 573-587.
- [23] Järup, L., & Åkesson, A. (2009). Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and applied pharmacology*, 238(3), 201-208.
- [24] Nan, Z., Li, J., Zhang, J., & Cheng, G. (2002). Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions. *Science of the Total Environment*, 285(1-3), 187-195.
- [25] Benoff, S., Jacob, A., & Hurley, I. R. (2000). Male infertility and environmental exposure to lead and cadmium. *Human Reproduction Update*, 6(2), 107-121.
- [26] Dupont, J. (2004). La problématique des lacs acides au Québec. Direction du suivi de l'état de l'environnement, Environnement Québec.
- [27] Bardez, I. (2004). Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue (Doctoral dissertation, Chimie ParisTech).
- [28] Logiviere, X. (2013). Terres rares: enjeux économiques et principales applications.
- [29] Bru, K., Christmann, P., Labbé, J., & Lefebvre, G. (2015). Panorama 2014 du marché des Terres Rares. Rapport BRGM RP-65330-FR.
- [30] Clamadieu, J. P., & Butstraen, E. (2010). Les terres rares, des matières premières minérales stratégiques. In *Annales des Mines-Responsabilité et environnement* (No. 2, pp. 92-98). ESKA.
- [31] Bonnaud, C. (2017). Vers une méthode de recyclage et de valorisation des aimants permanents à base de terres rares par électrochimie en milieux liquides ioniques (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [32] Yuan, H., Gao, S., Liu, X., Li, H., Günther, D., & Wu, F. (2004). Accurate U-Pb age and trace element determinations of zircon by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(3), 353-370.
- [33] Erkman, S. (2004). Vers une écologie industrielle (Vol. 137). ECLM.
- [34] Bachelet, M. (2009). Interactions acidithiobacillus thiooxidans-matériaux: aspects cinétiques et rôle du biofilm dans la bioaltération de silicates complexes (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- [35] Beaubien, C. (2015). Toxicité de deux lanthanides (La, Ce) sur l'algue verte *Chlorella fusca* (Doctoral dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- [36] Géraut, C., Cleenewerk, M. B., Jelen, G., Géraut, L., & Tripodi, D. (2010). Dermatites eczématiformes et métiers de bouche. *Revue Française d'Allergologie*, 50(3), 109-123.
- [37] Joy, M. S., Finn, W. F., & LAM-302 Study Group. (2003). Randomized, double-blind, placebo-controlled, dose-titration, phase III study assessing the efficacy and tolerability of lanthanum carbonate: a new phosphate binder for the treatment of hyperphosphatemia. *American Journal of Kidney Diseases*, 42(1), 96-107.
- [38] Samsonov, G. V. (2012). *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*. Springer Science & Business Media.
- [39] Lawal, O. S. (2004). Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. *Food chemistry*, 87(2), 205-218.
- [40] Kawagoe, M., Hirasawa, F., Wang, S. C., Liu, Y., Ueno, Y., & Sugiyama, T. (2005). Orally administered rare earth element cerium induces metallothionein synthesis and increases glutathione in the mouse liver. *Life sciences*, 77(8), 922-937.
- [41] Atribak, I., Bueno-López, A., & García-García, A. (2009). Role of yttrium loading in the physico-chemical properties and soot combustion activity of ceria and ceria-zirconia catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 300(1-2), 103-110.
- [42] Rokhlin, L. L. (2014). Magnesium alloys containing rare earth metals: structure and

properties. Crc Press.

- [43] Peiper, H. (2008). *New Hope for Serious Diseases: The Healing Power of Glutathione and Other Miracle Nutrients*. Safe Goods.

Chapitre 2
Technique de séparation

Technique de séparation
Chapitre 2

I. INTRODUCTION

L'extraction est un procédé qui permet d'obtenir une espèce chimique à partir d'un mélange de substances. Elle utilise un moyen d'extraction pour retirer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de propriétés chimiques ou physiques. Le moyen d'extraction n'est pas ou peu être miscible avec les composants principaux du mélange initial, et le composé à extraire doit posséder plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange initial.

Plusieurs procédés se sont améliorés. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite les séparations par distillation, par chromatographies, par précipitation, par échangeur d'ions, par partage, par électrolyse, par membrane, par adsorption, ...etc.

II. DIFFERENTES TECHNIQUES D'EXTRACTION

Avec le développement de la chimie dans tous les domaines, plusieurs procédés se sont développés, le choix de ce dernier dépend de plusieurs paramètres tels que : le cout, l'impact sur l'environnement et la nature des mélanges. Parmi les techniques les plus utilisées, on peut citer :

II.1. Séparation par électrolyse

La séparation par électrolyse consiste à éliminer une ou plusieurs espèces dissoutes sous forme d'un solide déposé sur une l'électrode. Les conditions opératoires ainsi que le milieu ont une influence sur la qualité du dépôt et de son adhérence. L'électrolyse peut être appliquée aux déchets minéraux (liquides, bains, boues) contenant des métaux en solution, aux déchets de synthèse et autres opérations de chimie organique et déchets minéraux liquides et boueux de traitements chimiques [1-3].

II.2. Séparation par précipitation

Elle repose sur la solubilité différentielle des composés. La précipitation peut être utilisée afin d'extraire une espèce chimique particulière d'un mélange, l'espèce précipitée étant en suite filtrée ou centrifugée [4-5].

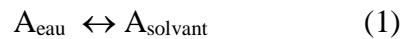
II.3. Séparation par membrane

La séparation membranaire est un procédé de séparation utilisant comme agent séparant une membrane synthétique qui est une couche mince de matière. L'épaisseur d'une membrane peut varier entre 100 nm et jusqu'à un peu plus de 1 cm. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange, entre les deux milieux qu'elle sépare.

La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat.

II.4. Séparation par extraction liquide – liquide

L'extraction liquide-liquide est un procédé de séparation en génie chimique, qui permet de transférer un soluté d'une phase liquide à une autre phase liquide non-miscible à la première. Considérons un soluté A en solution dans l'eau à extraire par une phase organique non-miscible à l'eau. Lorsque les deux phases liquides sont en contact il s'établit l'équilibre de partage suivant pour A [6] :



Correspond, d'après la loi d'action de masse à :

$$D = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}} \quad (2)$$

D est une constante d'équilibre appelée coefficient de partage (distribution) de la substance A entre le solvant organique et la phase aqueuse [6].

II.5. Séparation par extraction liquide – solide

L'extraction liquide – solide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un solide. C'est une opération très ancienne, utilisée pour retirer des plantes et de certains organes animaux des produits alimentaires, pharmaceutiques, colorants ou odoriférants, en vue de la production de breuvages, drogues, teintures ou parfums [7].

Cette technique a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement la simplicité des procédés et des équipements mais aussi les avantages du procédé d'échange ionique, et la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide.

III. DEFINITION

L'extraction liquide - solide est l'opération fondamentale qui a pour but de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide - liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont adsorbées ou greffées sur une phase minérale (exemple : zéolithe) ou solide organique (exemple : résines). La technique d'extraction liquide - solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions

métalliques des solutions aqueuses. L'extraction liquide – solide par rapport à une extraction liquide – liquide, présente les avantages suivants :

- Pas d'utilisation de solvants organiques (plus économique et plus propre),
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat,
- La séparation des phases s'effectue par simple filtration (la rapidité de l'opération d'extraction),
- Plus de sélectivité par le large choix des phases solides extractantes (résines fonctionnalisées, ...).

III.1. Principe de l'extraction liquide-solide

Le principe d'une extraction liquide - solide est le même que celui de l'extraction liquide - liquide, sauf que, pour le procédé d'extraction liquide-solide, le transfert des espèces métalliques se fait de la phase liquide vers une phase solide. Les molécules qui retiennent les solutés sont imprégnées ou greffées sur une phase solide qui est généralement un solide macroporeux [8].

III.2. Système d'extraction liquide-solide

Un soluté (A) se partage entre deux phases liquides et solides, jusqu'à l'établissement de l'équilibre [9] :



$[A]_l$ et $[A]_s$ sont les concentrations du soluté A dans la phase liquide et la phase solide respectivement.

Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation :

$$D = \frac{[A]_s}{[A]_l} \quad (4)$$

III.3. Choix de la phase solide

Le choix de la phase solide est régi par les critères suivants [10,11] :

- La phase solide doit être insoluble dans l'eau,
- Possibilité d'imprégner la phase solide par des extractants organiques,
- L'extractant imprégné doit être le plus hydrophile possible,
- L'extractant et la phase solide doivent présenter une grande affinité envers l'élément à extraire.

IV. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

Au cours d'une extraction liquide-solide et selon la nature des phases et des phénomènes mis en jeu, la rétention des ions métalliques peut se faire par l'un ou une combinaison de mécanismes suivants : adsorption, partage, échange d'ion, complexation et chélation.

IV.1. Séparation par Adsorption

L'adsorption est une technique de séparation de molécules d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz par attraction sur un solide poreux. C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [12,13]. L'adsorption est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions chimiques et physiques. La rétention des molécules a lieu essentiellement sur la surface externe de l'adsorbant. Cette technique est utilisée pour la purification de molécules et la séparation dans des domaines très variés tels que : la pétrochimie, l'agroalimentaire, le traitement des effluents...ect. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [14].

Selon les mécanismes mis en jeu, on distingue deux types d'adsorption [15] :

IV.1.1. Physisorption (ou adsorption physique) :

Elle est due 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.

IV.1.2. Chimisorption (ou adsorption chimique) :

Elle est dû à la formation de liaisons chimique (covalente, de coordination ou ionique) entre le soluté et la phase solide. Les énergies de liaisons mises en jeu sont plus fortes. L'adsorption chimique est généralement irréversible [16-18].

La qualité d'une adsorption est basée sur la température, la polarité de la substance du soluté et de la phase solide, et sur la concentration du soluté dans la phase liquide (eau). Une substance soluble dans l'eau (polaire) est très mal supprimée par l'adsorbant, tandis qu'une substance non polaire peut être complètement supprimée par l'adsorbant. L'adsorption est moins efficace pour les solvants polaires et les composés chlorés de faible poids moléculaire. L'adsorption des composés ionisés est faible.

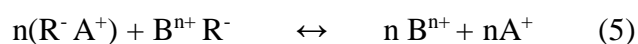
IV.2. Séparation par Partage

Elle est basée sur l'utilisation de phases inertes greffées par des fonctions chimiques actives. Sur un noyau tel que le polystyrène, les polyéthylèneimine, la silice ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer ; on greffe des groupements actifs. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile (liquide). Le mécanisme de partage est réversible et le mécanisme principal de rétention des corps organiques est dû aux interactions de type Van Der-Waals [10,19].

IV.3. Séparation par échange ionique

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles ayant la propriété d'échanger leurs ions au contact des solutions d'électrolytes. L'échange ionique a un avantage dans le traitement des effluents du fait de la production d'un minimum de déchets contaminés [10,20,21]. L'efficacité des résines échangeuses de cations est faible dans les bains très acides. La récupération des métaux dans tels milieux, ne peut être effectuée que dans quelques cas particuliers, par exemple, l'utilisation des fonctions très polarisés (tels que les agents organophosphorés) [22]. L'échange d'ions est fortement dépendant du pH, et généralement sujette à des cinétiques relativement longues.

La réaction générale sur laquelle repose ce phénomène est la suivante [23] :



Où

R^- : radical anionique faisant partie de l'extractant échangeur d'ions.

A^+ : ions fixes sur l'extractant.

B^{n+} : ion en solution (soluté).

IV.4. Séparation par Complexation

Les interactions complexantes ou interactions métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et ou covalentes [24].

IV.5. Séparation par Chélation

Plusieurs atomes de groupe fonctionnel sont capables de chélater les métaux. Les atomes les plus fréquemment utilisés sont l'azote, l'oxygène et le soufre. La nature du groupe fonctionnel

donnera une idée sur la sélectivité du ligand vers les métaux. Différents ligands immobilisés sur une variété de matrices solides ont été utilisés avec succès pour la pré-concentration, la séparation et la détermination des ions métalliques en trace [22,25].

V. FACTEURS QUI INFLUENCE L'EXTRACTION

Les facteurs influents sur l'extraction liquide - solide sont :

- Le choix de la phase solide (on prend en considération le nombre de sites disponibles pour la fixation des solutés),
- La nature hydrophile ou hydrophobe de la phase solide,
- La vitesse d'agitation,
- Le temps de contact (c'est le temps nécessaire pour que la phase solide sorbe le maximum de composés d'intérêt présents dans la phase aqueuse) [26].

VI. AVANTAGES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

L'extraction liquide-solide est un procédé efficace pour la séparation sélective et la récupération d'ions métalliques en milieu aqueux. Elle combine entre les avantages des procédés d'échange ionique et la meilleure distribution du métal, entre les deux phases solide et liquide. Elle présente plusieurs avantages notables par rapport à l'extraction liquide-liquide, tels que [22, 27, 28] :

- ✓ Moins polluante : elle permet de limiter les pertes en solvant et en polluants et demande moins de transvasement, spécialement lorsqu'ils sont très volatils,
- ✓ La rapidité : pas de longue agitation et la séparation des deux phases liquide et solide s'effectue par simple filtration,
- ✓ Plus de sélectivité en raison d'un grand nombre de phases solides et différents mécanismes de rétention,
- ✓ Amélioration de l'extraction par la possibilité de faire ajuster ou varier la phase solide,
- ✓ Economique : pas de consommation de solvants organiques,
- ✓ Facilité de la régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat,
- ✓ Possibilité d'automatiser le processus,
- ✓ Grande uniformité dans le traitement des échantillons.

VII. DOMAINES D'APPLICATIONS

L'extraction liquide-solide est utilisée principalement dans l'analytique pour le traitement des échantillons liquides avant analyse. C'est un domaine très actif des sciences séparatives et plusieurs compagnies fabriquent et développent de nouveaux formats et phases d'extraction

[29]. Dans le domaine analytique, l'extraction en phase solide est une technique initiale très utile pour la préparation des échantillons selon les nécessités suivantes [30] :

- ✓ Enrichissement de l'analyte : généralement, les composés ciblés sont en trop faible quantité pour être quantifiés ou détectés, par conséquent une étape de pré-concentration est essentielle afin de dépasser les limites de détections des techniques d'analyses,
- ✓ Conservation des échantillons : la plupart des techniques de dosage se font en solution ou le milieu chimique de l'analyte est perturbé. L'extraction liquide-solide permet de conserver l'analyte en solution, dans son environnement d'origine ou dans une nouvelle matrice « éluant »,
- ✓ Elimination des espèces indésirables : la présence des espèces interférentes peut perturber l'analyse. L'extraction liquide-solide permet d'éliminer l'excès de contaminants.

Références Bibliographie

- [1] Xu, Jiajie, Guzman, Juan JL, Andersen, Stephen J., et al. In-line and selective phase separation of medium-chain carboxylic acids using membrane electrolysis. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, no 31, p. 6847-6850.
- [2] Heinze, Sylvester. Étude de l'électrolyse bipolaire de l'eau tritiée appliquée à la séparation des isotopes de l'hydrogène par perméation électrochimique à travers des membranes d'alliage Pd-Ag. 2000. Thèse de doctorat.
- [3] Serp, J., Lefebvre, P., Malmbeck, R., et al. Separation of plutonium from lanthanum by electrolysis in LiCl–KCl onto molten bismuth electrode. *Journal of nuclear materials*, 2005, vol. 340, no 2-3, p. 266-270.
- [4] Poduri, Ramakrishna et Chen, L.-Q. Computer simulation of the kinetics of order-disorder and phase separation during precipitation of δ' (Al₃Li) in Al–Li alloys. *Acta materialia*, 1997, vol. 45, no 1, p. 245-255.
- [5] Maurya, A. S., Shah, Miral, Deshpande, R. D., et al. Hydrograph separation and precipitation source identification using stable water isotopes and conductivity: River Ganga at Himalayan foothills. *Hydrological Processes*, 2011, vol. 25, no 10, p. 1521-1530.
- [6] Abderrahim, Omar, Didi, Mohamed Amine, Moreau, Bernard, et al. A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2006, vol. 24, no 6, p. 943-955.
- [7] Jacobsen, A. M., Halling-Sørensen, B., Ingerslev, F., & Hansen, S. H. (2004). Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 1038(1-2), 157-170.
- [8] Pouliot, F., & Hill, J. (2004). Évaluation technico-économique d'un système de séparation liquide-solide des déjections à la source dans un bâtiment porcin et les impacts sur l'environnement.
- [9] Miraoui, A., & Didi, M. A. (2015). Thorium (IV) sorption onto sodium bentonite and magnetic bentonite. *Eur. Chem. Bull.*, 4(11), 512-521.
- [10] Miraoui, A., & Didi, M. A. (2015). Extraction of Thorium (IV) with sodium bentonite and maghemite containing magnetic nanocomposite bentonites. *European Chemical Bulletin*, 4(10-12), 512-521.
- [11] Abderrahim, O., Ferrah, N., Didi, M. A., & Villemin, D. (2011). A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 290(2), 267-275.
- [12] Youcef, L., & Achour, S. (2006). Élimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. *Courrier du savoir*, 7, 59-65.
- [13] Marchat, D. (2005). Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique: étude cinétique et thermodynamique (Doctoral dissertation, Limoges).
- [14] Mouaziz, S. (2012). Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium—Application à l'adsorption du bleu Teulon.
- [15] Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). 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*, 7(2).
- [16] Sebenne, C. et Balkanski, M. Cinétiques de chimisorption de l'oxygène sur le cds monocristallin. *Surface Science*, 1964, vol. 1, no 1, p. 22-41.
- [17] Lagrange, P. et Herold, A. Chimisorption de l'hydrogène par les composés d'insertion

- graphite-potassium. *Carbon*, 1978, vol. 16, no 4, p. 235-240.
- [18] Frennet, Alfred, and Georges Liennard. « N° 85.—Chimisorption du méthane sur films métalliques : détermination de l'aire couverte par molécule chimisorbée et du coefficient de collage. » *Journal de Chimie Physique* 67 (1970) : 598-608.
- [19] Kadous, A., Didi, M. A., & Villemin, D. (2010). A new sorbent for uranium extraction: ethylenediamino tris (methylenephosphonic) acid grafted on polystyrene resin. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 284(2), 431-438.
- [20] Strathmann, H. (2004). *Ion-exchange membrane separation processes* (Vol. 9). Elsevier.
- [21] Abderrahim, O., Didi, M., & Villemin, D. (2008). A new sorbent for uranium extraction: polyethyleniminephenylphosphonamidic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 279(1), 237-244.
- [22] Ferrah, N., Abderrahim, O., Didi, M. A., & Villemin, D. (2011). Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Desalination*, 269(1-3), 17-24.
- [23] Belkhouche, N. E., & Didi, M. A. (2010). Extraction of Bi (III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD-1180. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 60-67.
- [24] Kolarik, Z. (2008). Complexation and separation of lanthanides (III) and actinides (III) by heterocyclic N-donors in solutions. *Chemical reviews*, 108(10), 4208-4252.
- [25] Naït-Tahar, S., & Amine Didi, M. (2017). Cloud Point Extraction of Uranyl Ions Using TX-100 with N-butyl N'-Triethoxy Methyl Imidazolium/D2EHPA-H Ionic Liquid in Acetate Media. *Current Physical Chemistry*, 7(1), 57-62.
- [26] Leybros, J., & Fremeaux, P. (1990). Extraction solide-liquide. I. Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 2, J2780-1.
- [27] Kadous, A., Didi, M., & Villemin, D. (2011). Removal of uranium (VI) from acetate medium using Lewatit TP 260 resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 288(2), 553-561.
- [28] Bousfiha, H., Rifi, E. H., Essamri, A., & Hatim, Z. (2005). L'extraction liquide-solide du zinc par des supports à base de phosphate de calcium. *Comptes Rendus Chimie*, 8(2), 215-218.
- [29] BENAÏSSA, A. Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La (III), Cd (II) et Pb (II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260 (Doctoral dissertation, 15-01-2018).
- [30] Abderrahim, O., Ferrah, N., Didi, M. A., & Villemin, D. (2011). A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 290(2), 267-275.

Chapitre 3
Cinétique et équilibre de sorption

Cinétique et équilibre de sorption
Chapitre 3

I. CINÉTIQUE DE SORPTION

I.1. Modèles cinétiques

La diminution de la concentration de la substance étudiée dans la phase liquide en fonction du temps de contact représente la cinétique de sorption. L'adsorption des molécules présentes en solution sur un solide en fonction du temps peut se faire par :

- ✓ Diffusion à travers le film liquide entourant les particules solides d'adsorbant, nommée 'diffusion externe',
- ✓ Diffusion dans les pores de l'adsorbant, appelée 'diffusion intra-particulaire',
- ✓ Réaction d'adsorption et de désorption dite 'réaction de surface'.

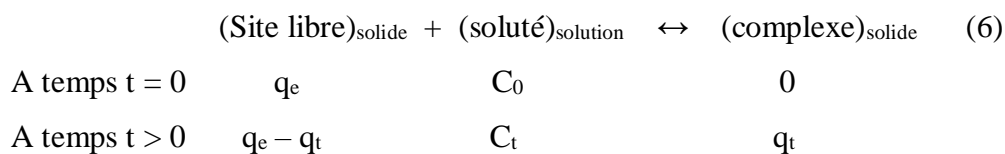
Il est possible de déterminer cinétiquement une ou plusieurs de ces étapes. La réaction de surface est une étape rapide, plusieurs auteurs considèrent que seules les diffusions à travers le film externe et intra-particulaire régissent la cinétique d'adsorption [1]. La désorption, lorsqu'elle a lieu de manière significative « $n > 1$, K_L faible », expose les mêmes étapes dans l'ordre inverse [2].

I.2. Modélisation des cinétiques de sorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques dans la littérature pour expliquer la cinétique de fixation des solutés sur différents supports solides. Certains d'entre eux sont particulièrement utiles pour leur facilité d'utilisation et leur convenance avec l'expérience. Ces modèles sont utilisés pour approcher les mécanismes et pour quantifier les valeurs des vitesses de fixation et aussi les capacités d'adsorption des supports solides [1,3,4].

I.3. Processus global de sorption

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



Généralement, l'expression cinétique de la réaction de sorption doit baser, comme pour tout équilibre chimique, sur l'assemblage des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption exprimée par la constante de vitesse « K_{ads} » et de sa réaction inverse de désorption « $K_{\text{dés}}$ », les deux constantes sont reliées par la constante d'équilibre « K_d » suivant l'équation [5] :

$$K_d = \frac{K_{ads}}{K_{dés}} \quad (7)$$

Dans notre travail, deux modèles cinétiques sont testés : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre [6].

I.4. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Il s'agit du modèle de Lagergren (1898). Dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant t est relatif à la différence entre la quantité du soluté fixée sur le support à l'équilibre « q_e », et la quantité du soluté fixée sur le support à un temps d'agitation quelconque (inférieure au temps d'équilibre) « q_t » et que l'adsorption est réversible, La loi de vitesse s'écrit comme suit [7] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ads}(q_e - q_t) \quad (8)$$

Avec : K_{ads} (mn^{-1}) est la constante de vitesse.

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (9)$$

I.5. Modèle cinétique du pseudo-seconde ordre

Ho et McKay ont opté ce modèle et ils ont suggérés la présence d'une chimisorption [8]. Ce modèle est régit par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Avec : k_2 ($mg.g^{-1}.mn^{-1}$) est la constante de vitesse du modèle de pseudo-second ordre.

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

$$\frac{1}{qt} = \left(\frac{1}{q_e^2 K_2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (11)$$

II. LA DESORPTION

Le phénomène opposé de l'adsorption est appelé désorption. Cela correspond à la libération des ions métalliques précédemment adsorbés sur le support solide. L'étude de ce phénomène permet d'informer sur la réversibilité de l'adsorption, et sur la nature des interactions adsorbat-adsorbant. Il est possible que la désorption n'est pas complètement réversible [9].

III. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

III.1. Model d'adsorption de Langmuir

C'est le modèle d'adsorption le plus utilisé [10], et la théorie de ce modèle c'est la première théorie fondamentale de l'adsorption [11]. Il est défini par une capacité d'adsorption maximale liée à la couverture des sites de surface par une monocouche (fig .2). L'importance de l'isotherme de Langmuir dans la théorie de l'adsorption est semblable à celle de la loi des gaz parfaits, dans le cas des gaz [11,12]. Son importance est qu'elle peut théoriquement être appliquée sur une surface absolument uniforme et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les ions métalliques adsorbés.

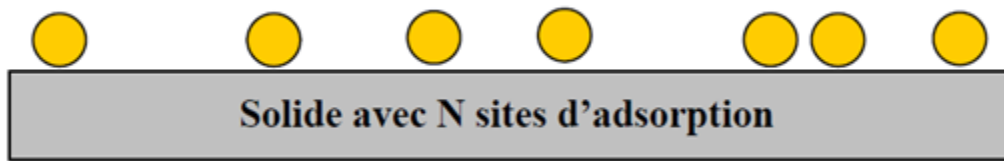


Figure 2 : Modèle d'adsorption en monocouche

L'isotherme de Langmuir est basée sur les hypothèses suivantes [10] :

- Quel que soit le taux de recouvrement, les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante,
- Les ions métalliques adsorbés ne possèdent pas d'interactions entre elles,
- L'adsorption maximale est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant.

L'expression mathématique de L'isotherme de Langmuir peut être déduite selon plusieurs équations citées dans la littérature, parmi ces équations deux d'entre elles sont les plus simple et sont couramment utilisées [13] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Langmuir I} \quad (12)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \quad \text{Langmuir II} \quad (13)$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption, mg.g^{-1} , (quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant),

q_m : quantité maximum de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, mg/g ,

C_e : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre, mg.L^{-1} ,

K_L : constante d'équilibre de Langmuir, $L.g^{-1}$.

Ce modèle d'adsorption peut présenter cinq types d'isothermes reliées aux divers modes de fixation du soluté sur l'extractant [14,15,16] :

- ❖ Type S : Présente une adsorption verticale des molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- ❖ Type L : Présente une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- ❖ Type H : Les courbes de ce type s'obtiennent s'il ya chimisorption du soluté et quand les interactions entre la surface du solide et les molécules adsorbées sont très fortes [17].
- ❖ Type C : Signifie qu'il y a concurrence entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage ; Il concerne des molécules souples pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

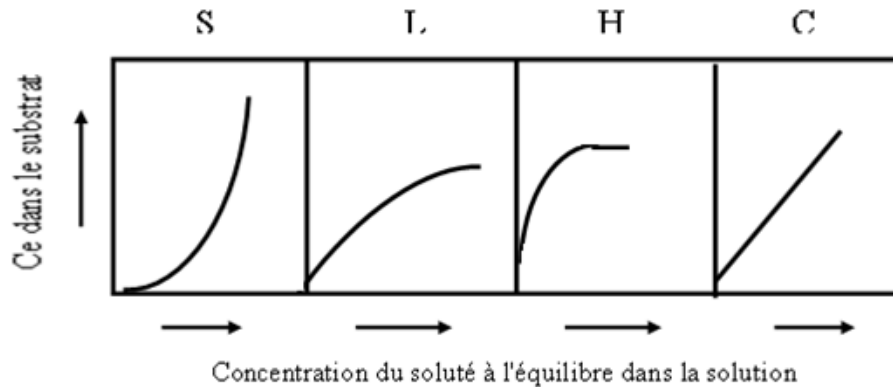


Figure 3 : différents types d'isothermes selon Giles et coll.

III.2. Model d'adsorption de Freundlich

Ce modèle d'adsorption (Freundlich 1909), est exploité dans le cas d'adsorption multicouche sur la surface (formation possible de plus d'une monocouche, figure 4), avec possibilité d'interactions entre les ions métalliques adsorbées [16,18,19]. Il est utilisé pour décrire l'adsorption chimique des traces de métaux dans le cas des solutions diluées.

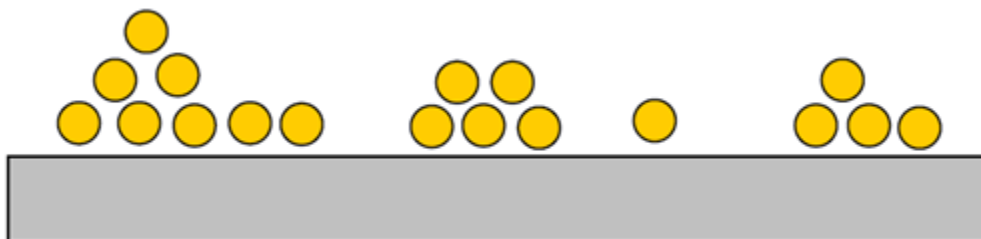


Figure 4 : Modèle d'adsorption multicouche

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante [20] :

$$q_e = K_F C_e^n \quad (14)$$

Avec :

q_e et C_e sont la capacité d'adsorption en mg.g^{-1} et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}) respectivement.

K_F et n représentent les constantes de Freundlich et sont l'indicative de la capacité et l'intensité de l'adsorption. Ils sont déterminés expérimentalement à partir de la forme logarithmique de l'équation 14 :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + n\text{Ln}C_e \quad (15)$$

L'intensité de l'adsorption dépend de la constante n . Il est souvent admis, que de faibles valeurs de n « $0,1 < n < 0,5$ » sont spécifiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées « $0,5 < n < 1$ » ou « $n > 1$ » confirment une adsorption modérée.

La constante " n " est couramment remplacée par " $1/n$ ". Il faut noter que si " $1/n$ " ou bien " n " tend vers 1, l'isotherme devient linéaire ce qui est impliqué un isotherme de type C.

III.3. Model d'adsorption de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement. Cette diminution linéaire peut s'exprimer sur une surface uniforme par des interactions entre les ions métalliques adsorbés.

Le modèle de Temkin est exprimé par l'équation suivante [21] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \text{Ln}(A_T C_e) \quad (16)$$

Avec :

b_T et A_T sont les constantes de Temkin,

R : constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J/mol.K}$),

C_e : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L),

T : la température absolue (K).

III.4. Modèle d'adsorption d'Elovich

Ce modèle est basé sur un développement cinétique qui suppose que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui signifie une adsorption à multicouches. Son équation est exprimée par la relation suivante [22] :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (17)$$

Avec :

K_E est la constante d'équilibre d'Elovich ($L \cdot mg^{-1}$),

q_m est la capacité maximum d'Elovich ($mg \cdot g^{-1}$).

III.5. Modèle d'adsorption de Sips

Ce modèle se réduit au modèle de Freundlich pour les faibles concentrations. Il prévoit une capacité d'adsorption en monocouche à des concentrations élevées, ce qui est une caractéristique de l'isotherme de Langmuir. Le modèle de Sips est donné par l'équation suivante [23-25] :

$$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^\beta}{1 + (K_S C_e)^\beta} \quad (18)$$

Avec :

C_e est la concentration à l'équilibre ($mmol \cdot L^{-1}$),

q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre ($mmol \cdot g^{-1}$),

q_m est la capacité maximale d'adsorption ($mmol \cdot g^{-1}$),

β est le paramètre de l'équation de Sips,

K_S est la constante d'équilibre d'adsorption ($l^\beta \cdot mmol^{-\beta}$).

Pour $\beta = 1$, l'équation de Sips est résumée au modèle de Langmuir.

III.6. Modèle d'adsorption de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Ce modèle ne fait pas l'hypothèse d'un potentiel d'adsorption constant, ou d'une surface homogène tel que le modèle de Langmuir. Il repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores [26].

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est exprimée par l'équation suivante [27] :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (19)$$

Avec :

q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre ($mmol \cdot g^{-1}$),

q_{mDR} est la capacité maximale d'adsorption selon D-R ($mmol \cdot g^{-1}$),

β est le coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption (mol^2/J^2),

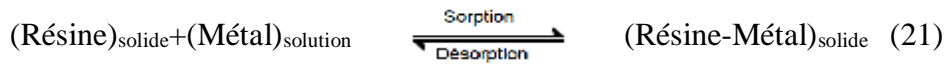
ε est le potentiel de Polanyi ($\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$).

La forme linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est :

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - \beta \varepsilon^2 \quad (20)$$

VI. PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

La sorption d'un élément chimique à la surface d'un extractant est un équilibre entre le processus d'adsorption et le processus de désorption, qui peut être décrit par [28] :



La constante d'équilibre K est déterminée par la relation suivante :

$$K = \frac{[\text{Résine-Métal}]_{\text{solide}}}{[\text{Résine}]_{\text{solide}} [\text{Métal}]_{\text{solution}}} \quad (22)$$

L'enthalpie d'adsorption est exprimée par la relation de Vant'Hoff :

$$\frac{d \ln D}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (23)$$

Avec :

D est la constante d'équilibre de la transformation,

ΔH^0 est la variation de l'enthalpie standard,

R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol.K⁻¹),

T est la température en kelvin.

ΔG^0 est exprimée par les relations suivantes [3,29] :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (24)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln D \quad (25)$$

Où :

ΔG^0 est la variation d'enthalpie libre standard.

ΔS^0 est l'entropie standard.

Des deux relations (24) et (25), on peut déduire :

$$\ln D = \left(- \frac{\Delta H^0}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{1}{R} \Delta S^0 \quad (26)$$

Le tracé de la courbe $\ln D$ en fonction $1/T$ donne une droite de pente $\Delta H^0/R$, et une ordonnée à l'origine $\Delta S^0/R$.

Références Bibliographiques

- [1] McKay, G. (1998). Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorption*, 4(3-4), 361-372.
- [2] Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, 276(1), 47-52.
- [3] Abderrahim, O., Didi, M. A., Kadous, A., & Villemin, D. (2013). Comparative study of uranium (VI) extraction between Lewatit TP 260, polyethyleniminephenylphosphonamidic acid & diaminotriphosphonic acid grafted polystyrene divinyl benzene resins. *Int J Eng Res Appl*, 3(1), 431-436.
- [4] Mustafa, S., Waseem, M., Naeem, A., Shah, K. H., Ahmad, T., & Hussain, S. Y. (2010). Selective sorption of cadmium by mixed oxides of iron and silicon. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 18-24.
- [5] Al Mardini, F. (2008). Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles (Doctoral dissertation, Thèse de docteur. Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitier, France).
- [6] K.Mourad, Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en mono-solutés et en mélange sur charbon actif, Laboratoire du Génie des Procédés pour l'Environnement, Université d'Orléans.
- [7] Ghorbel-Abid, I., Galai, K., & Trabelsi-Ayadi, M. (2010). Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent. *Desalination*, 256(1-3), 190-195.
- [8] El Arfaoui Benaomar, A. (2010). Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires (Doctoral dissertation, Reims).
- [9] Nakanishi, K., Sakiyama, T., & Imamura, K. (2001). On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but very complicated phenomenon. *Journal of bioscience and bioengineering*, 91(3), 233-244.
- [10] Slassli, M. A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel).
- [11] Perche, F. (2004). Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments.
- [12] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- [13] Al Mardini, F. (2008). Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles (Doctoral dissertation, Thèse de docteur. Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitier, France).
- [14] Panella, B., Hirscher, M., & Roth, S. (2005). Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, 43(10), 2209-2214.
- [15] Guerra, D. L., Viana, R. R., & Airoldi, C. (2009). Adsorption of thorium cation on modified clays MTTZ derivative. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 1504-1511.
- [16] MIRAOU, A. Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm (III)) par des extractants magnétiques (Doctoral dissertation).
- [17] Sawalha, M. F., Peralta-Videoa, J. R., Romero-Gonzalez, J., Duarte-Gardea, M., & Gardea-Torresdey, J. L. (2007). Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(3), 488-492.
- [18] Chiou, M. S., & Li, H. Y. (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of

- reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of hazardous materials*, 93(2), 233-248.
- [19] Amin, N. K. (2008). Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223(1-3), 152-161.
- [20] Sekar, M., Sakthi, V., & Rengaraj, S. (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of colloid and interface science*, 279(2), 307-313.
- [21] Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., et al. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, no 1, p. 38-45.
- [22] Meçabih, Z., Kacimi, S., & Bouchikhi, B. (2006). Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe (III), Al (III) et Cu (II). *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 19(1), 23-31.
- [23] Khelifa, A., Hasnaoui, A., Derriche, Z., & Bengueddach, A. (2001, March). Adsorption de CO₂ par des zeolithes X échangees par des cations bivalents. In *Annales De Chimie Science Des Matériaux* (Vol. 26, No. 2, pp. 55-66). No longer published by Elsevier.
- [24] Chieng, H. I., Lim, L. B., Priyantha, N., & Tennakoon, D. T. B. (2013). Sorption characteristics of peat of Brunei Darussalam III: equilibrium and kinetics studies on adsorption of crystal violet (CV). *Int J Earth Sci Eng*, 6, 791-801.
- [25] Ismadji, S., & Bhatia, S. K. (2000). Adsorption of flavour esters on granular activated carbon. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78(5), 892-901.
- [26] L. J. Kennedy, J.J. Vijaya, K. Kayalvizhi, G. Sekaran, (2007). Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, 132, 279-287.
- [27] E. Eren, Removal of copper ions by modified Unye clay. (2008) Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 159 ,235-244.
- [28] Al Mardini, F. (2008). Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles (Doctoral dissertation, Thèse de docteur. Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitier, France).
- [29] S. Mustapha, K.H. Shah, A. Naeem, T. Ahmad, M. (2010). Wasseem, *Desalination*, 264, 108–114,

Partie Expérimentale

Partie Expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE

I. INTRODUCTION

Dans cette partie du manuscrit sont décrites l'ensemble des préparations des solutions et des expériences effectuées. Celles-ci concernent :

- La synthèse de l'extractant phosphonate utilisée dans la sorption des cations métalliques choisis.
- L'extraction en phase solide des métaux La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II) par la résine phosphonate synthétisée.
- L'extraction en phase solide des mélanges à deux éléments des métaux La(III)/Cd(II) et UO₂(II)/Cd(II).

Les facteurs physico-chimiques opératoires adoptés pour l'optimisation de la sorption des cations métalliques sont les suivants :

- ❖ Effet du temps d'agitation,
- ❖ 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 vitesse d'agitation,
- ❖ Effet de la température.

Dans le cas de l'extraction des mono-métaux par la résine phosphonate, une étude de désorption est effectuée à partir d'une résine saturée en métal concerné.

Le dosage des solutions aqueuses avant et après l'extraction est effectuée par spectrophotomètres UV-vis.

II. REACTIFS UTILISE

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

Nitrates de cadmium tétra-hydraté Cd(NO₃)₂.4 H₂O, pur, Windsor laboratoires limited, Nitrate de lanthane La(NO₃)₃.6 H₂O, (FLUKA), Nitrate de praséodyme (Pr(NO₃)₂) 99,0%, Merck, Acétate d'uranium dihydraté (UO₂(CH₃COOH)₂ 2H₂O), Merck, Acide chlorhydrique HCl, 37%, (ORGANICS), Acide sulfurique H₂SO₄, 95%, (FLUKA), Acide nitrique HNO₃, 69% (SIGMA-ALDRICH), Hydroxyde de sodium (NaOH), Fluka, Arsenazo (III) (M = 776,36g/mol), (MERCK), Thiosulfate de sodium Na₂S₂O₄, Cyanure de potassium KCN, Chlorure de potassium KCl, 99,5%, (PROLABO), Thiocyanate de potassium KSCN, Acide acétique (CH₃COOH), ≅ 99%, Riedel-de Haën, Acétate de sodium (CH₃COONa), Riedel-de Haën, Sulfate de sodium (Na₂SO₄), Fluka, Chlorure de sodium (NaCl), Panreac, 4-(2-

pyridylazo)resorcinol (PAR), 99%; Fluka, Nitrates de sodium (NaNO_3), Merck, Nitrate de potassium (KNO_3), Fluka, Acide hyperchlorique (HClO_4), 60%, Merck, Ethanol, (99%), Merck, L'acide phosphoreux (H_3PO_3) 98%, Across organics.

III. APPAREILS ET INSTRUMENTS UTILISES

- ✓ Les pesées sont faites sur une balance analytique électronique (04 chiffres après la virgule) de marque KERN ABS,
- ✓ Verreries ordinaires (béchers, erlenmeyers, entonnoir...) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées, ...),
 - ✓ Micro burette, Micro pipette de volumes variables 5-.50, 20 - 200 et 100 - 1000 μl ,
 - ✓ Agitateur vortex, IKA (GENIUS 3),
 - ✓ Pompe à vide de marque (HETO MASTER JET),
- ✓ Les mesures de pH ont été effectuées sur un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa),
- ✓ Un spectrophotomètre d'absorption atomique UV-Visible type (SPECORD 210/plus) a été utilisé pour le dosage des métaux étudiés,
- ✓ Les spectres infrarouges à transformée de Fourier sont réalisés sur un spectrophotomètre de marque d'Agilent Technologies (Cary 630),
- ✓ Banc vibrant multiposte (Haier platform shaker),
- ✓ Agitateur magnétique avec régulateur de température (Kika Werke TC-2) pour la réalisation des expériences concernant l'effet de la température.

IV. EXTRACTION DES METAUX PAR LA RESINE PHOSPHONATE

IV.1. Extraction des ions La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II)

L'extraction des cations métalliques La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II), à partir de la solution aqueuse contenant le sel du cation seul, est réalisé dans des erlenmeyers de 10 mL. Un volume de 5 mL de la solution du cation est mis en contact, sous une forte agitation sur un banc vibrant (310 tpm), avec environ 0,0500 g de la résine phosphonate (pesée avec précision sur une balance analytique), pendant le temps nécessaire à l'équilibre. L'optimisation des conditions physico-chimiques de l'extraction est réalisée en variant un seul paramètre à la fois et en gardant les autres constants. Les effets des paramètres opératoires jugeaient importants et adoptaient pour l'étude sont résumés avec leurs domaines de variations comme suit :

- L'effet du pH initial sur la rétention des cations est étudié dans les intervalles suivants :
 - ✓ Pour le La(III) le pH varie de 0,7 à 6,8,

- ✓ Pour le Pr(III) le pH varie de 1,6 à 5,4,
- ✓ Pour le U(VI) le pH varie de 1,3 à 6,6,
- ✓ Pour le Cd(II) le pH varie de 1,4 à 8,5.

Le pH est ajusté par l'ajout d'une solution diluée de HNO₃ ou de NaOH.

- Les études cinétiques, pour chaque cation, sont réalisées aux concentrations suivantes :
 - ✓ La(III) à $5 \cdot 10^{-4}$ M,
 - ✓ Pr(III) à $5 \cdot 10^{-4}$ M,
 - ✓ U(VI) à $5 \cdot 10^{-4}$ M,
 - ✓ Cd(II) à $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Un volume de la phase aqueuse (5,0 mL) est mélangé avec 0,0500 g de la résine dans des erlenmeyers de 10 mL pendant des temps variables.

➤ L'effet de la concentration initiale en cation est étudié en la faisant varier la concentration de :

- ✓ La(III) entre 10^{-5} et 0,0012 M,
- ✓ Pr(III) entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-2}$ M,
- ✓ U(VI) entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-2}$ M,
- ✓ Cd(II) entre $5 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-2} M.

➤ L'effet de la force ionique du milieu aqueux sur la rétention des cations La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II) par la résine est suivi par l'addition, dans la phase aqueuse, des quantités pesées de KCl, NaCl, KSCN, Na₂S₂O₄, Na₂SO₄, KCN ou de NaNO₃ pour avoir des solutions à des concentrations égales à 1,0 M. La quantité de chaque sel ajouté est donnée dans le tableau 6 suivant :

Sel	KCl	NaCl	KSCN	Na ₂ SO ₄	Na ₂ S ₂ O ₄	KCN	NaNO ₃
Masse, g	0,3727	0,2920	0,4859	0,7102	1,2500	0,3256	0,4250

L'effet de la concentration d'un sel choisis, sur la sorption du cation, est réalisé par l'ajout de différentes quantités de ce sel à 5 mL de la solution du cation à une concentration fixée. L'opération est réalisée dans des erlenmeyers de 10 mL ou les 5 mL de solution de cation en présence du sel à une concentration imposée sont mélangés avec la même masse (0,0500 g) de la résine. Les quantités de sel ajoutées sont résumées dans le tableau 7 suivant :

La(III)/NaNO ₃ (g)	Pr(III)/KSCN(g)	U(VI)/NaNO ₃ (g)	Cd(II)/Na ₂ S ₂ O ₄ (g)
0	0	0	0
0,0042	0,0048	0,0042	0,0125

0,0212	0,0243	0,0212	0,0625
0,0425	0,0486	0,0425	0,1250
0,2125	0,2429	0,2125	0,6250
0,4250	0,4859	0,4250	1,2500
0,6375	0,7288	0,6375	1,8750
0,8499	0,9718	0,8499	2,5000

L'effet de la vitesse d'agitation sur la sorption des différents cations (La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II)) en milieu aqueux, est suivi par l'agitation de 5,0 mL de la solution du cation, en présence de la résine, à trois vitesses d'agitation différentes : 0, 150 et 310 tour par minute.

L'effet de la température est réalisé en effectuant des extractions, dans des bains marie, aux températures suivantes : 22°, 27°, 35° et 45°C.

IV.2. Etude de la séparation de deux cations à partir du mélange binaire

Une étude sur la possibilité de séparer deux cations métalliques différents, à partir de leur mélange binaire dans une solution aqueuse, est réalisée. Les cations à séparer sont :

- ❖ Séparation de La(III) et de Cd(II) à partir de leur mélange binaire,
- ❖ B- Séparation de U(VI) et de Cd(II) à partir de leur mélange binaire.

Cette étude est menée suivant le mode opératoire qui suit :

Une masse d'environ 0,0500 g de l'extractant phosphonate est mise en contact avec 5 mL de la solution du mélange La(III)/Cd(II) ou U(VI)/Cd(II) dans des erlenmeyers de 10 ml. Le mélange est soumis à une forte agitation sur un banc vibrant pendant un temps bien déterminé. Après l'extraction, l'extractant est séparé par une filtration et la valeur du pH à l'équilibre est mesurée. La concentration des cations métalliques, dans le mélange, est déterminée, avant et après la sorption, par spectrophotométrie UV-vis.

❖ Pour le mélange La(III)/Cd(II), on a utilisé l'Arzénazo(III) comme agent complexant pour le lanthane(III) à pH = 3,3, et le 4-(2-pyridylazo) résorcinol 10^{-3} M comme agent complexant pour le cadmium(II) à pH = 5,5. L'absorption maximal du complexe La^{+3} -Arzénazo(III) est mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 660$ nm, alors que l'absorption maximal du complexe Cd^{+2} -4-(2-pyridylazo) résorcinol 10^{-3} M est mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 525$ nm.

❖ Pour le mélange U(VI)/Cd(II), on a utilisé l'Arzénazo(III) comme agent complexant pour le Cation uranyle à pH = 2,1, et le 4-(2-pyridylazo) résorcinol comme agent complexant pour le cadmium(II) à pH = 5,5. L'absorption maximal du complexe U(VI)-Arzénazo(III) est

mesurée à $\lambda_{\max} = 651$ nm, alors que l'absorption maximal du complexe Cd^{+2} -le 4-(2-pyridylazo) résorcinol est mesurée à $\lambda_{\max} = 525$ nm.

La séparation de ces cations est étudiée par l'examen de l'influence des paramètres physico-chimiques suivants :

- L'étude cinétique de la séparation des mélanges par la résine est effectuée, sur des concentrations initiales en cation métalliques égales à $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ et à température ambiante, en faisant varier le temps d'agitation de 0 à 240 minutes.
- Le pH des solutions des cations métalliques est ajusté par l'ajout de quantité nécessaire de solution diluée de HNO_3 ou de NaOH (0,01 M). L'effet du pH initial sur la séparation du mélange La(III)/Cd(II) est étudié dans l'intervalle allant de 1,4 à 8,2. Pour le mélange U(VI)/Cd(II), le domaine de pH allant de 1,6 à 7,6 a été adopté.
- L'effet de la concentration initiale des deux cations dans le mélange.
- L'effet de la force ionique est étudié par l'ajout, à la solution du mélange, une quantité mesurée des différents sels choisis.
- L'effet de la température sur la séparation de ces cations est étudié en faisant des extractions aux températures 22, 30 et 40 °C.
- L'effet de la vitesse d'agitation sur la séparation des cations du mélange est réalisé à trois vitesses d'agitation différentes (0, 150 et 310 tours par minute).

V. ETUDE DE L'ELUTION DES CATIONS SORBES

Deux facteurs sont retenus pour étudier le lavage de la résine chargée et la récupération des cations, sorbés sur la résine phosphonate, dans une phase aqueuse.

- ✓ Le premier est la nature de l'éluant utilisé, ou nous avons choisis trois acides forts à une concentration égale à 1 mol/L.
- ✓ Le deuxième facteur est la concentration de l'éluant dans la solution de lavage.

VI. PREPARATION DES SOLUTIONS

VI.1. Préparation de la solution mère de Nitrate de Cadmium(II) 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 0,6414 g de nitrate de Cadmium tétra-hydraté ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

VI.2. Préparation de la solution mère de Nitrate de Lanthane(III) 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 1,0825 g de nitrate de Lanthane hexa-hydraté ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

VI.3. Préparation de la solution mère d'acétate d'uranyle 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 0,9703 g d'acétate d'uranyle di-hydraté ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

VI.4. Préparation de la solution mère de Nitrate de Praséodyme(III) 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 250 ml, une masse de 1,0873 g de nitrate de Praséodyme hexa-hydraté ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est dissoute dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

VI.5. Préparation de la solution mère du mélange nitrate de lanthane/nitrate de cadmium 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 1,0825 g de nitrate de Lanthane hexa-hydraté ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et 0,6414 g de nitrate de Cadmium tétra-hydraté ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). On dissout ce mélange de sels dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

VI.6. Préparation de la solution mère du mélange nitrate d'uranyle/nitrate de cadmium 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 0,9703 g d'acétate d'uranyle di-hydraté ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et 0,6414 g de nitrate de Cadmium tétra-hydraté ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). On dissout ce mélange de sels dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

VI.7. Préparation de la solution de 4-(2-pyridylazo) résorcinol 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 200 mL, on introduit 0,0430 g de 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR). On ajoute 100 ml d'éthanol pour solubiliser le composé organique. Dans un bécher, on dissout une masse de 8,0000 g de NaOH dans de l'eau distillée, et dans un autre, on fait dilué 21,88 ml d'acide perchlorique (HClO_4) avec de l'eau distillée, de telle façon que le volume du mélange (solution NaOH et solution HClO_4) ne dépasse pas (100 ml). On verse le mélange des deux béchers dans la fiole jaugée de 200 mL. On laisse reposer, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée. Cette préparation nous donne une solution de PAR

de concentration 10^{-3} M. Enfin, le pH de la solution est ramené à 5,5 par l'ajout de solution diluée de HClO_4 ou de NaOH .

VI.8. Préparation d'une solution tampon de pH = 3,3

Cette solution tampon a été préparée à partir de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ et HCl . Dans une fiole jaugée de 1000 mL, on introduit 500 mL d'une solution contenant 77,0800 g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, puis on ajuste le pH à 3,3 par l'ajout d'une solution de HCl de concentration égale à 5 mol/L et enfin on complète, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée.

VI.9. Préparation d'une solution tampon de pH = 2,8

Dans un bécher on met une solution de CH_3COOH puis on ajuste son pH à 2,8 par l'ajout d'une solution de NaOH .

VI.10. Préparation d'une solution tampon de pH = 2,1

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 1,05 mL d'acide chlorhydrique 37%, on dilue avec un peu d'eau distillée puis on ajoute 1,6828 g de chlorure de potassium, et enfin on complète, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée.

VI.11. Préparation d'une solution d'Arzénazo(III) 10^{-3} M

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

VII. DOSAGE DES METAUX La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II)

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

Plusieurs solutions de Lanthane(III), à différentes concentrations, ont été préparées par des dilutions adéquates de la solution mère de La(III) à 10^{-2} M. De chaque solution; des volumes de 100 μL ont été prélevé et mis dans des tubes à essai qui contenaient 100 μL de solution d'Arzénazo(III) 10^{-3} M dans 2 mL d'une solution tampon de pH = 3,3. Après agitation, l'absorbance de la solution est mesuré à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}} = 660$ nm) sur un spectrophotomètre UV-Visible.

VII.2. Dosage de l'ion Pr(III)

Plusieurs solutions de Pr(III), à différentes concentrations, ont été préparées par des dilutions adéquates de la solution mère de la solution mère de Pr(III) 10^{-2} M. De chaque solution; des volumes de 100 μL ont été prélevé et mis dans des tubes à essai qui contenaient 100 μL de

solution d'Arzénazo(III) 10^{-3} M dans 2 mL d'une solution tampon de pH = 2,8. Après agitation, l'absorbance de la solution est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 578$ nm) sur un spectrophotomètre UV-Visible.

VII.3. Dosage de l'ion uranyle

Plusieurs solutions de UO_2^{2+} , à différentes concentrations (de $5 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-2} M), ont été préparées par des dilutions adéquates de la solution mère de la solution mère de $\text{UO}_2^{2+} 10^{-2}$ M. De chaque solution; des volumes de 100 μL ont été prélevés et mis dans des tubes à essai qui contenaient 100 μL de solution d'Arzénazo(III) 10^{-3} M dans 2 mL d'une solution tampon de pH = 2,1. Après agitation, l'absorbance de la solution est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 651$ nm) sur un spectrophotomètre UV-Visible.

VII.4. Dosage de l'ion Cd(II)

Plusieurs solutions de Cd(II), à différentes concentrations, ont été préparées par des dilutions adéquates de la solution mère de la solution mère de Cd(II) 10^{-2} M. De chaque solution; des volumes de 100 μL ont été prélevés et mis dans des tubes à essai qui contenaient 2 mL de solution de 4-(2-pyridylazo) résorcinol 10^{-3} M à pH = 5,5. Après agitation, l'absorbance de la solution est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 525$ nm) sur un spectrophotomètre UV-Visible.

Résultats & Discussions

Résultats & Discussions

Chapitre 1
Synthèse de la résine et procédure d'extraction

Synthèse de la résine et procédure d'extraction
Chapitre 1

SYNTHESE DE LA RESINE ET PROCEDURE D'EXTRACTION

I. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction des cations La(III), Pr(III), Cd(II), U(VI) et les mélange [Cd(II)-La(III)] et [Cd(II)-U(VI)] à partir de solutions synthétiques de nitrate de Lanthane(III), de Praséodyme(III) et de l'Uranium(VI) par un extractant synthétisé (une résine de Merrifield greffée à l'acide méthylène phosphonique sous forme d'un sel sodique, PEIP-Na). L'analyse des métaux est effectuée avec la technique spectrophotométrique dans l'UV-visible en utilisant l'ArzénazoIII et le PAR comme agents complexants.

II. Synthèse d'une résine échangeuse d'ions

La résine de Merrifield greffée à l'acide méthylène phosphonique (PEIP) a été initialement conçue pour l'élimination des ions métalliques, en tirant parti de la haute affinité du phosphate pour les métaux [1]. Afin d'utiliser ce polymère dans la technique d'extraction en phase solide (EPS), on a préparé une résine polystyrène-divinyl benzène qui contenait un maximum de polyéthylèneimine méthylène phosphonique. Cette résine entièrement phosphonée (PEIP) a été préparée en trois étapes (fig. 5).

❖ Dans une première étape, après le lavage la résine de Merrifield à 3% avec l'éthanol, on a fait réagir cette résine, séchée sous vide, avec de la polyéthylèneimine Lupasol® G20. Le mélange réactionnel a été chauffé à reflux dans du toluène pendant 24 heures. Les billes de résine de polystyrène greffées de polyéthylèneimine obtenues sont purifiées de l'excès des réactifs par plusieurs fois avec de l'eau et de l'éthanol.

❖ Dans la seconde étape, les billes de résine de polystyrène greffé par la polyéthylèneimine sont fonctionnalisées par un groupe d'acide phosphonique en utilisant la réaction Moedritzer-Irani [2]. Un mélange de résine polystyrène greffé de polyéthylèneimine, d'acide phosphoreux, de solution acide chlorhydrique-eau (1:1) et formaldéhyde est porté à reflux pendant 24 heures dans du toluène sous forte agitation mécanique. Le polymère résultant a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol.

❖ La présence de H^+ , en solution aqueuse, sature les sites actifs, tels que les hétéroatomes O et N, sur la résine et lui confère une charge positive qui empêche l'extraction des cations. Pour cette raison, la résine (PEIP) a été traitée, plusieurs fois, avec une solution d'hydroxyde de sodium 1,0 mol/L afin de remplacer le groupe H^+ sur le groupe acide phosphonique par le cation Na^+ (fig. 5). Le polymère de phosphate de sodium résultant (PEIP-Na) a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché sous vide.

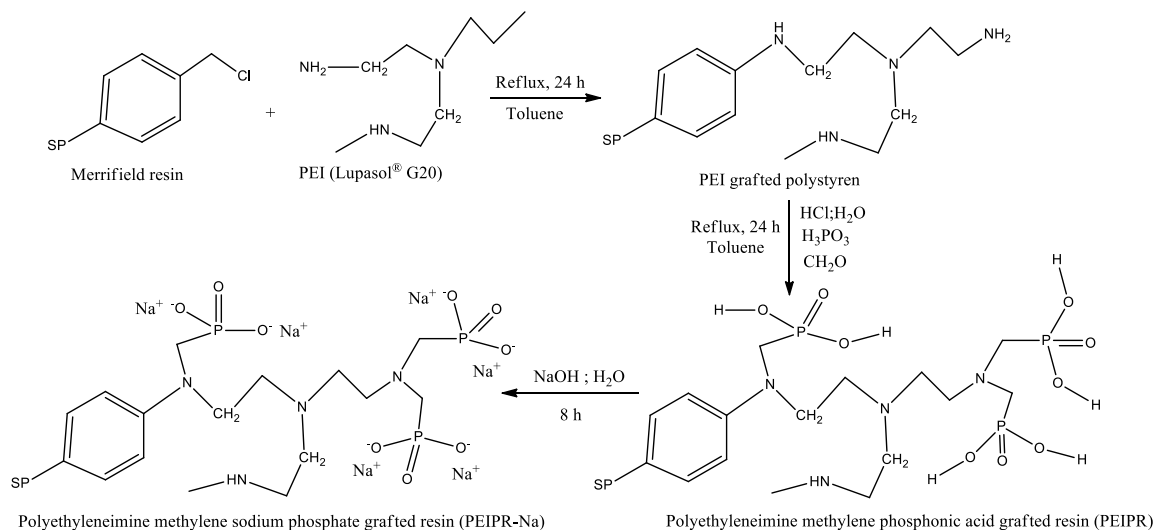


Figure 5 : Illustration schématique du processus de synthèse de PEIP-Na à partir de la résine de Merrifield et de la polyéthylèneimine Lupasol® G20.

III. Caractérisation de la résine échangeuse d'ions

La présence d'amine sur la résine greffée de polyéthylèneimine (PEI) a été confirmée par la présence de bandes d'absorption en infrarouge à 2910 cm^{-1} et à 1602 cm^{-1} (NH). La présence d'acide phosphonique sur PEIPR a été confirmée par l'apparition de bandes d'absorption à 1110 cm^{-1} (P = O), 1030 cm^{-1} (PO), 2372 cm^{-1} et à 2340 cm^{-1} (P-OH) avec la disparition de la bande NH_2 à 2910 cm^{-1} [3-5].

Les données expérimentales d'analyse CHNP (%) du PEIP (sous forme acide) étaient : C: 57,44; H: 6,339; N: 7,00; P: 4,95. Cette analyse confirme la présence des deux groupes, polyéthylèneimine et acide phosphonique, sur la résine de Merrifield.

IV. Extraction et procédures d'analyse

La méthode générale de sorption, utilisée pour cette étude, est décrite comme suit : environ 0,0500 g de la résine de Merrifield greffée par le groupement polyéthylèneimine méthylène sodium phosphonate (PEIP-Na) est mélangée, dans un flacon en verre Pyrex fermé, avec 5 mL de la solution d'ion métallique de concentration connue. Le mélange est soumis à une forte agitation, sur un banc vibrant, pendant un temps prédéterminé. Ensuite, la résine est séparée par filtration et le filtrat a été analysé par spectrophotomètre UV-visible en présence d'un complexant adéquat. Le pourcentage d'ions métalliques sorbés sur la résine (rendement d'extraction) est déterminé en comparant la concentration initiale (avant traitement) et la concentration finale (après sorption) suivant l'équation 27 :

$$\text{Rendement d'extraction (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\% \quad (27)$$

La quantité de métal retenue, par la résine, au temps t, q_t (mg/g) a été calculée par l'équation 28 suivante :

$$q_t(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_t)}{m} \times V \quad (28)$$

Le coefficient de distribution, D, des ions métalliques entre la solution aqueuse et la résine solide est calculé par l'équation 29 :

$$D \text{ (mL/g)} = \frac{[M]_{\text{rés}}}{[M]_{\text{aq}}} = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times \frac{V}{C_e} \quad (29)$$

Où

✓ $[M]_{\text{rés}}$ et $[M]_{\text{aq}}$ sont la concentration en ions métalliques en phase de résine (mg/g) et en solution aqueuse (g/L) respectivement,

✓ C_i , C_t et C_e sont, respectivement, la concentration initiale, la concentration à l'instant t et la concentration à l'équilibre en ions métalliques (mg/L),

✓ V est le volume de la solution contenant le métal à traiter (5 mL),

✓ m est la masse de la résine fonctionnalisée utilisée (0,0500 g).

Chapitre 2
Extraction de Lanthane(III)

Extraction de Lanthane(III)
Chapitre 2

ETUDE DE LA SORPTION DE La(III) PAR LA PEIP-Na

I. Introduction

Dans ce chapitre, la résine PEIP-Na 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 est menée.

II. Extraction et procédure d'analyse

Pour doser le La(III), plusieurs solutions de ce cation à différentes concentrations sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de La(III). Pour chaque solution, on mesure l'absorbance à la longueur d'onde d'absorption qui correspond au complexe ArzénazoIII - La(III) par spectrophotométrie UV-Visible [6]. Dans un tube à essai contenant 2 mL de tampon acétate d'ammonium/HCl (pH = 3,3), on a ajouté 100 μ L de solution de La(III) à analyser et 100 μ L d'une solution d'ArzénazoIII (10^{-3} mol/L). L'ArzénazoIII réagit avec le La(III) pour former un complexe bleu qui a une absorption maximale à $\lambda_{\text{max}} = 660$ nm. La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure 6 suivante :

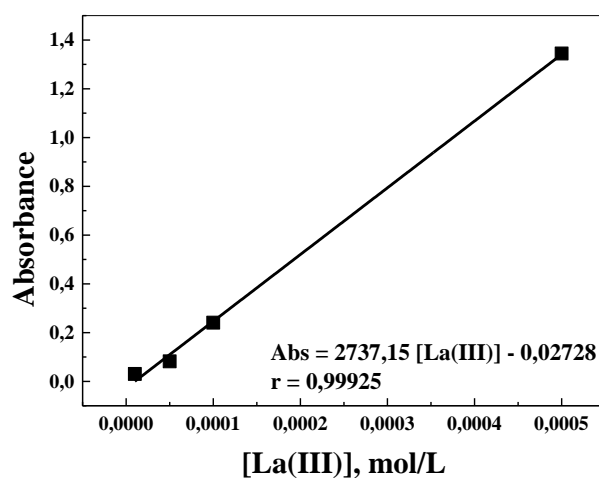


Figure 6 : Absorbance du complexe ArzénazoIII - La(III) en fonction de sa concentration solution aqueuse, pH = 3,3 et T = 22 \pm 1 $^{\circ}$ C.

III. Extraction du lanthane(III)

III.1. Effet de la vitesse d'agitation

La variation de la vitesse d'agitation (θ) a montré un effet très important sur la sorption de La(III), sans agitation la sorption des ions La(III) n'était que 17,9% mais à une vitesse d'agitation proche de 310 tr/min, le rendement de sorption devient égal à 44,3% (fig. 7). Une

forte agitation diminue la résistance du film liquide autour des billes de résine au transfert de masse (La(III)), ce qui favorise la sorption des ions La(III) sur la résine.

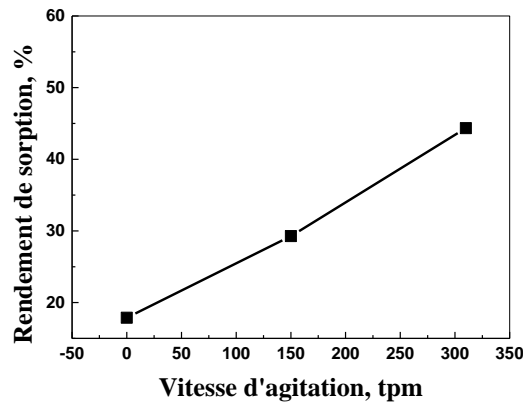


Figure 7 : Rendement de sorption de La(III) par PEIP-Na en fonction de la vitesse d'agitation, $[La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m = 0,0500$ g, $t = 4$ heures et $T = 22 \pm 1$ °C.

III.2. Effet du temps de contact

Il est nécessaire d'obtenir le temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint, pour la suite de notre étude dans le but de déterminer le temps optimal d'agitation pour l'étude des autres paramètres physico-chimiques. Comme le montre la figure 8, la durée de 30 minutes (min) peut être considérée comme le temps optimal pour la sorption de La(III) à partir de solution de concentration en $[La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. A cette concentration, la capacité de sorption (q_e) en ions La(III) sur le PEIP-Na est de 1,0 mg/g.

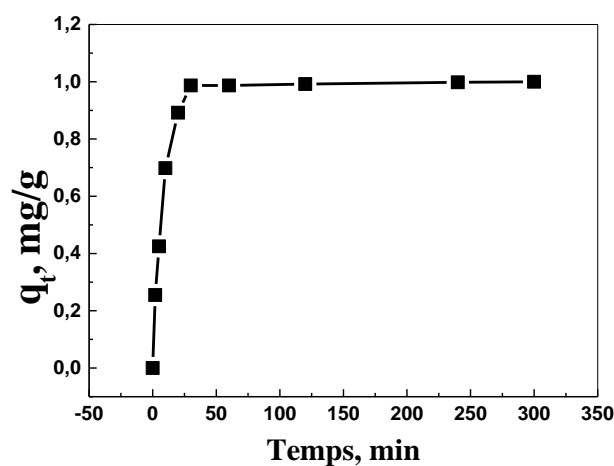


Figure 8 : Sorption de La(III) par PEIP-Na en fonction du temps d'agitation, $[La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

III.3. Modèles cinétiques

III.3.1. Modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre

Deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude : le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre afin de connaître le mécanisme du processus de sorption des ions La(III) par la PEIP-Na. La forme intégrée et linéarisée de l'équation du pseudo-premier ordre pour les conditions aux limites $t = 0$ et $t = t$ est donnée par l'équation 9 suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

De même, la relation de la forme intégrée et linéarisée du modèle cinétique du pseudo-second ordre est donnée par l'équation 11 suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Les paramètres cinétiques des équations du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre sont rapportés dans le tableau 8. D'après les résultats de ce tableau, la sorption de La(III) sur la PEIP-Na est plus adaptée au modèle du pseudo-second ordre.

Tableau 8 : Paramètres des modèles cinétiques pour la sorption de La(III) par la PEIP-Na

Métal /Modèle	Lagergren (pseudo-premier ordre)	pseudo-second ordre
La(III)	$K_1 = 0,024$	$K_2 = 0,016$
	$r = 0,834$	$r = 0,959$

III.3.2. Modèle de Boyd

Le modèle Boyd et coll, représente un modèle de diffusion intra-particulaire [7], il est donné par l'équation 30 :

$$q_t = k_{ID} \sqrt{t} \quad (30)$$

Où k_{ID} est la constante de diffusion intra-particules.

Ce modèle suppose que :

- ✓ Si la courbe linéaire de q_t en fonction de $t^{1/2}$ passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est une étape limitante de la vitesse de sorption.
- ✓ Si la même courbe ne passe pas par l'origine, la diffusion intra-particulaire n'est pas une étape limitante, et l'équation 30 est modifiée en équation 31 suivante [7] :

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} + S \quad (31)$$

Où S représente une constante qui explique l'effet de couche limite.

La courbe de la relation de Boyd pour la sorption de La(III) par la PEIP-Na est représentée dans la figure 9.

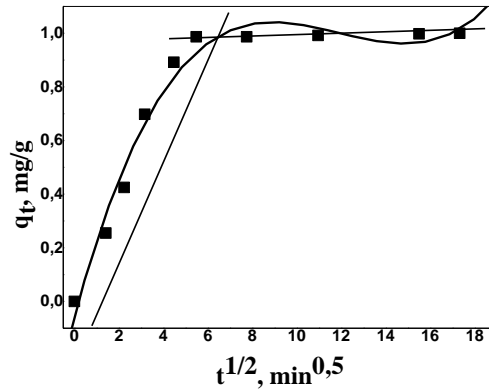


Figure 9 : Application du modèle de Boyd à la sorption des ions La(III) par PEIP-Na.

D'après cette figure, on remarque que la diffusion intra-particulaire se produit en 2 étapes. Le premier palier (1^{ère} étape) est attribué à une diffusion des ions La(III) au sein des macro-pores de la PEIP-Na, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion des ions La(III) dans les micropores de la PEIP-Na. On remarque aussi que la courbe ne passe pas par l'origine, donc on peut dire que la diffusion Intra-particulaire n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions La(III) par la PEIP-Na. Les constantes de diffusion intra-particulaire et les coefficients de régression pour les deux étapes (k_{ID}) et r sont donnés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres de modèle de diffusion intra-particulaire pour la sorption de lanthane

	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape
PEIPR-Na	$k_{ID} = 0,189 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$	$k_{ID} = 0,001 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$
	$r = 0,991$	$r = 0,987$

III.4. Etude de la diffusion des ions La(III)

La diffusion des ions métalliques de la phase aqueuse (solution) vers la phase solide (résine) peut se faire en trois étapes [8] :

➤ Diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de la résine (diffusion à travers le film liquide), si les données cinétiques sont adéquates avec l'équation 32 :

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (32)$$

Avec F : le nombre unidimensionnel, calculé par la relation 33 :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (33)$$

➤ Diffusion des ions de la surface des grains de la résine vers les pores (diffusion intraparticulaire), si les données cinétiques sont adéquates avec l'équation 34 :

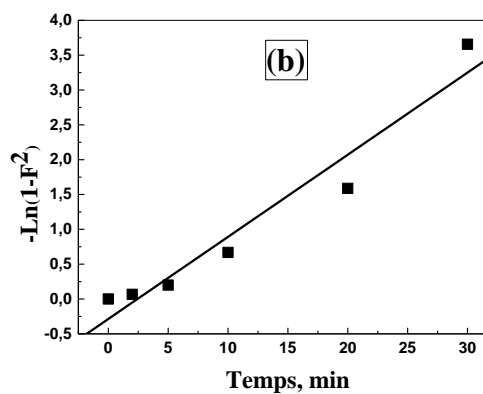
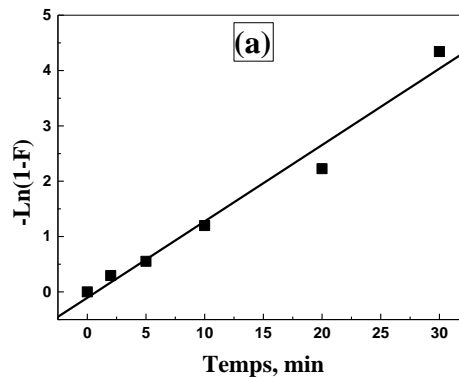
$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (34)$$

➤ Diffusion des ions métalliques sur les sites actifs de la résine (réaction chimique), si la réaction chimique contrôle le processus de sorption, l'équation 35 est envisagée :

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (35)$$

Avec t : le temps et K est la constante de vitesse.

L'application de ces trois dernières équations aux résultats expérimentaux tirés de l'étude de l'effet du temps d'agitation sur la sorption a donné les trois courbes suivantes :



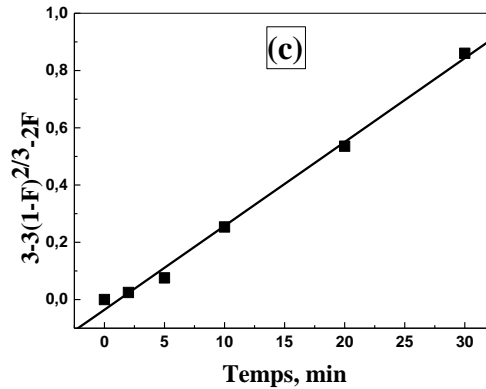


Figure 10 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle de sorption du La(III) sur le PEIP-Na, $[La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C, (a) diffusion à travers le film liquide, (b) la diffusion intra-particulaire, (c) la réaction chimique.

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de la sorption du La(III) sur le PEIP-Na sont rapportés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Paramètres cinétiques de la diffusion de La(III) dans le PEIP-Na.

$[La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	diffusion à travers le Film	Diffusion particulaire	intra- réaction chimique
PEIP-Na	$K = 0,138 \text{ min}^{-1}$	$K = 0,118 \text{ min}^{-1}$	$K = 0,029 \text{ min}^{-1}$
	$r = 0,988$	$r = 0,972$	$r = 0,997$

D'après le tracé linéaire des trois modèles de diffusion (figure 10), et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 10, on constate que le troisième modèle de diffusion (réaction chimique) s'applique convenablement pour la sorption du La(III) sur notre matériau ($r = 0,997$).

III.5. Effet de pH

L'étude de l'effet de pH initial sur la rétention de La(III) a été réalisée en variant sa valeur entre 0,7 et 6,8. La figure 11 montre l'évolution de la capacité de sorption de La(III) en fonction du pH. Les résultats expérimentaux montrent que la sorption du La(III) sur le PEIP-Na augmente avec l'augmentation du pH, et atteint une valeur maximale à un $pH > 4,3$. La meilleure sorption des ions La(III) dans des conditions légèrement acides peut s'expliquer par la formation d'un complexe entre ces ions et les sites actifs sur la résine. Cette tendance à la sorption peut probablement être attribuée à l'effet de liaison compétitive entre les ions La(III) et le H^+ avec les sites actifs sur la surface de la résine. La faible capacité de sorption à faible

pH est due à la compétition entre l'excès des cations H^+ dans le milieu aqueux et les espèces cationiques chargées positivement de La(III) (principalement présenté comme $[La(H_2O)_n]^{3+}$). D'après la littérature, l'acide phosphonique est diacide faible avec deux pKa d'environ 2 et 5. Ainsi, des conditions légèrement acides favorisent la sorption des ions La(III) sur la résine fonctionnalisée [9-11]. Ceci est dû à la présence de plus de groupes fonctionnels chargés négativement (phosphonate) sur la résine dans un milieu moins acides. A des pH plus élevé, l'absorption de La(III) diminue car la présence d'ions HO^- conduit à des complexes hydroxydes plus stables en phase aqueuse comme $[La(OH)_2]^+$, $[La(OH)]^{2+}$, $[La(OH)_4]^-$ et $La(OH)_3$.

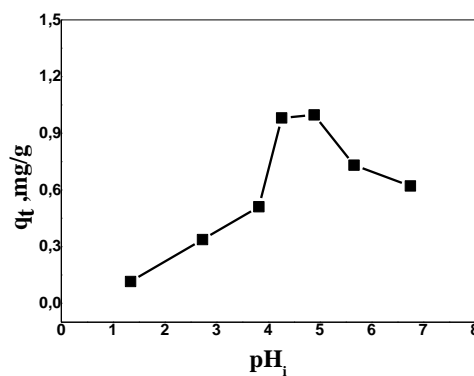


Figure 11 : Elimination de La(III) par PEIPR-Na en fonction du pH, $[La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

III.6. Effet de la variation de la température sur la sorption

Une étude sur l'influence de la température sur le processus de sorption est réalisée afin de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) de l'extraction de La(III) par la résine PEIP-Na. Cette étude est réalisée en effectuant des extractions aux températures 22, 27, et 35°C. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 12 :

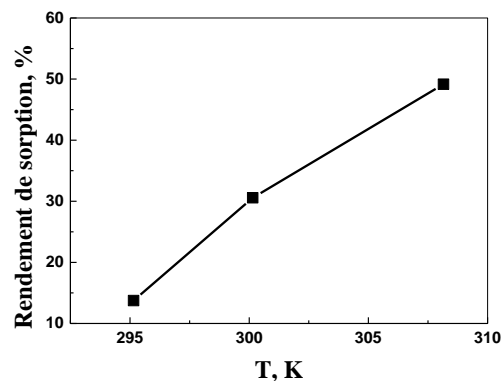


Figure 12 : Rendement de la sorption de La(III) par la PEIP-Na en fonction de la température, $[La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5,0$ mL et $\theta = 310$ tpm.

La figure 12 montre que l'augmentation de la température favorise l'extraction de La(III) par la PEIP-Na dans nos conditions opératoires. On a constaté que le rendement d'élimination des ions La(III), de la phase aqueuse, passe de 13,7% à 49,16%, avec une augmentation de la température de 22 à 35 °C (fig. 12). Ce résultat est attendu, car à plus haute température :

- ✓ Les ions se déplacent plus rapidement, ce qui rend les interactions spécifiques ou électrostatiques plus faibles,
- ✓ La rupture des liaisons sur la surface de la résine et l'augmentation de la vitesse de diffusion des ions La(III) à travers la couche limite externe et dans les pores internes du sorbant,
- ✓ Les groupes NH, N et -P (O) (O⁻ Na⁺)₂ de PEIP-Na sont partiellement protonés à basse température mais les degrés de déprotonation augmentent à haute température, ce qui augmente la capacité de sorption de La(III) [12-14].

III.7. Paramètres thermodynamiques

En supposant que les coefficients d'activité sont l'unité à de faibles concentrations, les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) ont été calculés en utilisant Eq.23 et les relations suivantes (Eqs. 24, 25 et 26) [15] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (24)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln D \quad (25)$$

$$\ln D = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (26)$$

Où R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mol), T est la température absolue (K), ΔG° , ΔH° et ΔS° sont des changements d'énergie libre standard, d'enthalpie standard, et entropie standard, respectivement.

L'application des relations thermodynamique équations 24, 25 et 26, ont permis de calculer les grandeurs ΔH° , ΔS° et ΔG° . Les résultats obtenus, de l'étude de l'influence de la température sur le processus de sorption, sont présentés dans la figure 13 sous forme de Ln D en fonction de 1/T. Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de l'équation linéaire de la courbe Ln D en fonction de 1/T (fig. 13), et sont données dans le tableau 11 suivant.

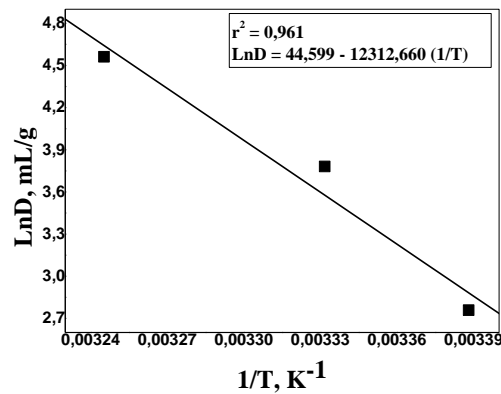


Figure 13 : Ln D en fonction de $1/T$ de la sorption de La(III) par le PEIP-Na, $[La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL et $\theta = 310$ tpm.

Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de La(III) par le PEIP-Na

Ion	ΔH^0 , (kJ/mol)	ΔS^0 , (J/mol.K)	T (K)		
			295,15	300,15	308,15
			ΔG^0 (kJ/mol)		
La(III)	+ 96,886	+ 366,373	- 13,080	- 8,95	- 11,91

La valeur positive de ΔS^0 reflète la grande affinité de la résine PEIP-Na pour La(III) et suggèrent une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution pendant la sorption. La valeur positive de ΔH^0 montre la nature endothermique du processus de sorption. Le changement d'enthalpie libre (ΔG^0) est inférieur à 0, ce qui indique que le processus de sorption est spontané. D'autre part, la diminution observée des valeurs négatives de ΔG^0 avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à des températures plus élevées [16-18] (voir le tableau 11).

III.8. Effet de la concentration initiale en La(III)

L'équilibre de sorption des ions métalliques entre la solution aqueuse et la résine peut être décrit par une isotherme de sorption. Des expériences de sorption ont été réalisées en utilisant différentes concentrations initiales de La(III) à 22 ± 1 °C. Les isothermes de sorption de La(III) sur la résine fonctionnalisée sont présentées sur la figure 14 en fonction de la concentration initiale en La(III) dans le milieu aqueux. On remarque que la quantité de La(III) retenue par unité de masse de résine augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du métal, pour atteindre la valeur de plateau qui représente la saturation des sites actifs

disponibles pour l'interaction avec le La(III). En d'autres termes, pour obtenir la capacité de sorption maximale pour les ions métalliques La(III), la concentration initiale a été augmentée de $1,0 \cdot 10^{-5}$ à $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L. La saturation de la résine à une concentration relativement faible ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) indique la présence d'une forte liaison pour ces ions métalliques. La capacité de sorption expérimentale (q_m (exp.)) est de 1,06 mg/g de résine.

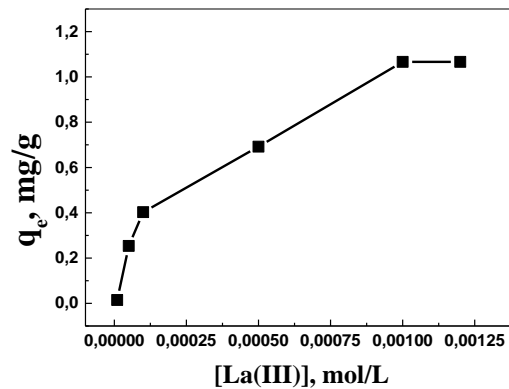


Figure 14 : Capacité de sorption de La(III) sur le PEIP-Na en fonction de la concentration initiale de La(III), $V = 5$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

Les données de sorption ont été appliquées aux deux modèles isothermes, de Langmuir et de Freundlich pour comprendre le mécanisme de sorption. Les modèles de Langmuir et Freundlich sont exprimés par les équations.13 et 14, respectivement :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (13)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (14)$$

Où

- ✓ q_m (mg/g) est la sorption spécifique maximale correspondant à la saturation du site,
- ✓ q_e (mg/g) et C_e (mg/L) sont la quantité de métal sorbée sur la résine modifiée et la concentration de métal dans la solution au temps d'équilibre, respectivement.

- ✓ K_L (L/mg) et K_F sont le coefficient du modèle d'isotherme de sorption de Langmuir et Freundlich. Le K_L est la constante liée à l'énergie libre d'adsorption et représente l'affinité entre le métal et la résine fonctionnalisée, et le K_F est la constante indicative de la capacité d'adsorption relative de l'absorbant (mg/g), respectivement.

- ✓ L'amplitude de $1/n$ donne une mesure de favorabilité de l'adsorption et la valeur de $1/n$ inférieure à 1 représente une sorption favorable.

Les paramètres isothermes calculés à partir du raccord sont donnés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Paramètres du modèle isotherme pour la sorption de La(III) par PEIP-Na.

Métal /Modèle	Langmuir	Freundlich
La(III)	$K_L = 0,041$	$K_F = 0,15$
	$q_m = 1,21$	$1/n = 0,391$
	$r = 0,983$	$r = 0,992$

Sur la base de la valeur du coefficient de corrélation le plus élevé ($r = 0,992$), on peut conclure que le modèle de Freundlich correspond mieux à nos données expérimentales que le modèle de Langmuir indiquant une nature d'adsorption en multicouche de ces ions métalliques sur la résine PEIP-Na. La valeur de $1/n = 0,391$ (inférieure à 1) indique une sorption favorable (tableau 12).

III.9. Effet de l'addition des sels

Pour étudier l'effet de la présence d'un sel dans la phase aqueuse, différents sels de sodium et/ou de potassium (chlorure, nitrate, cyanure, thiocyanate, sulfate et dithionite) sont ajoutés à la même concentration (1,0 mol/L). La concentration de La(III) est fixée à $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

La figure 16 montre l'efficacité de la sorption de La(III) en présence, dans le même milieu, de divers sels. D'après cette figure, le rendement de sorption de La(III) augmente avec l'addition de KCl, NaNO_3 , NaCl et KSCN et diminue lorsqu'on ajoute les sels Na_2SO_4 , KCN et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ dans la solution aqueuse.

Généralement, ce phénomène peut être attribué aux phénomènes suivants :

- Le premier est la formation d'espèces anioniques non extractibles de La(III) en présence de CN^- , SO_4^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$).
- Le deuxième est dû à l'augmentation de la force ionique de la solution qui peut influencer les coefficients d'activité de La(III) et qui, par la suite, limite leur transfert sur la résine.

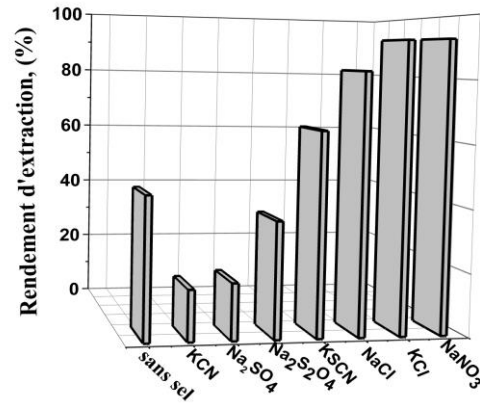


Figure 15 : Effet de l'addition des sels de sodium et de potassium sur la sorption de La(III) par le PEIP-Na, [Sel] = 1,0 mol/L, m = 0,0500 g, V = 5,0 mL, La(III)_i = 0,5 10⁻³ mol/L, θ = 310 tpm, T = 22 ± 1 °C.

L'ordre de l'effet d'augmentation est donné comme suit :

KSCN < NaCl < KCl < NaNO₃ pour La(III), alors que l'ordre de l'effet de diminution est donné comme : Na₂S₂O₄ < Na₂SO₄ < KCN.

III.9.1. Effet de la concentration du sel ajouté

D'après la figure précédente (fig. 15), on peut voir que NaNO₃ a l'effet positif sur le processus de sorption de La(III) le plus élevé. Par conséquent, l'étude de l'influence de la concentration du sel de NaNO₃ comme paramètre agissant sur la sorption de La(III) est la plus importante. La figure 16 montre l'effet de la variation de la concentration du nitrate de sodium sur le rendement d'élimination de La(III) par la résine. La concentration initiale en La(III) est maintenue constante à 0,5. 10⁻³ mol/L. Comme on peut le voir sur cette figure, l'augmentation de la concentration de ce sel de 0 à 1,0 mol/L a un effet positif sur le pourcentage de sorption des ions La(III). Dans l'intervalle de concentration allant de 1,0 à 2 mol/L, le rendement d'élimination de La(III) ne change pas de manière significative.

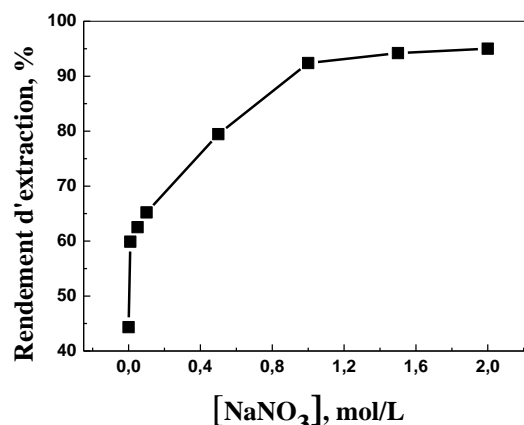


Figure 16 : Effet de la variation de la concentration de NaNO_3 sur la sorption de La(III) par le PEIP-Na, $m = 0,0500$ g; $V = 5,0$ mL, $[\text{La(III)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

IV. ETUDE DE DESORPTION

La désorption de La(III) a été réalisée en mélangeant 1,0000 g de résine chargée avec le La(III) avec 5,0 mL de solutions acides (HCl , HNO_3 ou H_2SO_4) à une concentration connue, et agité à 310 tpm pendant 4 heures à température ambiante (22 ± 1 °C). La concentration finale de La(III) dans la phase aqueuse a été analysée par spectrophotomètre UV-visible.

IV.1. Effet de la nature de l'éluant

A cet effet, trois acides minéraux, HCl , HNO_3 et H_2SO_4 , à la même concentration (1,0 mol/L), ont été utilisés en tant qu'éventuels éluants par méthode discontinue en un cycle et à température ambiante en utilisant 5 mL de volume d'acide pour 0,0500 g de PEIP-Na. Les résultats sont résumés dans la figure 17. À partir de cette figure, nous pouvons noter que :

- Le pourcentage d'élimination de La(III) en utilisant l'acide sulfurique, à 1,0 mol/L, était très bon (87,5%),
- L'ordre des augmentations du pourcentage d'élimination de La(III) est donné comme suit : Acide chlorhydrique (57,8%) < acide nitrique (85,6%) < acide sulfurique < (87,5%).

Ainsi, l'acide H_2SO_4 a été choisi comme éluant pour le La(III) afin d'étudier les concentrations optimales d'éluant.

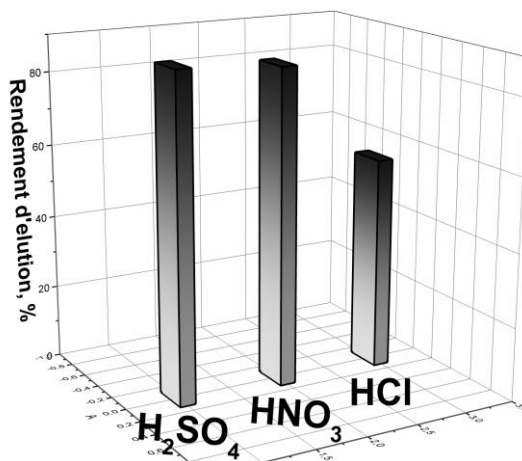


Figure 17 : Effet de la nature de l'éluant sur l'éluion de La(III) , $m = 0,0500$ g, $v = 5,0$ ml, $[\text{Acide}] = 1,0$ mol/L, $t = 4$ heures, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

IV.2. Effet de la concentration de l'éluant sur l'éluion de La(III)

La récupération de La(III) à partir de la résine PEIP-Na chargé a été étudiée en utilisant différentes concentrations d'acide sulfurique (de 0,01 à 5,0 mol/L) dans un cycle. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 18. Sur cette figure, on remarque que la récupération de

La(III) augmente avec l'augmentation de la concentration en acide et atteint 94,3% à une concentration de 5,0 mol/L. En analysant les résultats obtenus, on peut conclure qu'une solution d'acide sulfurique 2 mol/L est suffisante pour éluer le maximum de La(III) sorbé par la résine PEIP-Na.

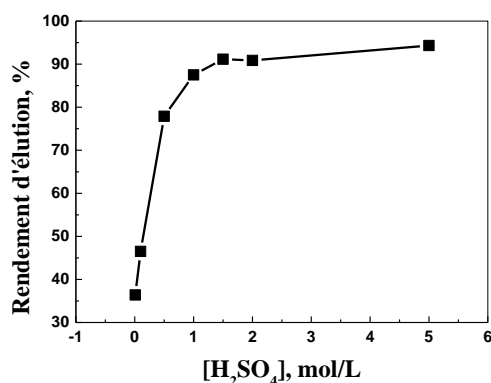


Figure 18 : Effet de la concentration de H₂SO₄ sur l'élution de La(III), m = 0,0500 g, v = 5,0 ml, t = 4 heures, $\theta = 310$ tpm, T = 22 ± 1 °C.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, les capacités de sorption de La(III) sur le PEIP-Na ont été étudiées par des essais dans différentes conditions expérimentales telles que le temps d'agitation, le pH de la phase aqueuse, la teneur initiale en La(III), la température et la présence d'un autre sel en solution aqueuse. Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- ❖ La sorption des ions métalliques étudiés augmente en augmentant la vitesse d'agitation et le temps de contact.
- ❖ La capacité maximale de sorption était 1,06 mg/g.
- ❖ La sorption de La(III) sur la résine est fortement dépendante du pH. La sorption est faible en milieu fortement acide.
- ❖ Les paramètres thermodynamiques calculés ont montré la faisabilité, la nature endothermique et spontanée de la sorption des ions La(III).
- ❖ L'efficacité de sorption de La(III) augmente avec l'addition de KCl, NaNO₃, NaCl et KSCN et diminue lorsqu'on ajoute les sels Na₂SO₄, KCN et Na₂S₂O₄ dans la solution aqueuse.
- ❖ Les résultats de la désorption des ions La(III) ont montré que la désorption de La(III) est possible par une solution d'acide sulfurique 2 mol/L (94,3%).

Chapitre 3
Extraction de Praséodyme(III)

Εξάραση αε Πρασεοδυμε(III)
Χαβιηε 3

ETUDE DE LA SORPTION DE Pr(III) PAR LA PEIP-Na

I. Introduction

Dans ce chapitre, la résine PEIP-Na est utilisée, dans une extraction phase solide, du cation Pr(III) à partir d'une solution synthétique de nitrate de praséodyme.

II. Extraction et procédure d'analyse

Pour doser les ions Pr(III), plusieurs solutions de ce métal à différentes concentrations sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère. Pour chaque solution, on mesure l'absorbance à la longueur d'onde égale à 578 nm (la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale) on utilisant l'ArzénazoIII dans un milieu acide (pH = 2,8) par spectrophotométrie UV-Visible [19]. La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure 19 suivante :

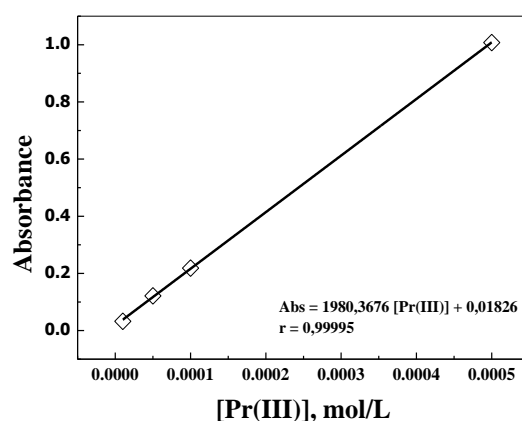


Figure 19 : Absorbance en fonction des concentrations en Praséodyme, T = 22 ± 1°C.

III. Sorption du praséodyme(III)

III.1. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation est très important dans la sorption des ions Pr(III). Le rendement de sorption des ions Pr(III) n'été que de 30,8% sans agitation mais à une vitesse proche de 310 tpm, le rendement de la récupération devient 58,6% (fig. 20).

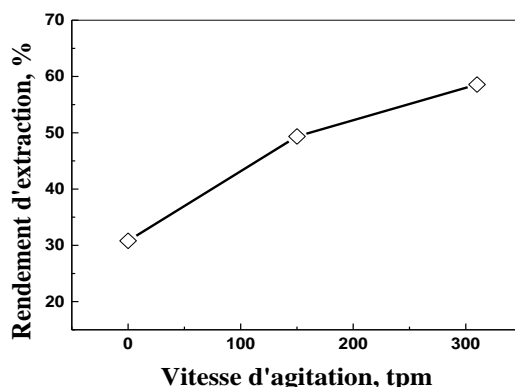


Figure 20 : Rendement de sorption de Pr(III) par PEIP-Na en fonction de la vitesse d'agitation, $[\text{Pr(III)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V = 5,0 \text{ ml}$, $m = 0,0500 \text{ g}$, $t = 4 \text{ heures}$ et $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.2. Effet du temps de contact

Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel la capacité de sorption ou le rendement d'extraction resteront constants. La figure 21 montre l'évolution de la capacité de sorption en fonction du temps d'agitation. Un premier aperçu de l'évolution du processus d'extraction montre que la capacité de sorption augmente avec le temps pour atteindre une valeur maximale (capacité de sorption maximale) égale à $6,2 \text{ mg/g}$ (q_e) après un temps d'agitation proche de 250 minutes.

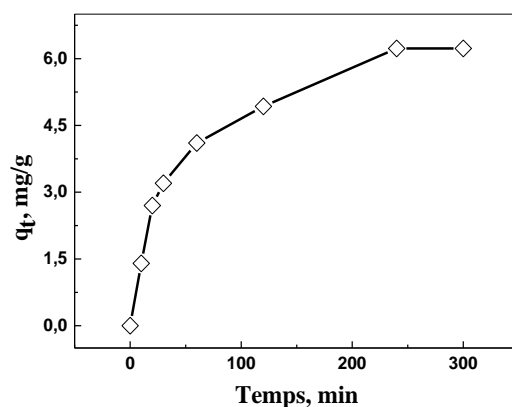


Figure 21 : Extraction de Pr(III) par le PEIP-Na en fonction du temps, $[\text{Pr(III)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V = 5,0 \text{ mL}$, $m = 0,0500 \text{ g}$, $\theta = 310 \text{ tpm}$ et $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude : le modèle du pseudo-premier ordre (Eq. 9) et le modèle du pseudo-second ordre (Eq. 11) afin d'élucider le mécanisme de sorption des ions Pr(III) par le PEIP-Na.

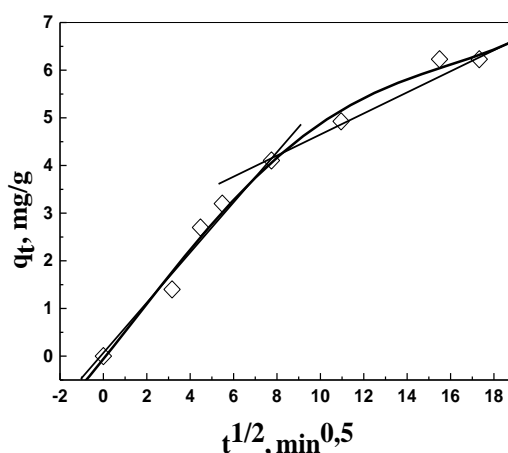
Les paramètres cinétiques des équations du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre sont rapportés dans le tableau 13. D'après les résultats du tableau 13, la sorption de Pr(III) sur le PEIP-Na suit le modèle du pseudo-second ordre.

Tableau 13 : Paramètres du modèle cinétique pour la sorption de Pr(III) par PEIP-Na.

Métal/Modèle	Lagergren (pseudo-premier ordre)	pseudo-second ordre
Pr(III)	$K_1 = 0,013$	$K_2 = 4,669 \cdot 10^{-4}$
	$r = 0,969$	$r = 0,996$

III.2.1. Application du modèle de Boyd

Le modèle de Boyd est donné par l'équation 30. La figure 22 montre le tracé logarithmique de la relation de Boyd. D'après cette figure on peut conclure que la diffusion intra-particulaire se fait en 2 étapes. La courbe de la relation de Boyd ne passe pas par l'origine, donc la diffusion intra-particule n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Pr(III). Les constantes de diffusion intra-particulaire et les coefficients de régression pour les deux étapes (k_{ID}) et r sont donnés dans le tableau 14.

**Figure 22** : Application du modèle de Boyd à la sorption des ions Pr(III) par la PEIP-Na.**Tableau 14** : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour la sorption de Pr(III).

	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape
PEIP-Na	$k_{ID} = 0,553 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0,5}$	$k_{ID} = 0,237 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0,5}$
	$r = 0,988$	$r = 0,985$

III.3. Etude de la diffusion des ions Pr(III)

Afin d'identifier l'étape déterminante dans la diffusion des ions Pr(III) dans la PEIP-Na, on considère les trois modèles diffusionnelles déjà décrits par les équations (32, 34 et 35). La figure 23, suivante, montre le tracé linéaire des trois modèles de diffusion. Les paramètres

cinétiques et les coefficients de régression de la sorption de Pr(III) sur la PEIP-Na sont rapportés dans le tableau 15 suivant. En comparant les coefficients de régression des trois modèles, on constate que la vitesse de sorption est limitée par la deuxième étape de diffusion : la diffusion intra-particulaire.

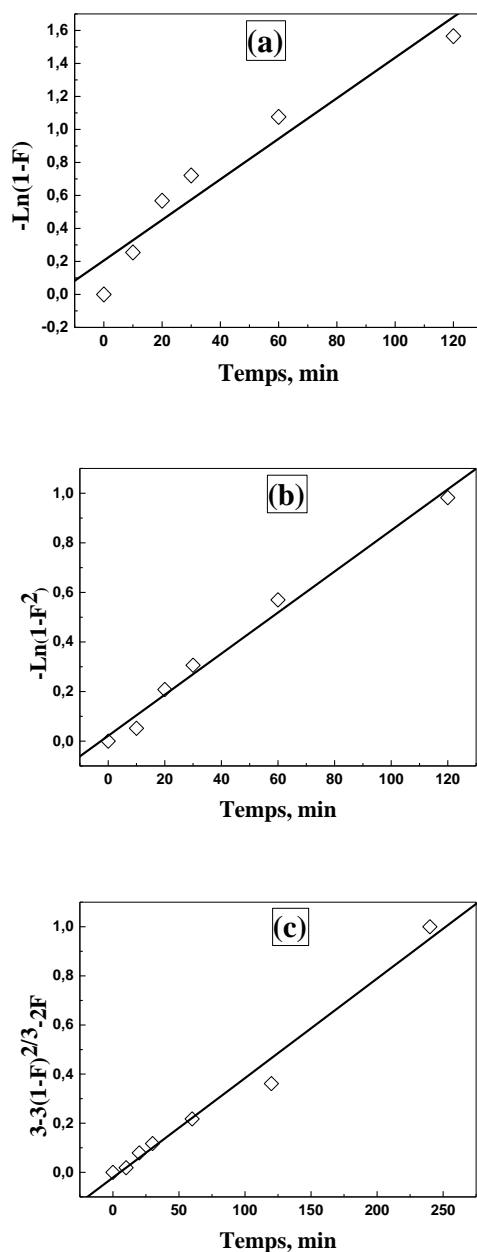


Figure 23 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle de la sorption du Pr(III) sur la PEIP-Na, $[\text{Pr(III)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.
(a) diffusion à travers le film liquide, **(b)** diffusion intra-particulaire, **(c)** réaction chimique.

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de la sorption de Pr(III) sur la PEIP-Na sont rapportés dans le tableau 15 suivant :

Tableau 15 : Paramètres cinétiques de la diffusion de Pr(III) dans le PEIP-Na

$[\text{Pr(III)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$, mol/L	à travers le Film	intra-particulaire	réaction chimique
PEIP-Na	$K = 0,012 \text{ min}^{-1}$ 1	$K = 0,008 \text{ min}^{-1}$	$K = 0,004 \text{ min}^{-1}$
	$r = 0,964$	$r = 0,994$	$r = 0,987$

III.4. Effet du pH initial en phase aqueuse

L'étude de l'effet du pH initial, de la phase aqueuse, sur l'extraction de Pr(III) par la PEIP-Na est réalisée en variant le pH entre 1,6 et 5,4. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 24 ci-dessous :

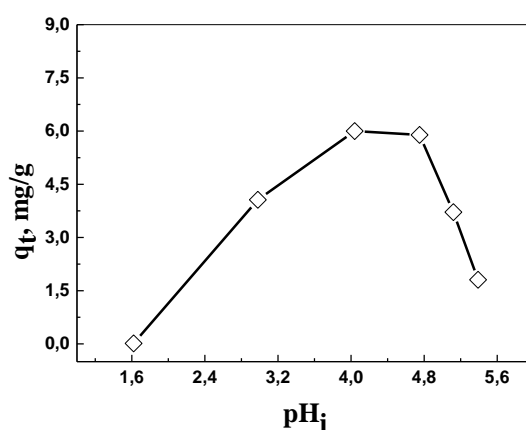


Figure 24 : Extraction de Pr(III) par la PEIP-Na en fonction du pH_i, $[\text{Pr(III)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

Les résultats indiquent que :

- La capacité de sorption est très faible à pH faible ($\text{pH} < 2$).
- La capacité de sorption maximale est observée à un pH_i proche de 4,2 Pr(III) (≈ 6 mg/g).

III.5. Dépendance de la température de sorption

Plusieurs extractions sont réalisées à différentes températures (22, 27 et 35 °C) afin d'étudier l'influence de cette dernière sur le rendement d'extraction de Pr(III) par la PEIP-Na (fig. 25). D'après la figure 25, plus la température augmente plus le rendement d'extraction augmente.

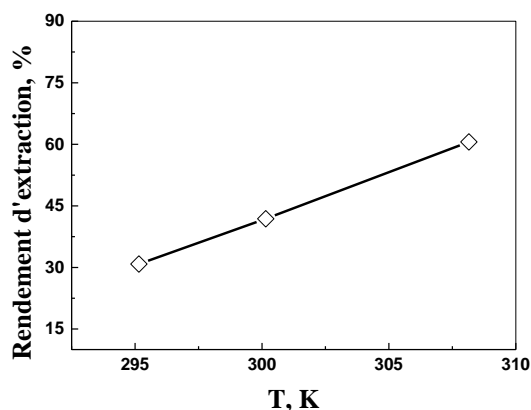


Figure 25 : Rendement d'extraction de Pr(III) par la PEIP-Na en fonction de la température, $[\text{Pr(III)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5,0$ mL et $\theta = 310$ tpm.

III.5.1. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° ont été calculés en utilisant des relations thermodynamique données par les équations 24, 25 et 26. La représentation graphique de $\ln D$ en fonction de $1/T$ est une droite (fig. 26). Les valeurs numériques de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont déduites de cette droite, les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 16.

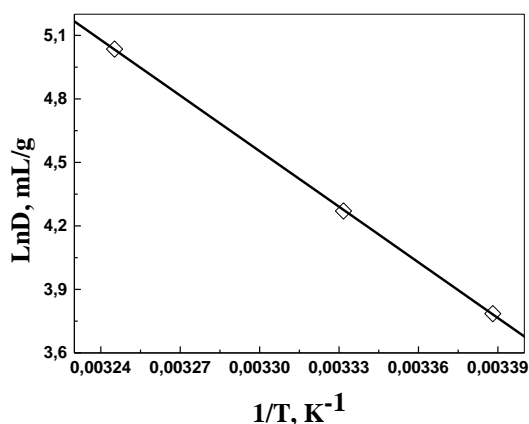


Figure 26 : le tracé de $\ln D$ en fonction de $1/T$, $[\text{Pr(III)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL et $\theta = 310$ tpm.

Tableau 16 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de Pr(III) par la PEIP-Na

Ion	ΔH° , (kJ/mol)	ΔS° , (J/mol.K)	T, K		
			295,15	300,15	308,15
			ΔG° , kJ/mol		
Pr(III)	+72,09	+275,79	-9,31	-10,69	-12,89

La valeur positive de ΔH° indique que le processus d'extraction est endothermique. La valeur de ΔS° est positive en raison de formation de plus de complexes de natures et de stabilités

différentes. Les valeurs d'enthalpie libre de Gibbs ΔG° sont le critère fondamental de la spontanéité ; leurs valeurs négatives indiquent que la sorption se produit spontanément à chaque température et confirment la faisabilité thermodynamiquement du procédé de sorption.

III.6. Effet de la concentration initiale en Pr(III)

L'influence de la concentration initiale en Pr(III) sur son extraction par la PEIP-Na, est étudiée en variant les concentrations en Pr(III) de $5,0 \cdot 10^{-6}$ à $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L. La figure 27 suivante représente l'évolution de la capacité de rétention des ions Pr(III) par la PEIP-Na en fonction de la concentration initiale en ions Pr(III).

La figure 27 montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en praséodyme(III) et atteint un maximum égal à 6,23 mg/g à une concentration égale à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre d'ions de praséodyme(III) en phase aqueuse ce qui pousse l'équilibre de l'extraction à se basculer vers la formation de plus de complexes de Pr(III) dans la phase solide (principe de Le Chatelier).

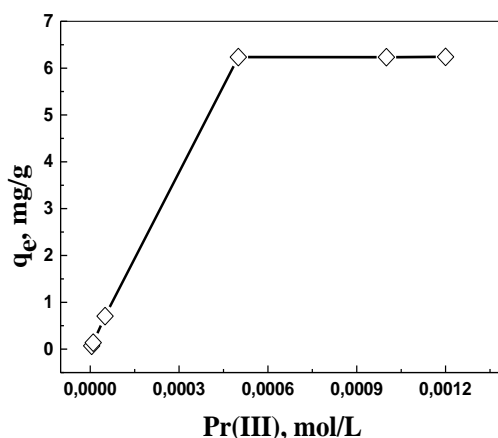


Figure 27 : Evolution de la capacité de sorption de Pr(III) sur la PEIP-Na en fonction de la concentration initiale de Pr(III), $V = 5$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

Les données de l'évolution de la sorption en fonction de la concentration initiale en Pr(III) sont appliquées aux modèles isothermes de Langmuir (Eq. 13) et de Freundlich (Eq. 14) pour comprendre le mécanisme de sorption. Les paramètres isothermes calculés à partir des deux courbes sont donnés dans le tableau 17 suivant :

Tableau 17 : Paramètres des deux modèles isothermes pour la sorption de Pr(III) par la PEIP-Na.

Métal /Modèle	Langmuir	Freundlich
Pr(III)	$K_L = 23,91$	$K_F = 6,23$
	$q_m = 6,24$ $q_{théo} = 6,23$	$1/n = 1,642 \cdot 10^{-4}$
	$r = 1$	$r = 0,835$

A partir des deux coefficients de corrélation, on peut conclure que le modèle de Langmuir correspond mieux à nos résultats expérimentaux que le modèle de Freundlich indiquant une nature d'adsorption en monocouche des ions métalliques sur la résine PEIP-Na. On remarque aussi que la capacité de sorption maximale théorique (q_m) est très proche de la valeur trouvée expérimentalement (voir tableau 17).

III.7. Effet de l'addition des sels

L'influence de la force ionique sur la sorption de Pr(III) par la PEIP-Na est suivie par l'ajout, séparément, de différents sels dans la phase aqueuse, à une concentration égale à 1,0 mol/L. La figure 28 suivante montre le changement du rendement de sorption de Pr(III) avec divers sels ajoutés dans la phase aqueuse. D'après cette figure, on remarque que l'efficacité de sorption de Pr(III) augmente avec l'addition de KCl, NaNO₃, NaCl et KSCN et diminue lorsqu'on ajoute, dans la solution aqueuse, les sels de Na₂SO₄, KCN et Na₂S₂O₄.

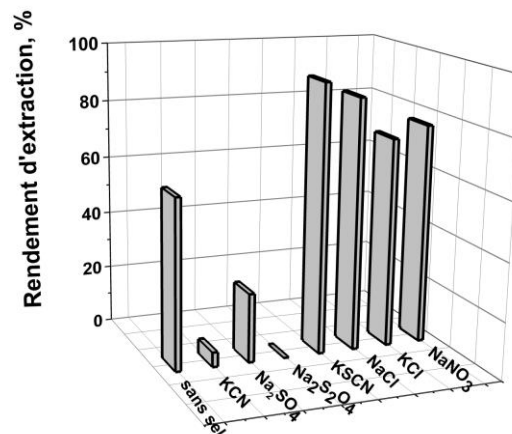


Figure 28 : Effet d'addition de sels de sodium et de potassium sur la sorption de Pr(III) par la PEIP-Na, [Sel] = 1,0 mol/L, m = 0,0500 g, V = 5,0 mL, Pr(III)_i = 0,5 · 10⁻³ mol/L, θ = 310 tpm, T = 22 ± 1°C.

L'ordre de l'effet positif (augmentation du rendement d'extraction) de l'ajout des sels choisis est donné comme suit :



Alors que l'ordre de l'effet négatif (diminution du rendement d'extraction) est donné comme suit :



III.7.1. Effet de la concentration de sel

D'après la figure 28 précédente, on remarque que le sel KSCN a le plus d'effet positif sur le processus de sorption de Pr(III). La figure 29, suivante, montre l'effet de la variation de la concentration de KSCN sur le rendement de sorption de Pr(III) sur la PEIP-Na en concentrations initiale égale à $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. De cette courbe, on peut déduire que l'augmentation de la concentration de KSCN de 0 à 1,0 mol/L a un effet positif sur le rendement de sorption des ions Pr(III). A des concentrations en KSCN allant de 1,0 à 2 mol/L, le rendement de sorption ne change pas de manière significative.

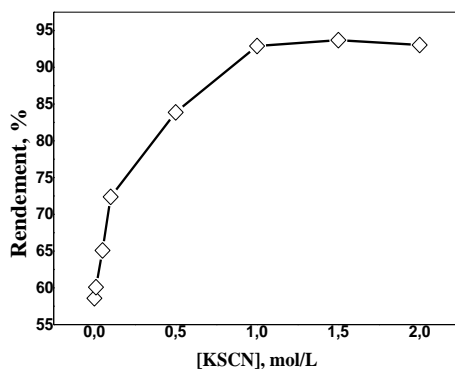


Figure 29 : Effet de la concentration du sel KSCN sur la sorption de Pr(III) sur la PEIP-Na, $m = 0,0500$ g; $V = 5,0$ mL, $[\text{Pr(III)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

IV. Etude de désorption

La désorption des ions Pr(III) est réalisée en mélangeant 1,0000 g de résine chargée avec le Pr(III) avec 5,0 mL de solutions acides (HCl, HNO₃ ou H₂SO₄) à une concentration connue. La vitesse d'agitation est maintenue constante à 310 tpm. Le temps d'agitation et la température sont pris égaux, respectivement, à 4 heures et 22 ± 1 °C. La concentration finale des ions Pr(III), dans la phase aqueuse, est analysée par spectrophotomètre UV-visible.

IV.1. Effet de la nature de l'éluant

Pour l'éluion de Pr(III), on a choisi trois acides minéraux, HCl, HNO₃ et H₂SO₄ à une concentration égale à 1,0 mol/L. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 31. A partir de cette figure, on peut citer les remarques suivantes :

- ✓ Le pourcentage de l'éluion de Pr(III) en utilisant séparément ces trois acides (chlorhydrique, sulfurique et nitrique), à 1,0 mol/L, était moyen et ne dépassait pas 65%,
- ✓ L'ordre des augmentations du rendement d'éluion de Pr(III) est trouvé comme suit : acide sulfurique (55,6%) < acide nitrique (61,9%) < acide chlorhydrique (64,2%).

De cette, on a choisi la solution de HCl pour étudier l'effet de la concentration de l'éluant le plus puissant.

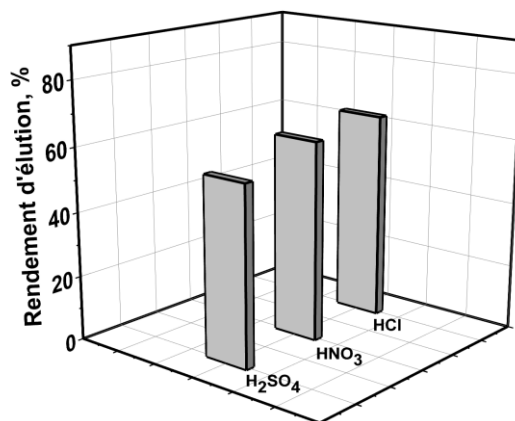


Figure 30 : Effet de la nature de l'éluant sur l'éluion de Pr(III), $m = 0,0500$ g, $v = 5,0$ ml, $[\text{Acide}] = 1,0$ mol/L, $t = 4$ heures, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

IV.2. Effet de la concentration de l'éluant sur l'éluion de Pr(III)

La récupération des ions Pr(III) à partir de la PEIP-Na chargé a été étudiée en utilisant différentes concentrations d'acide chlorhydrique dans un intervalle de 0,01 à 5,0 mol/L. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 31 suivante. De cette figure, on peut remarquer que la récupération de Pr(III) augmente avec l'augmentation de la concentration en acide et atteint 72,5% à une concentration de 5,0 mol/L.

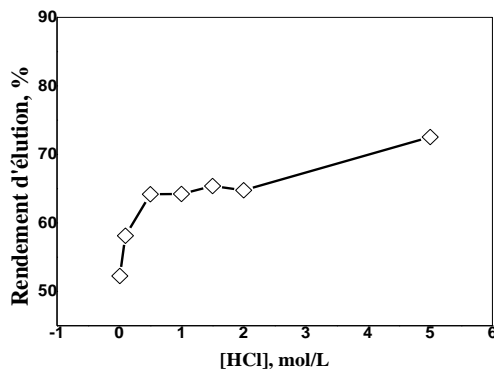


Figure 31 : Effet de la concentration de HCl sur l'éluion de Pr(III), $m = 0,0500$ g, $v = 5,0$ ml, $t = 4$ heures, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, les capacités de sorption de Pr(III) sur PEIP-Na sont déterminées par des essais sous différentes conditions expérimentales telles que temps d'agitation, le pH initial de la phase aqueuse, la teneur initiale en Pr(III), la température et la présence d'un autre sel en solution aqueuse. Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être énoncées :

- ❖ La sorption de Pr(III) augmente avec l'augmentation de la vitesse et du temps d'agitation,
- ❖ La capacité maximale de sorption est de 6,23 mg/g dans les conditions expérimentales prises,
- ❖ La sorption de Pr(III) sur la résine est fortement dépendante du pH. La sorption est faible en milieu plus acide,
- ❖ Les paramètres thermodynamiques calculés ont montré la faisabilité, la nature endothermique et la spontanée de la sorption des ions Pr(III),
- ❖ L'efficacité de sorption de Pr(III) augmente avec l'addition de KCl, NaNO₃, NaCl et KSCN et diminue en présence, dans la solution aqueuse, des sels Na₂SO₄, KCN et Na₂S₂O₄,
- ❖ La présence de Na₂S₂O₄, en solution aqueuse, empêche la sorption de Pr(III) (rendement de sorption = 0%),
- ❖ La désorption du Pr(III) ne dépasse pas 72,5% indiquant ainsi la forte liaison entre le Pr(III) et la résine.

Chapitre 4
Extraction de l'Uranium(VI)

Extraction de l'Uranium(VI)
Chapitre 4

ETUDE DE LA SORPTION DE U(VI) PAR LA PEIP-Na

I. Introduction

Dans cette partie de notre recherche, la résine PEIP-Na est utilisée dans une extraction phase solide du cation U(VI) à partir d'une solution synthétique de nitrate d'uranium.

II. Extraction et procédures d'analyse

En solution aqueuse, l'ArzénazoIII de couleur mauve réagit avec le U(VI) rapidement pour former un complexe de couleur bleu, qui absorbe dans le domaine du visible ($\lambda_{\text{max}} = 651 \text{ nm}$) [20]. La courbe d'étalonnage a été réalisée par la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de U(VI) à des concentrations connues. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 32 suivante :

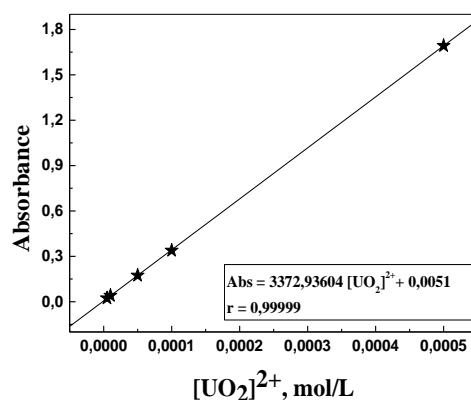


Figure 32 : Absorbance du complexe U(VI)-ArzénazoIII en fonction des concentrations en uranium(VI), $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

III. Sorption de l'uranium(VI)

III.1. Effet de la vitesse d'agitation

La variation de la vitesse d'agitation (θ) n'a montré qu'un effet moyen sur la sorption de U(VI), le rendement de la sorption augmente de 94,4% à 97,1% quand θ augmente de 0 à 310 tours par minute (tpm) (fig. 33).

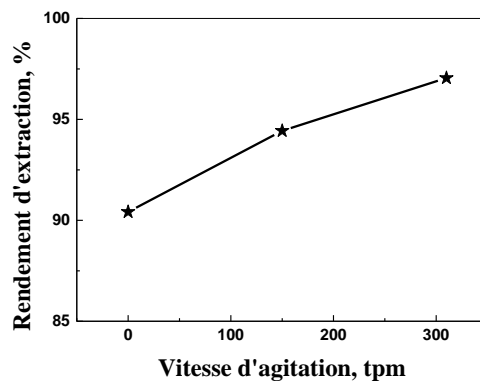


Figure 33 : Rendement de sorption de U(VI) par PEIP-Na en fonction de la vitesse d'agitation, $[U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ ml, $m = 0,0500$ g, $t = 4$ heures et $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.2. Effet du temps de contact

Le temps d'agitation est varié de 2 à 300 minutes. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 34. Comme le montre cette figure, la période de 250 minutes peut être considérée comme le temps optimal pour la sorption de U(VI). A ce temps d'agitation la capacité de sorption maximale q_e était de 18,2 mg/g.

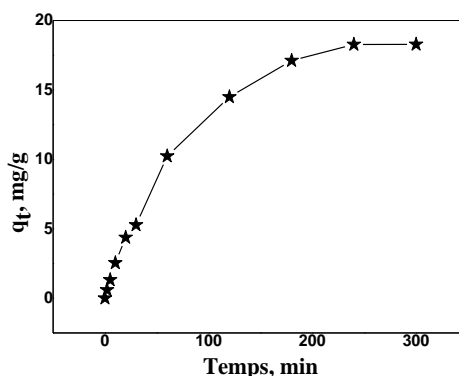


Figure 34 : Extraction de U(VI) par la PEIP-Na en fonction du temps d'agitation, $[U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ rpm et $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Les modèles du pseudo-premier ordre (Eq. 9) et le modèle du pseudo-second ordre (Eq. 11) sont appliqués pour décrire la cinétique du processus de sorption de U(VI).

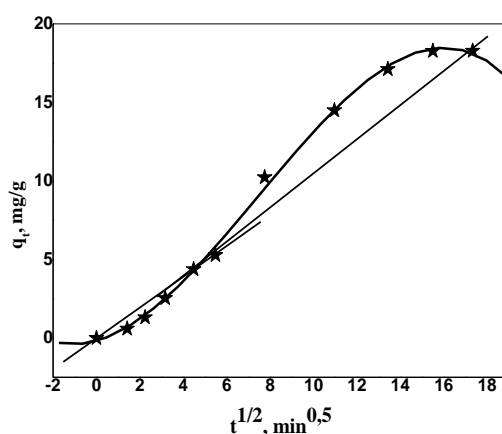
Les paramètres cinétiques des équations du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre sont donnés dans le tableau 18. D'après les résultats de ce tableau, la sorption de U(VI) sur la PEIP-Na suit le modèle du pseudo-second ordre.

Tableau 18 : Paramètres du modèle cinétique pour la sorption de U(VI) par PEIP-Na.

Métal /Modèle	Lagergren(pseudo-premier ordre)	pseudo-second ordre
U(VI)	$K_1 = 0,706$	$K_2 = 0,264$
	$r = 0,969$	$r = 0,999$

III.2.1. Application du modèle de Boyd

La figure 35 suivante, montre le tracé logarithmique de la relation de Boyd donnée par l'équation 30. D'après cette figure et les résultats donnés dans le tableau 19, on déduit que la diffusion intra-particulaire se fait en deux étapes, une rapide et la deuxième moins rapide. On remarque aussi que la courbe de la relation de Boyd ne passe pas par l'origine, donc la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions U(VI).

**Figure 35** : Application du modèle de Boyd à la sorption des ions U(VI) par la PEIP-Na**Tableau 19** : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour la sorption de U(VI)

	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape
PEIP-Na	$k_{ID} = 1,035 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$	$k_{ID} = 1,102 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$
	$r = 0,983$	$r = 0,960$

III.3. Etude de la diffusion des ions U(VI)

Afin de voir quel est le modèle adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux, on a testé les trois modèles exprimés par les équations 32, 34 et 35.

L'application de ces modèles à nos résultats expérimentaux de la sorption des ions U(VI) sur la résine PEIP-Na, a donné les résultats présentés dans la figure 36 et dans le tableau 20.

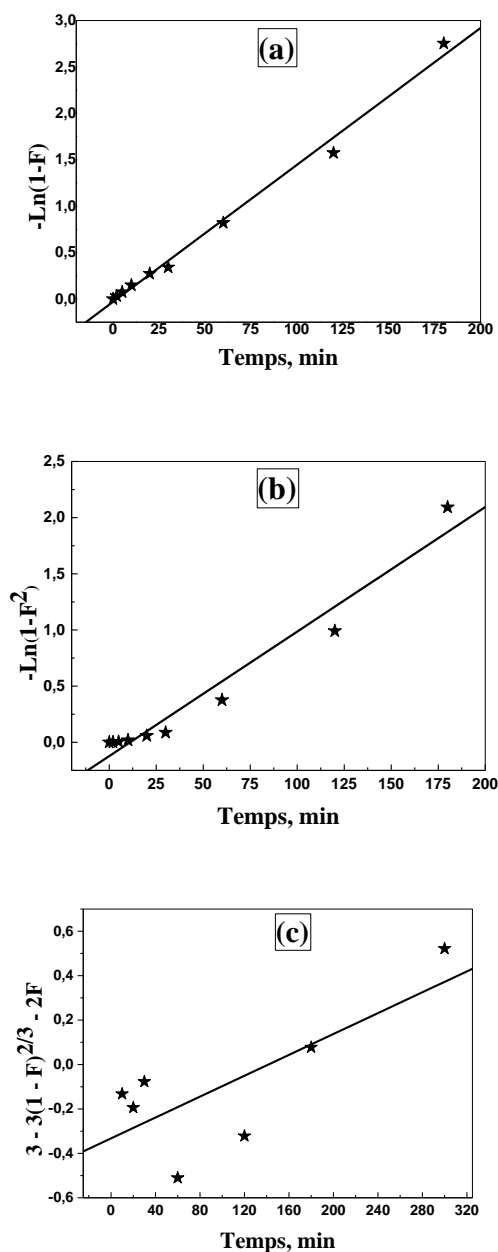


Figure 36 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle de la sorption de U(VI) par la PEIP-Na, $[\text{U(VI)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $m = 0,0500 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\theta = 310 \text{ tpm}$ et $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.
 (a) diffusion à travers le film liquide, (b) diffusion intra-particulaire, (c) réaction chimique.

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de l'adsorption de U(VI) sur la PEIP-Na sont rapportés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Paramètres cinétiques de la diffusion de U(VI) dans la PEIP-Na

$[U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	diffusion à travers le Film	diffusion intra- particulaire	réaction chimique
PEIP-Na	$K = 0,015 \text{ min}^{-1}$	$K = 0,011 \text{ min}^{-1}$	$K = 0,002 \text{ min}^{-1}$
	$r = 0,996$	$r = 0,979$	$r = 0,761$

D'après le tracé linéaire des trois modèles de diffusion (figure 36), et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 20, on constate que le premier modèle de diffusion (à travers le film liquide) s'applique plus convenablement pour la sorption de U(VI) ($r = 0,996$).

III.4. Effet du pH initial de la phase aqueuse

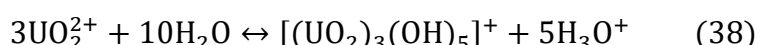
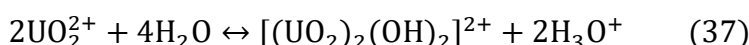
L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de U(VI) est réalisée en variant le pH de la phase aqueuse, entre 1,3 et 6,7. Les résultats obtenus sont présents dans la figure 37. Cette figure montre que la courbe donnant le rendement d'extraction en fonction du pH initiale de la phase aqueuse peut être divisée en deux zones :

La première zone ou le pH varie de 1,3 à 2,9, l'efficacité de l'extraction des ions métalliques augmente avec l'augmentation du pH,

A un pH entre 2,9 à 5,7, la capacité de sorption est maximale, autour de 19,25 mg/g,

A des pH supérieurs à 5,7, l'efficacité de la résine PEIP-Na diminue puisque la capacité de sorption chute à 1,91 mg/g à pH = 6,6.

Ce comportement, de résine, est dû à la présence de groupes fonctionnels chargés négativement (phosphonate) sur la résine dans des milieux légèrement acides où les sites plus négatifs sont disponibles pour la sorption de U(VI), ce qui conduit à une augmentation dans la sorption. A des pH plus élevés, la sorption de U(VI) diminue car la présence d'anions HO^- conduis à la formation de complexes hydroxydes plus stables en phase aqueuse tels que $[UO_2(OH)]^+$, $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$, et $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$. Par exemple, la formation d'hydroxo complexes de U(VI) pourrait être expliquée par les équilibres suivants (Eqs. 36, 37 et 38) [21-23].



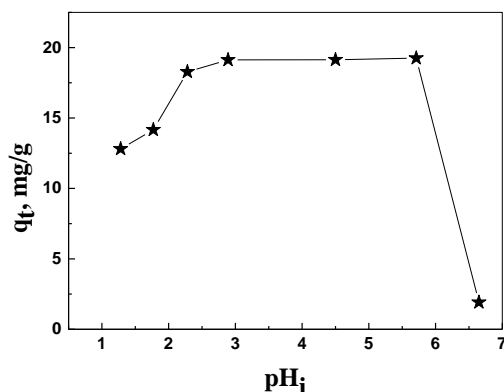


Figure 37 : Sorption de U(VI) par la PEIP-Na en fonction du pH initiale de la phase aqueuse, $[U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

III.5. Effet de la température sur la sorption

Une étude sur l'influence de la variation de la température sur le processus de sorption est réalisée afin de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) de l'extraction de U(VI) par la résine PEIP-Na. Cette étude est réalisée en effectuant des extractions aux températures 22, 27, et 35 °C. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 38 suivante :

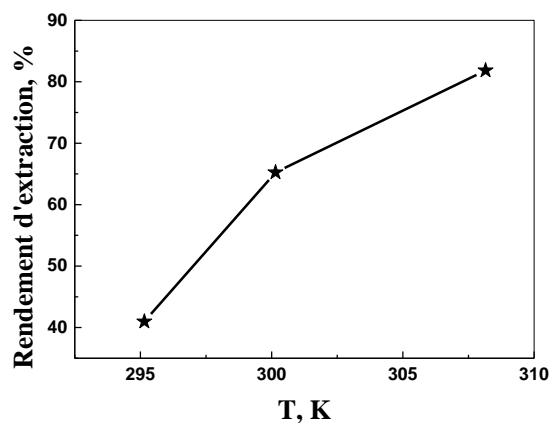


Figure 38 : Rendement de U(VI) par PEIP-Na en fonction de la température, $[U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5,0$ mL et $\theta = 310$ tpm.

La figure précédente montre que l'augmentation de la température favorise l'extraction de U(VI) par la PEIP-Na dans nos conditions opératoires. De cette figure, on note que le rendement d'extraction passe de 40,97% à 81,84% lorsque la température augmente de 22 à 35 °C.

III.5.1. Paramètres thermodynamiques

L'application des relations thermodynamique exprimées par les équations 24, 25 et 26, a permis de calculer les grandeurs ΔH° , ΔS° et ΔG° . Les résultats obtenus, de l'étude de l'influence de la température sur le processus de sorption, sont données dans la figure 40 sous forme d'une courbe exprimant le $\ln D$ en fonction de $1/T$. Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de l'équation linéaire de la courbe $\ln D$ en fonction de $1/T$ (fig. 39), et sont illustrées dans le tableau 21 ci-dessous.

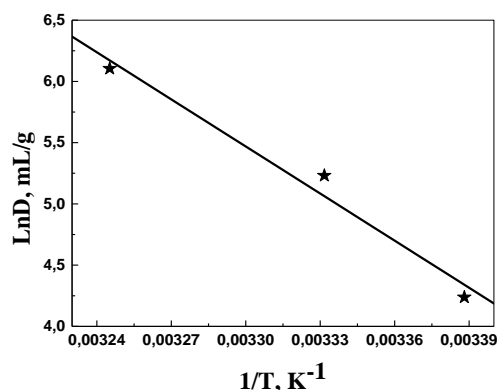


Figure 39 : tracé de la courbe $\ln D$ en fonction de $1/T$, $[U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL et $\theta = 310$ tpm.

Tableau 21 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de U(VI) par la PEIP-Na

Ion	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , J/mol.K	T (K)		
			295,15	300,15	308,15
			ΔG° , kJ/mol		
U(VI)	+106,98	+398,51	-10,64	-12,63	-15,82

La valeur positive de ΔS° reflète la grande affinité de la résine PEIP-Na pour U(VI) et suggèrent une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution pendant la sorption. La valeur positive de l'enthalpie ΔH° montre la nature endothermique du processus de sorption. La valeur négative de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°) indique que le processus d'extraction est spontané. D'autre part, la diminution observée dans les valeurs négatives de ΔG° avec une augmentation de la température indique que la sorption est plus favorable à des températures plus élevées (voir le tableau 21).

III.6. Effet de la concentration initiale en U(VI)

Une étude de l'extraction des ions métalliques U(VI) d'une phase aqueuse vers une phase solide a été réalisée. La figure 40 présente la variation de la capacité de sorption en fonction

de la concentration initiale en métal dans la phase aqueuse. Cette figure montre que la rétention des ions U(VI) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal et atteint une valeur maximale égale à 47,30 mg/g à $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L en U(VI). La valeur importante de cette capacité de sorption indique la grande affinité que présente cette résine envers les ions métalliques U(VI). Les ions U(VI) sont éliminés quantitativement à une concentration en métal égale ou inférieure à $0,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, ce comportement indique que la résine PEIP-Na est très efficace dans la sorption de U(VI).

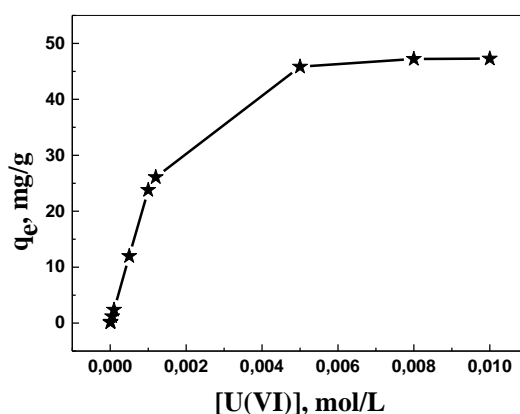


Figure 40 : capacité de sorption de U(VI) sur la PEIP-Na en fonction de la concentration initiale de U(VI), $V = 5$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

Les isothermes d'adsorption, sont des exigences de base pour la conception de systèmes d'adsorption. Les deux modèles d'adsorption classiques, Langmuir (Eq. 13) et Freundlich (Eq. 14), sont utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions de U(VI) et le PEIP-Na. Les paramètres isothermes calculés à partir des courbes tracées sont donnés dans le tableau 22.

Tableau 22 : Paramètres du modèle isotherme pour la sorption de U(VI) par PEIP-Na

Métal/Modèle	Langmuir	Freundlich
U(VI)	$K_L = 0,042$	$K_F = 16,81$
	$q_m = 47,87$ mg/g	$1/n = 0,143$
	$q_{théo} = 47,30$ mg/g	
	$r = 0,999$	$r = 0,988$

Les données expérimentales indiquent une meilleure corrélation avec l'isotherme de Langmuir qu'avec l'isotherme de Freundlich (tableau 22). Une adsorption en monocouche est suggérée pour l'extraction des ions U(VI) par la PEIP-Na. La valeur théorique maximale de l'adsorption (q_m) est très proche de la valeur obtenue expérimentalement (tableau 22).

III.7. Effet de l'addition de sels

L'influence de la force ionique, de la phase aqueuse, sur les rendements d'extraction de U(VI) par la résine synthétisée, est étudiée en ajoutant différents sels de sodium et/ou de potassium à la phase aqueuse. La figure 41 traduit les résultats de cette étude. D'après cette figure, on constate que l'ajout de KCl, NaNO₃, NaCl et KSCN, à la phase aqueuse, avait un effet positif sur le rendement d'extraction. Par contre l'ajout de Na₂SO₄, KCN et Na₂S₂O₄, dans la solution aqueuse, avait un effet négatif sur la sorption de U(VI).

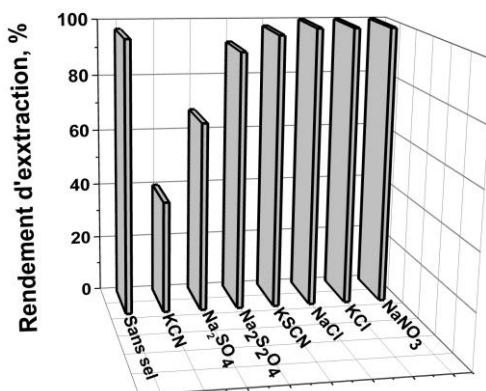


Figure 41 : Effet de l'addition des sels de sodium et/ou de potassium sur la sorption de U(VI) par la PEIP-Na, [Sel] = 1,0 mol/L, m = 0,0500 g, V = 5,0 mL, U(VI)_i = 0,5 · 10⁻³ mol/L, θ = 310 tpm, T = 22 ± 1 °C.

L'ordre de l'effet d'augmentation est donné comme suit :

KSCN < NaCl = KCl = NaNO₃, alors que l'ordre de l'effet de diminution est donné comme suit : Na₂S₂O₄ < Na₂SO₄ < KCN.

III.7.1. Effet de la concentration de NaNO₃ ajouté

De la figure 41 précédente, on constate que NaNO₃ avait le plus important effet positif sur la sorption de U(VI). La figure 42 suivante, montre l'effet de la concentration du nitrate de sodium sur le rendement d'élimination, de la phase aqueuse, de U(VI) sur notre résine synthétisée. La concentration initiale en U(VI) est prise égale à 0,5 · 10⁻³ mol/L. De la figure 43, on remarque que l'augmentation de la concentration de NaNO₃ de 0 à 1,0 mol/L avait un effet positif sur la sorption des ions U(VI). A une concentration ≥ 1 mol/L, la sorption est qualitative (100%).

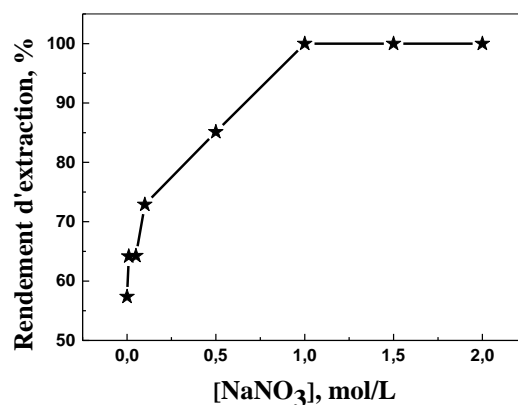


Figure 42 : Effet de la variation de la concentration de NaNO_3 sur la sorption de U(VI) par la PEIP-Na, $m = 0,0500$ g; $V = 5,0$ mL, $[\text{U(VI)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

IV. Etude de la désorption

La régénération de la résine est une étape déterminante pour la valorisation d'un matériau extractant et pour la récupération du métal retenu. La désorption de U(VI) est réalisée en mélangeant 1,0000 g de résine chargée par le U(VI) avec 5,0 mL de solutions acides (HCl, HNO_3 ou H_2SO_4) à une concentration bien déterminée et sous une forte agitation, de 310 tpm, pendant 4 heures à la température ambiante (22 ± 1 °C). La concentration finale de U(VI) dans la phase aqueuse est analysée par spectrophotomètre UV-visible.

IV.1. Effet de la nature de l'éluant

Pour l'éluion de U(VI), de notre résine, on a choisi de tester les acides HNO_3 , HCl et H_2SO_4 à une concentration égale à 1,0 mol/L. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 43 suivante. Cette figure montre qu'une solution de HCl (1,0 mol/L) est suffisante pour l'éluion de plus de 73% de U(VI) retenu sur la résine.

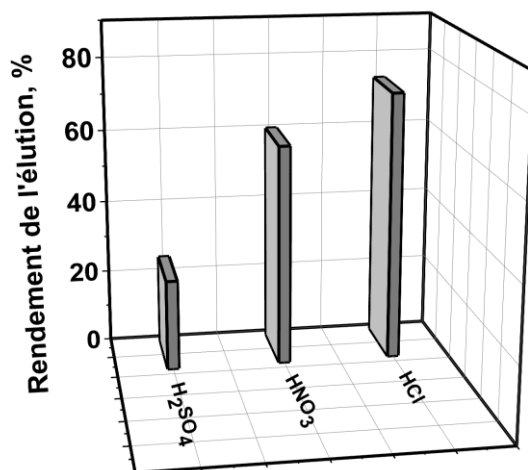


Figure 43 : Effet de la nature de l'éluant sur l'élué de U(VI), $m = 0,0500$ g, $v = 5,0$ ml, $[\text{Acide}] = 1,0$ mol/L, $t = 4$ heures, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

IV.2. Effet de la concentration de l'éluant sur l'élué de U(VI)

La récupération de U(VI) à partir de la PEIP-Na chargé a été faite en utilisant différentes concentrations d'acide chlorhydrique entre 0,01 et 5,0 mol/L. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 44. De cette figure, on remarque que la récupération des ions U(VI) augmente avec l'augmentation de la concentration en acide et atteint 84,3% à une concentration de 5,0 mol/L.

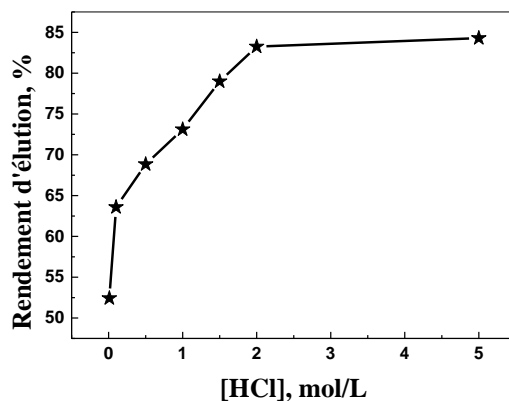


Figure 44 : Effet de la concentration de HCl sur l'élué de U(VI), $m = 0,0500$ g, $v = 5,0$ ml, temps d'agitation = 4 h, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

V. Conclusion

L'efficacité de la résine exprimée par le rendement d'extraction ou par la capacité de sorption de l'ion U(VI) sur la résine PEIP-Na est étudiée par des tests en faisant varier plusieurs

paramètres expérimentaux telles que le temps d'agitation, le pH, la teneur initiale en U(VI), la température et la présence d'un autre sel en solution aqueuse. Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être énoncées :

- ❖ La sorption de l'ion U(VI) augmente avec l'augmentation de la vitesse et du temps d'agitation,
- ❖ La capacité maximale de sorption est de 47,30 mg/g dans les conditions expérimentales citées,
- ❖ La sorption des ions U(VI) sur la résine est fortement dépendante du pH initial de la phase aqueuse. La sorption est faible en milieu plus acide,
- ❖ Les paramètres thermodynamiques calculés montrent la faisabilité, la nature endothermique et la spontanée de la sorption des ions U(VI),
- ❖ L'efficacité de sorption des ions U(VI) augmente avec l'addition de KCl, NaNO₃, NaCl et KSCN
- ❖ L'efficacité de sorption des ions U(VI) diminue avec l'ajout des sels Na₂SO₄, KCN et Na₂S₂O₄ dans la solution aqueuse.
- ❖ La présence de KCl, NaNO₃ et NaCl, dans la solution aqueuse, rend la sorption d'uranyle quantitative (100%),
- ❖ La désorption des ions U(VI) était de 84,3% par l'utilisation de HCl 5 mol/L.

Chapitre 5
Faisabilité de la séparation des cations
La(III), Pr(III) et U(VI)

La(III), Pr(III) et U(VI)

Faisabilité de la séparation des cations
Chapitre 2

FAISABILITE DE LA SEPARATION DES CATIONS La(III), Pr(III) ET U(VI)**I. Introduction**

Dans cette partie, une comparaison dans la sorption des cations La(III), Pr(III) et de U(VI) par l'extractant synthétisé, la résine PEIP-Na, à partir de leurs solutions synthétiques de nitrate est réalisée. La comparaison est basée sur les résultats obtenus dans les chapitres 2, 3 et 4 précédents et les paramètres considérés sont : la vitesse d'agitation, le temps de contact, le pH initial de la phase aqueuse (avant d'ajouter la résine), la concentration du cation dans sa solution (solution mono-élément),

I.1. Effet de la vitesse d'agitation

La variation de la vitesse d'agitation (θ) a induit un effet moyen sur la sorption de U(VI), le rendement de la sorption a augmenté de 94,4% à 97,1% quand θ a augmenté de 0 à 310 tpm. L'effet de vitesse d'agitation était plus prononcé avec les ions de La(III) et de Pr(III). La sorption des ions La(III) et Pr(III) qui n'était, respectivement, que de 17,9% et 30,8% sans agitation a passé, respectivement à 44,3% et 58,6% lorsque de sans agiter on passe à une vitesse d'agitation proche de 310 tpm (fig. 45). Cette différence peut être attribuée à :

- Le rendement d'extraction de U(VI) est déjà très important sans agitation, donc une forte agitation n'apporte pas un grand plus.
- On peut supposer que l'augmentation de l'agitation sur le banc vibrant favorise plus le contact intime entre les ions de petites tailles (La(III) et Pr(III)) contrairement aux ions de taille plus grande tel que le U(VI).
- La grande sélectivité que présente cette résine envers le U(VI) par rapport aux deux autres ions La(III) et Pr(III).

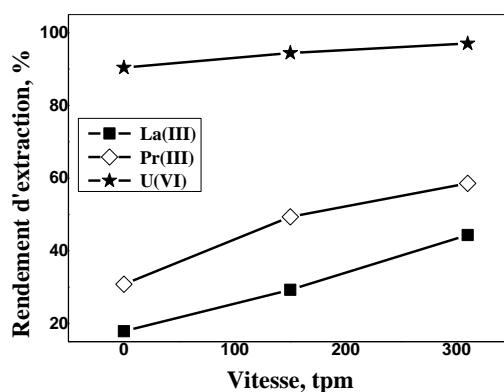


Figure 45 : Comparaison de l'évolution des rendements d'extraction de La(III), Pr(III) et U(VI) en fonction de la vitesse d'agitation, $[Ln]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ ml, $m = 0,05$ g, $t = 4$ heures et $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

I.2. Effet du temps d'agitation

La comparaison entre les temps d'équilibre de la sorption de La(III), Pr(III) et U(VI), sur la résine utilisée (PEIP-Na), a montré que pour le La(III) une période de 30 minutes est suffisante, tandis que pour les deux autres ions, Pr(III) et U(VI), un temps plus long est nécessaire (environ 250 minutes). L'autre comparaison qu'on peut faire est sur les capacités maximales de sorption à l'équilibre, de cette comparaison, on remarque que le U(VI) est le plus retenu (18,2 mg/g) suivi du Pr(III) (6,2 mg/g) et en dernière position vient le La(III) avec une faible capacité de sorption (1,0 mg/g).

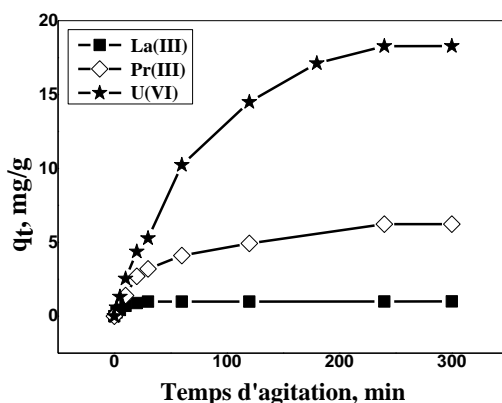
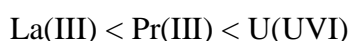


Figure 46 : Comparaison entre les capacités de sorption de La(III), Pr(III) et U(VI) à l'équilibre, $[Ln]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m = 0,05$ g, $\theta = 310$ rpm et $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Les résultats de cette étude confirment la grande affinité que présente notre résine fonctionnalisée envers le U(VI). La résine présente une affinité, envers ces trois métaux, croissante dans l'ordre suivant :



I.3. Effet du pH

La comparaison des résultats obtenus de l'étude de l'effet du pH initial sur la sorption de La(III), Pr(III) et U(VI) indique que :

- Les capacités de sorption sont les très faibles à pH faible ($\text{pH} < 2$).
- Les capacités de sorption les plus élevées sont observées à $\text{pH} > 4,3$.
- Pour le La(III), la meilleure capacité de sorption est d'environ 1 mg/g à pH proche de 4,2.
- Pour le Pr(III), la meilleure capacité de sorption est d'environ 6 mg/g pour un pH qui varie entre 2,9 et 5,7.
- Pour le U(VI), la meilleure capacité de sorption est d'environ 19 mg/g pour un pH qui varie entre 2,3 et 5,7.

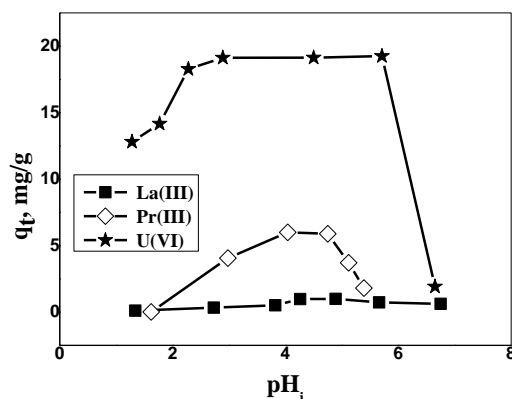


Figure 47 : Comparaison entre les capacités de sorption de La(III), Pr(III) et U(VI) en fonction du pH_i , $[Ln]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,05$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ rpm et $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

I.4. Effet de la température

La température affecte directement le rendement d'élimination des ions La(III), Pr(III) et U(VI) sur la résine fonctionnalisée. Dans la présente étude, les expériences de sorption ont été effectuées à trois températures différentes de 22, 27 et 35 ° C. On a constaté que les rendements d'élimination des ions La(III), Pr(III) et U(VI) passaient respectivement de 13,7% à 49,2% et 41,0% à 49,2% et 60,6% à 81,8% avec une augmentation de la température de 22 à 35 ° C (fig. 48). La comparaison entre le comportement de ces trois ions métalliques montre que :

- Le rendement d'extraction du Pr(III) est le moins sensible au chauffage, le rendement d'extraction n'augmente que d'environ 8%,
- Le rendement d'extraction du La(III) est le plus affecté par le chauffage, l'augmentation du rendement d'extraction est d'environ 36%,
- L'effet du chauffage sur le rendement d'extraction de U(VI) est intermédiaire entre les deux autres métaux avec une amélioration d'environ 21%,

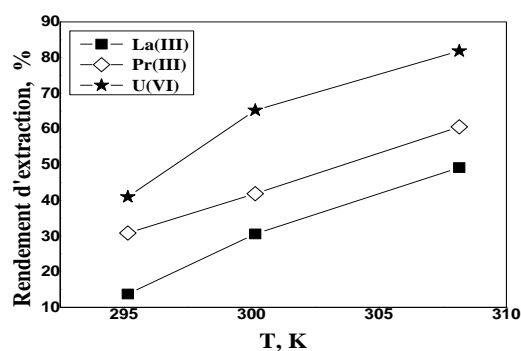


Figure 48 : comparaison entre les rendements d'extraction de La(III), Pr(III) et U(VI) en fonction du chauffage, $[Ln]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,05$ g, $V = 5,0$ mL et $\theta = 310$ rpm

La comparaison entre les paramètres thermodynamiques, déjà calculés dans les chapitres 2, 3 et 4 précédents et présentés dans le tableau 23 suivant, montre que :

- Le caractère endothermique de la sorption est plus prononcé dans le cas du La(III) et du U(VI), + 102,41 et +106,98 KJ/mol respectivement, par rapport au Pr(III) (+ 72,09 kJ/mol),
- Le processus de sorption de La(III) et de U(VI) (ΔS est égale à + 371,02 et à +398,51 J/mol respectivement, apporte plus de désordre que celui du Pr(III) ($\Delta S = + 275,79$ J/mol),
- La nature spontanée est plus prononcée dans le cas de la sorption de U(VI).

Tableau 23 : Comparaison entre quelques paramètres thermodynamiques de la sorption des ions La(III), Pr(III) et U(VI) par la résine PEIP-Na

Ion	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)	T (K)		
			295,15	300,15	308,15
			ΔG^0 (kJ/mol)		
La(III)	+102,41	+371,02	-7,09	-8,95	-11,91
Pr(III)	+72,09	+275,79	-9,31	-10,69	-12,89
U(VI)	+106,98	+398,51	-10,64	-12,63	-15,82

I.5. Effet de la concentration initiale en métal

L'équilibre de sorption des ions métalliques séparés entre la solution aqueuse et la résine peut être décrit par une isotherme de sorption. Les expériences de sorption ont été réalisées en utilisant différentes concentrations initiales de La(III), Pr(III) et U(VI) à 22 ± 1 °C. Ces isothermes de sorption, en fonction de la concentration initiale des ions métalliques dans le milieu aqueux, sont présentées sur la figure 49. Les quantités de La(III), Pr(III) et U(VI) sorbés par unité de masse de résine augmentent avec l'augmentation des concentrations initiales de ces métaux. Les valeurs maximales correspondent à la saturation des groupes actifs disponibles pour l'interaction avec le La(III), le Pr(III) et le U(VI). Les capacités de sorption sont données dans le tableau 24 suivant :

Tableau 24 : Comparaison entre les concentrations de saturation et les capacités de sorption des ions La(III), Pr(III) et U(VI),

Elément	Capacité de sorption	Concentration initiale
La(III)	1,06 mg/g	$1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L
Pr(III)	6,23 mg/g	$0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L
U(VI)	47,30 mg/g	$5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L

De ce tableau on peut remarquer que :

- Les capacités de sorption sont atteintes à des concentrations différentes. La résine est saturée en 1^{er} lieu par le Pr(III) puis par le La(III) et en dernier par le U(VI),

- Les ions U(VI) sont les plus sorbés indiquant la grande affinité que présente cette résine envers ce métal.

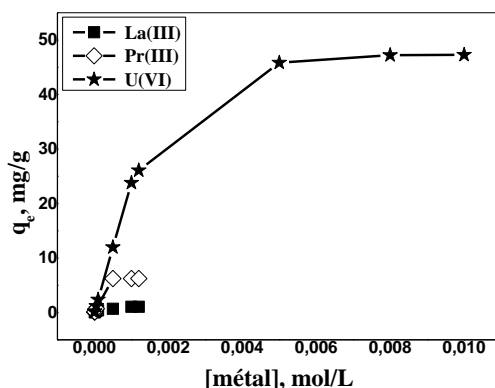


Figure 49 : Comparaison des capacités de sorption de La(III), Pr(III) et U(VI) en fonction des concentrations initiales, $V = 5$ mL, $m = 0,05$ g, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

Les données des trois sorptions ont été appliquées aux modèles des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour comprendre le mécanisme de sorption [24]. La grandeur de la valeur de $1/n$ indique la nature favorable ou défavorable de l'adsorption. Si $1/n$ est inférieure à 1 l'adsorption est favorable. Les différents paramètres des deux modèles sont donnés dans le tableau 25 suivant.

Tableau 25 : Les différents paramètres des deux modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich de la sorption de La(III), Pr(III) et U(VI) sur le polymère PEIP-Na.

Métal /Modèle	Langmuir	Freundlich
La(III)	$K_L = 0,041$	$K_F = 0,15$
	$q_m = 1,21$	$1/n = 0,391$
	$r = 0,983$	$r = 0,992$
Pr(III)	$K_L = 23,91$	$K_F = 6,23$
	$q_m = 6,24$	$1/n = 1,642 \cdot 10^{-4}$
	$r = 1$	$r = 0,835$
U(VI)	$K_L = 0,042$	$K_F = 16,81$
	$q_m = 47,87$	$1/n = 0,143$
	$r = 0,999$	$r = 0,988$

De ce tableau, on peut conclure que :

- L'adsorption de Pr(III) et U(VI) est mieux décrite par l'isotherme de Langmuir, adsorption réalisé en monocouche.
- L'adsorption de La(III) est mieux décrite par l'isotherme de Freundlich, adsorption réalisé en multicouche.

I.6. Effet de l'addition des sels

Les effluents hydro-métallurgiques et nucléaires contiennent souvent une quantité considérable d'ions, en particulier le sodium, le potassium, le nitrate, le sulfate et d'autres qui affectent l'affinité entre le sorbant et le sorbé. La comparaison de l'effet de l'ajout des sels de sodium et/ou de potassium (chlorure, nitrate, cyanure, thiocyanate, sulfate et dithionite), dans la phase aqueuse, sur l'efficacité de la sorption des ions La(III), Pr(III) et U(VI) est représentée dans la figure 50 suivante.

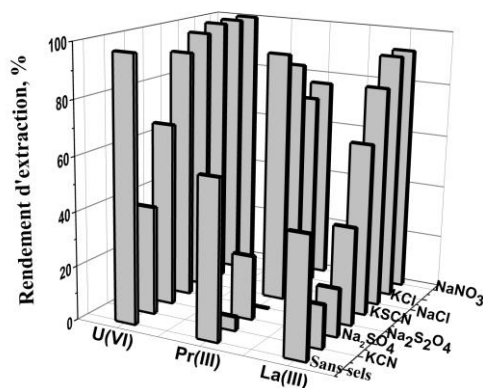


Figure 50 : Effet d'addition de sels de sodium et de potassium sur la sorption de La(III), Pr(III) et U(VI) par PEIP-Na, $[Sel] = 1,0 \text{ mol/L}$, $m = 0,0500 \text{ g}$, $V = 5,0 \text{ mL}$, $[Ln]_i = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\theta = 310 \text{ rpm}$, $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cette figure montre que :

- L'efficacité de sorption de La(III), Pr(III) et U(VI) augmente avec l'addition de KCl, NaNO₃, NaCl et KSCN dans la phase aqueuse.
- L'efficacité de sorption de La(III), Pr(III) et U(VI) diminue avec l'ajout de Na₂SO₄, KCN et Na₂S₂O₄ dans la phase aqueuse.

L'ordre de l'effet de l'amélioration de la sorption est donné comme suit :

- KCl < NaNO₃ < NaCl < KSCN pour le Pr(III),
- KSCN < NaCl < KCl < NaNO₃ pour le La(III),
- KSCN < NaCl = KCl = NaNO₃ pour le U(VI).

L'ordre de l'effet négatif sur la sorption est donné comme suit :

- Na₂SO₄ < KCN < Na₂S₂O₄ pour le Pr(III),
- Na₂S₂O₄ < Na₂SO₄ < KCN pour le La(III),
- Na₂S₂O₄ < Na₂SO₄ < KCN pour le U(VI).

Il est important de noter que :

- ✓ L'addition de Na₂S₂O₄, en phase aqueuse, empêche la sorption de Pr(III) (rendement de sorption = 0%),

- ✓ L'addition de NaCl, KCl et NaNO₃, en phase aqueuse, rend la sorption de U(VI) quantitative (rendement d'extraction = 100%).

I.7. Effet de la concentration des sels ajoutés

D'après la figure précédente (fig. 50), on remarque que le NaNO₃ a le plus d'effet positif sur le processus de sorption de La(III) et de U(VI), tandis que KSCN fait de même sur la sorption de Pr(III). Par conséquent, une comparaison dans l'évolution des rendements d'extraction des ions La (III), U (VI) et Pr (III), avec l'ajout du sel le plus adéquat à la sorption et en variant sa concentration, est menée. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 51 suivante :

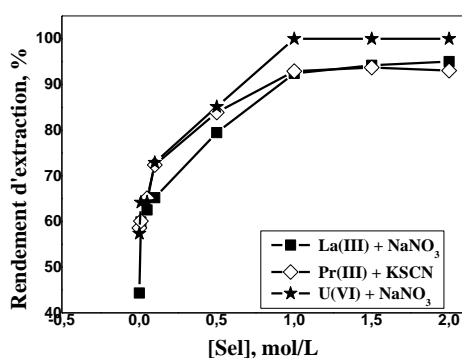


Figure 51 : Effet de la concentration des sels de NaNO₃ et de KSCN sur la sorption de La(III), Pr(III) et U(VI), $m = 0,0500$ g ; $V = 5,0$ mL, $[Ln]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

La figure 51 montre que :

- ✓ L'augmentation de la concentration du sel de 0 à 1,0 mol/L a un effet positif sur la sorption des ions La(III), U(VI) et Pr(III),
- ✓ À des concentrations en sel allant de 1,0 à 2,0 mol/L, le rendement d'extraction ne change pas de manière significative pour les trois ions.

I.8. Etudes de la désorption

I.8.1. Effet de la nature de l'éluant

La comparaison entre les désorptions des ions U(VI), La(III) et Pr(III) a été réalisée en mélangeant 1,0000 g de résine, saturée séparément avec le U(VI), le La(III) ou le Pr(III), avec 5,0 mL de solutions acides (HCl, HNO₃ et H₂SO₄) à une concentration connue, et agité à 310 tpm pendant 4 heures. L'étude a donné les résultats résumés dans la figure 52 qui donne l'évolution du rendement d'éluion des ions Pr(III), U(VI) et La(III) en fonction de l'acide utilisé :

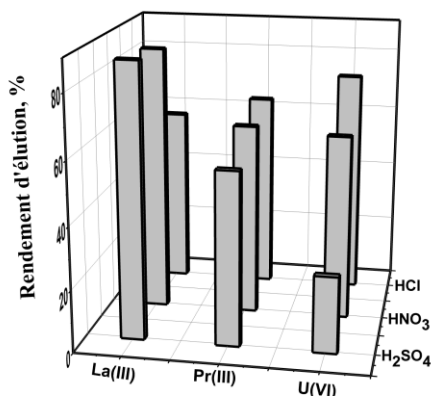


Figure 52 : Effet de la nature de l'éluant sur l'élution de La(III), Pr(III) et U(VI), $m = 0,0500$ g, $v = 5,0$ ml, $[Acide] = 1,0$ mol/L, $t = 4$ heures, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

À partir de cette figure, on peut remarquer que :

- Le pourcentage d'élution de La(III) en utilisant l'acide sulfurique, à 1,0 mol/L, était très bon (87,5%),
- Le pourcentage d'élution de Pr(III) en utilisant soit l'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique, à 1,0 mol/L, était moyen et ne dépassait pas 65% avec le HCl,
- Une solution HCl à 1 M était le meilleur éluant de U(VI) à partir de la résine PEIP-Na (73,1%),

L'ordre de l'amélioration des pourcentages d'élution de La(III), Pr(III) et U(VI) est comme suit :

- ❖ Pour le La(III) : Acide chlorhydrique (57,8%) < acide nitrique (85,6%) < acide sulfurique < (87,5%),
- ❖ Pour le Pr(III) : acide sulfurique (55,6%) < acide nitrique (61,9%) < acide chlorhydrique (64,2%),
- ❖ Pour le U(VI) : acide sulfurique (24,5%) < acide nitrique (59,9%) < acide chlorhydrique (73,1%).

I.8.2. Effet de la concentration de l'éluant sur l'élution

L'étude précédente a montré que l'acide H₂SO₄ est le meilleur éluant pour le La(III), alors que pour l'élution de Pr(III) et le U(VI), c'est le HCl qui donne les meilleurs résultats. L'étude de l'effet de la variation des concentrations d'éluants a donné les résultats représentés dans la figure 53 suivante.

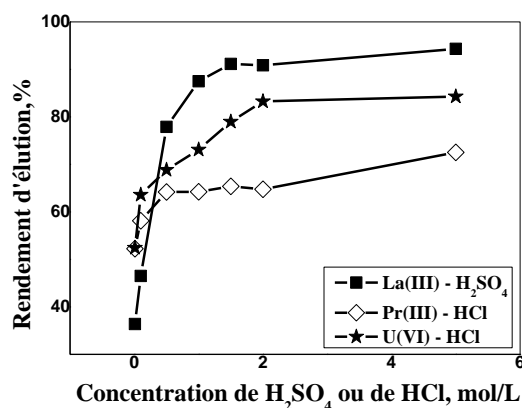


Figure 53 : Effet de la concentration de l'éluant sur l'éluion de La(III), Pr(III) et U(VI), $m = 0,0500$ g, $v = 5,0$ ml, $t = 4$ heures, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

L'analyse des résultats obtenus, montre que

- ❖ L'éluion des ions La(III) peut être réalisée par une solution H₂SO₄ 2M avec un rendement d'éluion maximale égale à 94%,
- ❖ L'éluion des ions U(VI) peut être réalisée par une solution HCl 2M avec un rendement d'éluion maximale égale à 84%,
- ❖ L'éluion des ions Pr(III) ne peut être réalisée avec le HCl qu'à des concentrations plus élevées (5 M) avec un rendement d'éluion maximale égale à 72%.

II. Conclusion

De cette étude, on peut déduire les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la vitesse d'agitation fait augmenter le rendement d'extraction des trois cations (La(III), Pr(III) et U(VI)) de la même manière presque (les pentes des trois droites sont presque similaires),
- Le processus de sorption de La(III) est plus rapide que celui de Pr(III) qui est, à son tour, plus rapide que celui de U(VI),
- L'effet de la variation du pH de la phase aqueuse montre que le La(III) est mieux extrait (1 mg/g) à pH proche de 4,2. le Pr(III) est mieux extrait (6 mg/g) à pH allant de 2,9 à 5,7. le U(VI) est mieux extrait (19 mg/g) pour un pH qui varie entre 2,3 et 5,7.
- Le chauffage fait augmenter le rendement d'extraction des trois cations (La(III), Pr(III) et U(VI)) de la même manière presque (les pentes des trois droites sont presque similaires),
- Les capacités de sorption sont atteintes à des concentrations différentes. La résine est saturée en 1^{er} lieu par le Pr(III) puis par le La(III) et en dernier par le U(VI). Les ions U(VI) sont les plus sorbés indiquant la grande affinité que présente cette résine envers ce métal.

- L'efficacité de sorption de La(III), Pr(III) et U(VI) augmente avec l'addition de KCl, NaNO₃, NaCl et KSCN dans la phase aqueuse, alors qu'elle diminue avec l'ajout de Na₂SO₄, KCN et Na₂S₂O₄. L'ordre de l'effet de l'amélioration de la sorption est donné comme suit : KCl < NaNO₃ < NaCl < KSCN pour le Pr(III), KSCN < NaCl < KCl < NaNO₃ pour le La(III) et KSCN < NaCl = KCl = NaNO₃ pour le U(VI). L'ordre de l'effet négatif sur la sorption est donné comme suit : Na₂SO₄ < KCN < Na₂S₂O₄ pour le Pr(III), Na₂S₂O₄ < Na₂SO₄ < KCN pour le La(III) et Na₂S₂O₄ < Na₂SO₄ < KCN pour le U(VI). L'addition de Na₂S₂O₄, en phase aqueuse, empêche la sorption de Pr(III) (rendement de sorption = 0%) alors que l'addition de NaCl, KCl et NaNO₃ rend la sorption de U(VI) quantitative (rendement d'extraction = 100%).
- Le meilleur éluant pour le La(III) c'est l'acide sulfurique, alors que pour le Pr(III) et le U(VI) c'est le HCl qui donne la meilleure élution.

Chapitre 6

Etude de la sorption de Cd(II) par la PEIP-Na

Etude de la sorption de Cd(II) par la PEIP-Na
Chapitre 6

ETUDE DE LA SORPTION DE Cd(II) PAR LA PEIP-Na

I. Introduction

Dans cette partie, la résine PEIP-Na est utilisée, dans une extraction phase solide, du cation Cd(II) à partir d'une solution synthétique de nitrate de cadmium. Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique est menée.

II. Procédure d'analyse

Pour doser le Cd(II), plusieurs solutions de ce métal, à différentes concentrations, sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de Cd(II). Pour chaque solution, on mesure l'absorbance en UV-Visible du complexe formé entre le Cd(II) et le chélatant PAR. Le PAR réagit rapidement avec le Cd(II) pour donner un complexe stable en solution aqueuse de pH \approx 5,5. La longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale est $\lambda = 525$ nm. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ 2 mL de solution de PAR (pH = 5,5),
- ✓ 100 μ L de la solution Cd(II) à des concentrations différentes,
- ✓ La mesure de l'absorbance est faite à $\lambda_{\text{max}} = 525$ nm.

La courbe d'étalonnage de Cd(II) est présentée dans la figure 54 suivante :

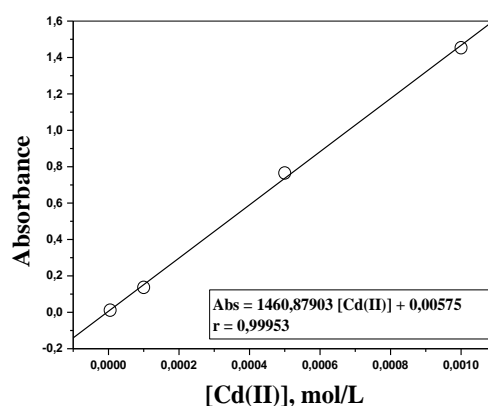


Figure 54 : Absorbance du complexe Cd(II)-PAR à différentes des concentrations, T = 22 \pm 1 $^{\circ}$ C.

III. Sorption du cadmium(II)

III.1. Effet de la vitesse d'agitation

La variation de la vitesse d'agitation (θ) a montré un effet très important sur la sorption de Cd(II), l'élimination des ions Cd(II) ne dépassait pas 47% sans agitation mais à une vitesse de 310 tpm, le rendement de la sorption est devenu 64,94% (fig. 55).

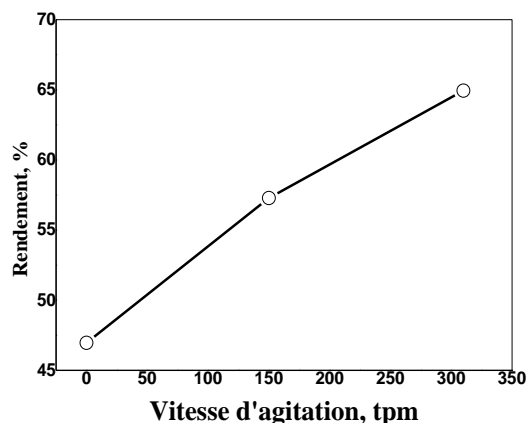


Figure 55 : Evolution du rendement d'extraction de Cd(II) par la PEIP-Na en fonction de la vitesse d'agitation, $[Cd(II)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ ml, $m = 0,0500$ g, $t = 4$ heures et $T = 22 \pm 1^\circ C$.

III.2. Effet du temps d'agitation

Il est nécessaire de chercher le temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint pour la suite de notre étude, et dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme de sorption ainsi que sa nature. Le temps joue le rôle de facteur limitant entre les deux phases car la sorption est un procédé de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide. La figure 56, suivante, donne l'évolution de la capacité de sorption (q_t) en fonction du temps d'agitation. La capacité de rétention de Cd(II) sur le PEIP-Na augmente avec l'augmentation du temps d'agitation. L'équilibre est atteint après environ 240 minutes. La capacité de sorption en ions Cd(II) sur le PEIP-Na est de $q_e = 6,68$ mg/g.

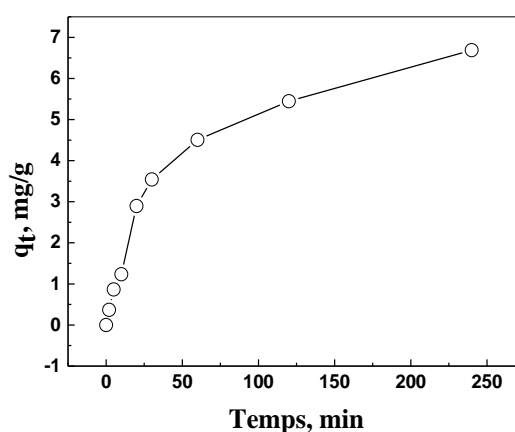


Figure 56 : Evolution de la sorption de Cd(II) par la PEIP-Na en fonction du temps d'agitation, $[Cd(II)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1^\circ C$.

Pour déterminer le mécanisme de sorption et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention, on applique les modèles cinétiques de sorption. Deux modèles

cinétiques sont utilisés au cours de cette étude : le modèle du pseudo-premier ordre (Eq. 9) et le modèle du pseudo-second ordre (Eq. 11). À partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations 9 et 11, les paramètres cinétiques sont déterminés et donnés dans le tableau 25 suivant.

Tableau 25 : Paramètres des deux modèles cinétiques pour la sorption de Cd(II) par le PEIP-Na

Métal /Modèle	Lagergren(pseudo-premier ordre)	pseudo-second ordre
Cd(II)	$K_1 = 0,028$	$K_2 = 0,007$
	$r = - 0,999$	$r = 0,970$
	$q_e = 6,692$	$q_e = 6,369$

D'après les résultats du tableau 25, on peut conclure que la sorption de Cd(II) sur le PEIP-Na suit le modèle du premier ordre.

III.2.1. Application du modèle de Boyd

Le modèle de Boyd et coll, représente un modèle de diffusion intra-particulaire, il est donné par l'équation 30 suivante :

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} \quad (30)$$

Où k_{ID} est la constante de diffusion intra-particules.

La propriété importante de cette équation est que :

- ❖ Si la courbe linéaire de q_t en fonction de $t^{1/2}$ passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est une étape limitante de la vitesse,
- ❖ Si la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape limitante (la courbe ne passe pas par l'origine), l'équation 30 est modifiée en équation 31 suivante :

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} + S \quad (31)$$

Où S représente une constante qui explique l'effet de couche limite.

La courbe de la relation de Boyd pour la sorption de Cd(II) par le PEIP-Na est représentée dans la figure 57. D'après cette figure, on remarque que la diffusion intra-particulaire se produit en 2 étapes. Le premier palier (1^{ère} étape) est attribué à une diffusion des ions Cd(II) au sein des macro-pores de PEIP-Na, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion des ions Cd(II) dans les micropores de PEIP-Na. Cependant, la courbe de la relation de Boyd ne passe pas par l'origine, donc on peut dire que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Cd(II) par la PEIP-Na. Les constantes de diffusion intra-particulaire et les coefficients de régression pour les deux étapes (k_{ID} et r) sont donnés dans le tableau 26 suivant :

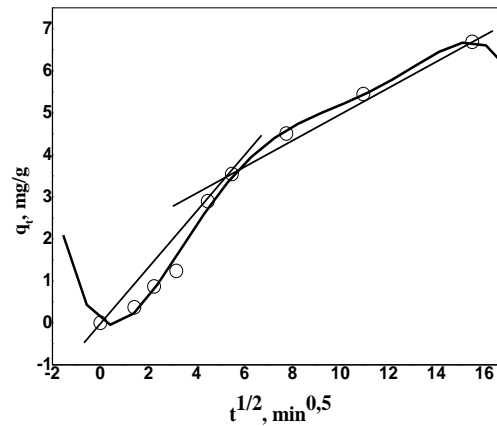


Figure 57 : Application du modèle de Boyd à la sorption des ions Cd(II) par la PEIP-Na.

Tableau 26 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour la sorption de Cd(II)

	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape
PEIP-Na	$k_{ID} = 0,686 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$	$k_{ID} = 0,308 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$
	$r = 0,968$	$r = 0,996$

III.3. Etude de la diffusion des ions Cd(II)

La diffusion des ions métalliques de la phase aqueuse (solution) vers la phase solide (résine) peut se faire en trois étapes :

- Diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de la résine (diffusion à travers le film liquide), si les données cinétiques expérimentales sont adéquates avec l'équation 32 :

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (32)$$

Avec F : le nombre unidimensionnel, calculé par la relation 33 :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (33)$$

- Diffusion des ions de la surface des grains de la résine vers ces pores (diffusion intra-particulaire), si les données cinétiques expérimentales sont adéquates avec l'équation 34 :

$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (34)$$

- Diffusion des ions métalliques sur les sites actifs de la résine par réaction chimique, si la réaction chimique contrôle le processus de sorption, l'équation 35 est envisagée :

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (35)$$

Avec t : le temps et K : la constant de vitesse.

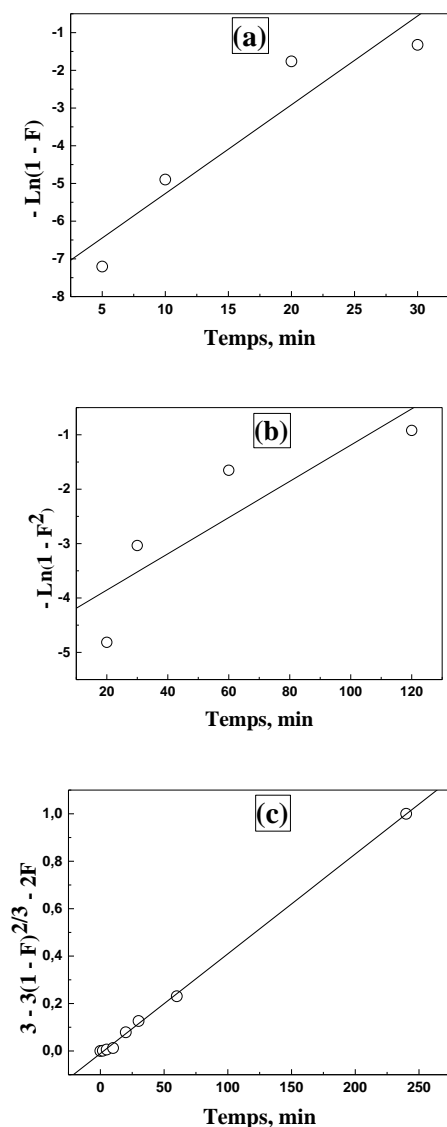


Figure 58 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle de l'adsorption du ions Cd(II) sur la PEIP-Na, $[\text{Cd(II)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C. (a) diffusion à travers le film liquide, (b) diffusion intra-particulaire, (c) réaction chimique

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de la sorption des ions Cd(II) sur la PEIP-Na sont résumés dans le tableau 27 suivant.

Tableau 27 : Paramètres cinétiques de la diffusion de Cd(II) dans le PEIP-Na.

$[\text{Cd(II)}]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	diffusion à travers le Film	diffusion intra- particulaire	réaction chimique
PEIP-Na	$K = 0,235 \text{ min}^{-1}$	$K = 0,033 \text{ min}^{-1}$	$K = 0,004 \text{ min}^{-1}$
	$r = 0,941$	$r = 0,875$	$r = 0,999$

D'après le tracé linéaire des trois modèles de diffusion (fig. 58), et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 27, on constate que le troisième modèle de diffusion

(réaction chimique) s'applique convenablement pour la sorption du Cd(II) ($r=0,999$) sur notre résine.

III.4. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'étude de l'effet du pH initial sur la rétention de Cd(II) est réalisée en variant sa valeur entre 1,4 et 8,5. La figure 59 montre l'évolution de la capacité de sorption de Cd(II) en fonction du pH. Les résultats expérimentaux montrent que la sorption de Cd(II) sur le PEIP-Na augmente avec l'augmentation du pH, et atteint une valeur maximale à un pH= 3,5. La faible capacité de sorption à faible pH est due à la compétition entre l'excès d'ions H_3O^+ et les ions de Cd(II) chargés positivement présents en solution.

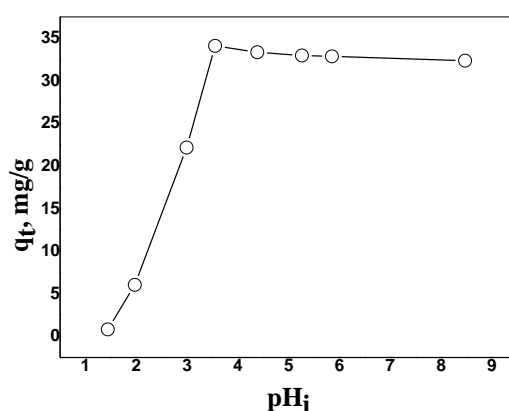


Figure 59 : Extraction de Cd(II) par le PEIP-Na en fonction du pH_i, $[Cd(II)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

III.5. Effet de la température sur la sorption

Une étude sur l'influence de la température sur le processus de sorption est réalisée afin de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) de l'extraction de Cd(II) par la résine PEIP-Na. Cette étude est réalisée en effectuant des extractions aux températures 27, 35, et 45 °C. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 60 :

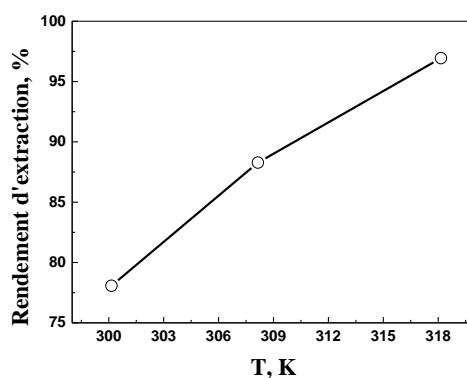


Figure 60 : Rendement d'extraction de Cd(II) par la PEIP-Na en fonction de la température, $[Cd(II)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5,0$ mL et $\theta = 310$ tpm.

La figure 60 montre que l'augmentation de la température favorise l'extraction de Cd(II) par le PEIP-Na dans nos conditions opératoires. D'après la figure 60, on note que le rendement d'extraction passe de 78,1% à 96,9% lorsque la température augmente de 27 à 45 °C. Cette augmentation peut être assignée au gonflement de la résine sous l'action de la chaleur, ce gonflement produit l'augmentation de la surface spécifique et la porosité de la résine PEIP-Na. On peut aussi justifier cette augmentation dans l'efficacité de l'extraction par l'augmentation de la vitesse de diffusion des ions Cd(II) à partir de la phase aqueuse vers les sites actifs de la résine sous l'effet de l'augmentation de la température.

III.5.1. Paramètres thermodynamiques

L'application des relations thermodynamique données par les équations 24, 25 et 26, permis de calculer les grandeurs ΔH° , ΔS° et ΔG° . Les résultats obtenus, de l'étude de l'influence de la température sur le processus de sorption, sont présentés dans la figure 61 sous forme de Ln D en fonction de 1/T. Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de l'équation linéaire de la courbe Ln D en fonction de 1/T (fig. 62), et sont données dans le tableau 28.

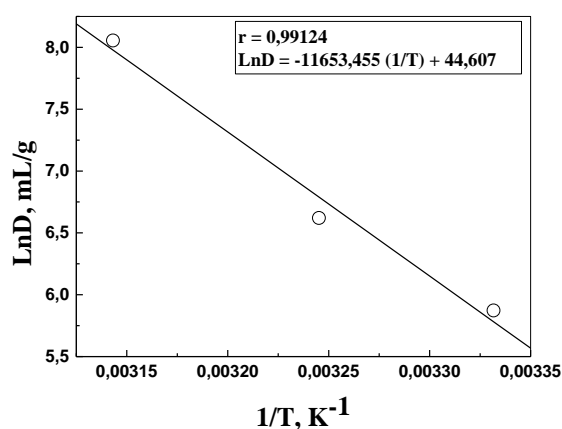


Figure 61 : Evolution de Ln D de l'extraction de Cd(II) par le PEIP-Na en fonction de 1/T, $[Cd(II)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL et $\theta = 310$ tpm.

Tableau 28 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de Cd(II) par le PEIP-Na

Ion	ΔH° , kJ/mol)	ΔS° , J/mol.K)	T, K		
			300,15	308,15	318,15
			ΔG° , kJ/mol		
Cd(II)	+96,887	+370,863	- 14,427	- 17,394	- 21,103

La valeur positive de ΔH° montre le caractère endothermique de la sorption. Les valeurs de ΔG° de la sorption de Cd(II) par le PEIP-Na diminuent de -14,427 à -21,103 kJ/mol quand la température augmente de 27 à 45 °C (tableau 28). Ceci confirme que la sorption de Cd(II) est

favorisée à des températures plus élevées. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'extraction est spontané.

III.6. Effet de la concentration initiale en métal

L'influence de la concentration initiale de Cd(II) a été étudiée en variant les concentrations initiales de Cd(II), en phase aqueuse, de $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L à 10^{-2} mol/L. La figure 62 montre la variation de la capacité de sorption des ions de Cd(II) en fonction de la concentration initiale sur le PEIP-Na. La quantité retenue de Cd(II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et atteint une valeur de 47,75 mg/g à une concentration égale à 10^{-2} mol/L. Cette capacité de rétention est très élevée en comparaison avec d'autres matériaux cités dans la littérature, tels que l'imine diacétique ($q_{\max} = 31,4$ mg/g) [25], le 2-amino-thiophenole imprégné sur amberlite XAD-2 ($q_{\max} = 21,4$ mg/g) [26], le 2-amino-phénol imprégné sur amberlite XAD-2 ($q_{\max} = 3,42$ mg/g) [27], l'acide chromotropique imprégné sur amberlite XAD-2 2 ($q_{\max} = 9,34$ mg/g) [28], l'acide polyéthylèneimine phosphonique ($q_{\max} = 42,3$ mg/g) [29].

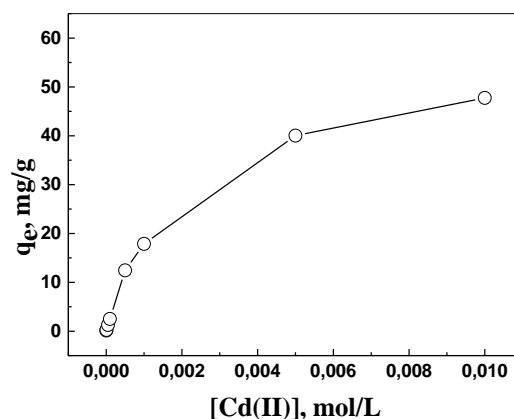


Figure 62 : Variation de la capacité de sorption de Cd(II) par la PEIP-Na en fonction de la concentration initiale de Cd(II), $V = 5$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

Dans ce travail, deux isothermes d'adsorption sont appliquées, l'isotherme de Langmuir (Eq. 13) et l'isotherme de Freundlich (Eq. 14).

La capacité d'adsorption maximale (q_m) de Cd(II) et la constante de Langmuir (K_L) sont déterminées à partir la courbe C_e/q_e en fonction de C_e . Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 29. On remarque que la capacité de sorption maximale trouvée théoriquement $q_m = 47,62$ mg/g est presque égal à celle trouvée expérimentalement $q_e = 47,75$ mg/g. En plus le coefficient de corrélation est très proche de l'unité (voir tableau 29). Donc, on peut conclure que l'adsorption des ions Cd(II) sur la PEIP-Na se fait suivant le modèle de Langmuir. La

relation de Freundlich s'applique nettement moins bien à nos données. La valeur du coefficient de corrélation est faible ($r = 0,964$).

Tableau 29 : Paramètres des deux modèles isothermes pour la sorption de Cd(II) par le PEIP-Na

Métal /Modèle	Langmuir	Freundlich
Cd(II)	$K_L = 0,0265$	$K_F = 2,596$
	$q_m = 47,62 \text{ mg/g}$ $q_{thé} = 47,75 \text{ mg/g}$	$1/n = 0,431$
	$r = 0,996$	$r = 0,964$

III.7. Effet de l'addition de sels

L'effet de la force ionique de la phase aqueuse sur la sorption de Cd(II) est étudié en utilisant séparément six sels différents de sodium et/ou de potassium à une concentration égale à 1,0 mol/L (KCN, NaNO₃, NaCl, KCl, KSCN et Na₂S₂O₄). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 63. Cette figure montre l'efficacité de sorption de Cd(II) avec divers sels dans la phase aqueuse. D'après cette figure, l'efficacité de sorption de Cd(II) augmente avec l'addition de ces sels différents dans la solution aqueuse.

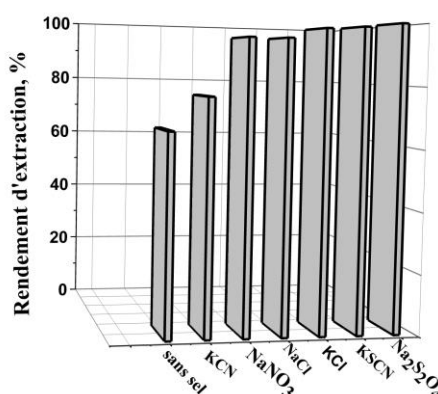


Figure 63 : Effet de l'addition de sels de sodium et/ou de potassium sur la sorption de Cd(II) par le PEIP-Na, [Sel] = 1,0 mol/L, $m = 0,0500 \text{ g}$, $V = 5,0 \text{ mL}$, $Cd(II)_i = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\theta = 310 \text{ tpm}$, $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'ordre de l'effet d'augmentation est donné comme suit :



III.7.1. Effet de la concentration de sel

L'effet de la concentration d'un sel ajouté est étudié en utilisant le sel Na₂S₂O₄ car c'est le sel qui donne le meilleur effet positif sur la sorption de Cd(II) par notre résine PEIP-Na. La concentration de ce sel est variée de 0 à 2 mol/L.

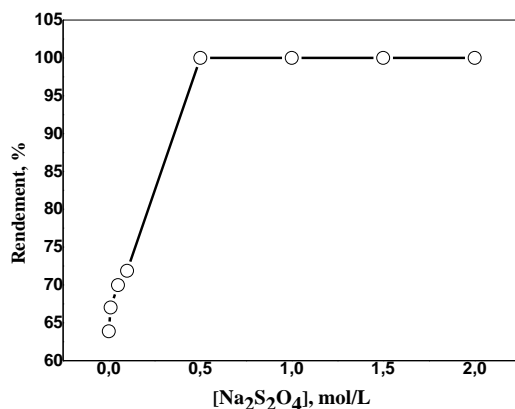


Figure 64 : Effet de la variation de la concentration de Na₂S₂O₄ sur la sorption de Cd(II) sur une résine PEIP-Na, $m = 0,0500$ g; $V = 5,0$ mL, $[Cd(II)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

Les résultats présentés dans la figure 64 montrent que le rendement d'extraction de Cd(II) augmente avec l'augmentation de la concentration de sel de Na₂S₂O₄.

IV. ETUDE DE DESORPTION

IV.1. Effet de la nature de l'éluant

L'éluion des ions de Cd(II) adsorbés par la PEIP-Na est réalisée par les agents éluants suivants : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique à une concentration de 1,0 mol/L. La figure 65 montre que le rendement d'éluion maximal de 67% avec les trois acides.

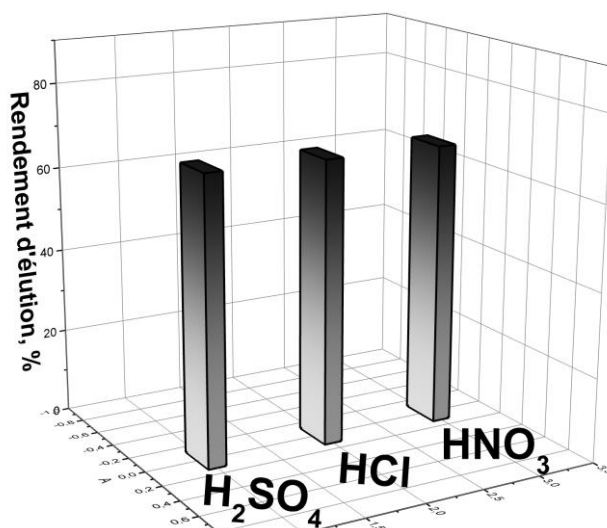


Figure 65 : Effet de la nature de l'éluant sur l'éluion de Cd(II), $m = 0,0500$ g, $v = 5,0$ ml, $[Acide] = 1,0$ mol/L, $t = 4$ heures, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, les capacités de sorption de Cd(II) sur le PEIP-Na sont étudiées par des essais dans différentes conditions expérimentales telles que temps d'agitation, pH initiale de la phase aqueuse, teneur initiale en Cd(II), température et présence d'un autre sel en solution aqueuse. Sur la base des résultats, les conclusions suivantes sont énoncées :

- ❖ La sorption de l'ion Cd(II) augmente avec l'augmentation de la vitesse et le temps d'agitation,
- ❖ La capacité maximale de sorption est de 47,75 mg/g sous nos conditions expérimentales,
- ❖ Le processus de sorption est décrit par l'isotherme de Langmuir et suit une cinétique du premier ordre,
- ❖ La diffusion de Cd(II) se fait par réaction chimique,
- ❖ La sorption de Cd(II) sur la résine est fortement dépendante du pH_i ,
- ❖ La sorption de Cd(II) est faible en milieu plus acide,
- ❖ Les paramètres thermodynamiques calculés ont montré la faisabilité, la nature endothermique et la spontanéité de la sorption des ions Cd(II),
- ❖ L'addition des sels KCN, NaNO₃, NaCl, KCl, KSCN et Na₂S₂O₄, dans la phase aqueuse, favorise la sorption de Cd(II).

Chapitre 7

Sorption de Cd(II) et de La(III) à partir du mélange Cd(II)-La(III)

Sorption de Cd(II) et de La(III) à partir du mélange Cd(II)-La(III)
Chapitre 7

ETUDE DE LA SORPTION DE Cd(II) ET La(III) A PARTIR DU MELANGE Cd(II)-La(III) PAR LA RESINE PEIP-Na

I. Introduction

Dans ce chapitre, la résine PEIP-Na est utilisée, dans une tentative de séparation en phase solide, de deux cations le Cd(II) et le La(III) à partir d'une solution synthétique de nitrate de cadmium et de nitrate de lanthane. Afin d'optimiser les conditions de séparation, une étude paramétrique est menée.

II. Extraction et procédure d'analyse

Pour doser les deux cations, Cd(II) et La(III), séparément dans le mélange Cd(II)-La(III), plusieurs solutions de ce mélange à différentes concentrations sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère du mélange Cd(II)-La(III). Après l'ajout des deux agents complexants, le PAR et d'ArzénazoIII, on mesure l'absorbance, en UV-Visible, des deux complexes formés entre le PAR et le Cd(II) et l'ArzénazoIII et le La(III) à $\lambda_{\max} = 525$ nm et à $\lambda_{\max} = 660$ nm respectivement.

III. Sorption du mélange cadmium(II)-lanthane(III)

III.1. Effet de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation sur la sorption de Cd(II)-La(III) à partir de leur mélange a été étudiée en variant la vitesse d'agitation, sur un banc vibrant, de 0 à 310 tpm, comme le montre la figure 66.

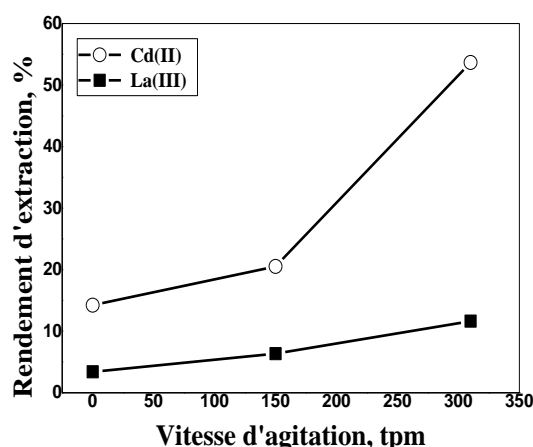


Figure 66 : Evolution du rendement d'extraction de Cd(II)-La(III) par la PEIP-Na en fonction de la vitesse d'agitation, $[Cd(II)]_i = [La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m = 0,0500$ g, $t = 4$ heures et $T = 22 \pm 1^\circ C$.

D'après la figure 66, on constate que la vitesse d'agitation a un effet moyen sur la sorption de La(III), le rendement d'extraction passe de 3,4 à 11,6% quand la vitesse d'agitation passe de 0 à 310 tpm. Par contre son effet est plus important sur la sorption de Cd(II), le rendement de sorption augmente de 14,2 à 53,7% lorsque la vitesse d'agitation augmente de 0 à 310 tpm.

III.2. Effet du temps de contact

L'effet du temps d'agitation est étudié sur un mélange équimolaire de Cd(II) et de La(III) ($0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L). La masse de résine est prise égale à 0,0500 g. Le temps d'agitation est varié de 0 à 240 minutes. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 67 suivante :

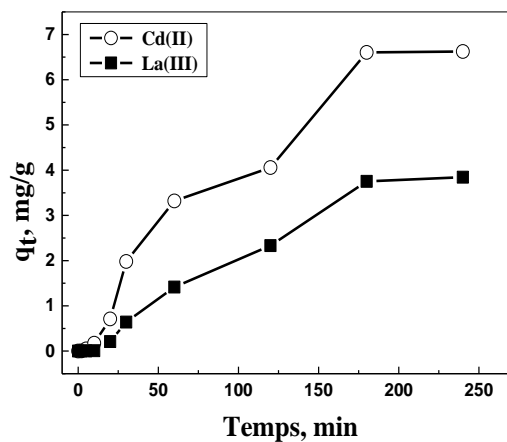


Figure 67 : Sorption de Cd(II) et de La(III), à partir de leur mélange, par la PEIP-Na en fonction du temps d'agitation, $[Cd(II)] = [La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

Les résultats montrent que

- Le temps d'équilibre, pour les deux cations est le même (environ 180 min),
- Les capacités de sorption à l'équilibre en ions Cd(II) et La(III) par la résine PEIP-Na sont respectivement égales à $q_e = 6,62$ et $3,84$ mg/g,

On comparant ces deux données avec ceux obtenues à partir de solutions mono-élément on remarque :

- Le temps d'équilibre change de 240 min pour le Cd(II) seul à 180 min lorsque le Cd(II) et en mélange,
- Le temps d'équilibre change de 30 min pour le La(III) seul à 180 min lorsque le La(III) et en mélange,
- La capacité de sorption de Cd(II) est presque constante (de $6,68$ mg/g pour le Cd(II) seul elle passe à $6,62$ mg/g dans le mélange),

- La capacité de sorption de La(III) est très affectée, elle passe de 1,0 mg/g pour le La(III) à 3,84 mg/g dans le mélange.

Ainsi que la résine est plus sélective pour le Cd(II) que pour le La(III).

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de sorption des ions Cd(II) et La(III) à partir du mélange Cd(II)-La(III) par la résine PEIP-Na, nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (Eq. 4) et du pseudo-second ordre (Eq. 5). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Paramètres des deux modèles cinétiques pour la sorption du mélange Cd(II)-La(III) par la PEIP-Na.

Métal /Modèle	Lagergren (pseudo-premier ordre)	pseudo-second ordre
Cd(II)	$K_1 = 0,0087$	$K_2 = 0,0088$
	$r = 0,969$	$r = 0,938$
La(III)	$K_1 = 0,0081$	$K_2 = 0,0051$
	$r = 0,995$	$r = 0,812$

D'après les résultats du tableau 30, on remarque clairement que les coefficients de corrélation (r) du modèle cinétique pseudo-second ordre sont très faibles pour les deux métaux (Cd(II) et La(III)). Ce résultat montre que le modèle du pseudo second ordre n'est pas applicable pour la sorption de ces cations à partir de leur mélange équimolaire. Par contre pour le modèle pseudo-premier ordre (Lagergren) les coefficients de corrélation (r) sont acceptables (0,969 pour le Cd(II) et 0,995 pour le La(III)). Les valeurs théoriques de la capacité de sorption à l'équilibre (q_e) sont égales respectivement à $q_{e,calc} = 6,62$ et $4,03$ mg/g pour le Cd(II) et le La(III). Ces valeurs sont très proches de ceux trouvées expérimentalement (6,62 mg/g pour le Cd(II) et 3,84 mg/g pour le La(III)). Donc, on peut admettre que la cinétique de sorption des ions Cd(II) et La(III) du mélange est représentée par une cinétique du pseudo-premier ordre (Lagergren).

III.3. Etude de la diffusion des ions du mélange Cd(II)-La(III)

La diffusion des ions Cd(II) et La(III) du le mélange (la phase liquide) vers la résine PEIP-Na (phase solide) inclus plusieurs étapes : diffusion à travers le film liquide (Eq. 16), diffusion intra-particule (Eq.18) et diffusion par réactions chimiques (Eq. 19). Les modèles cinétiques pour ces trois étapes de processus de sorption sont examinés est donnés dans la figure 68 suivante :

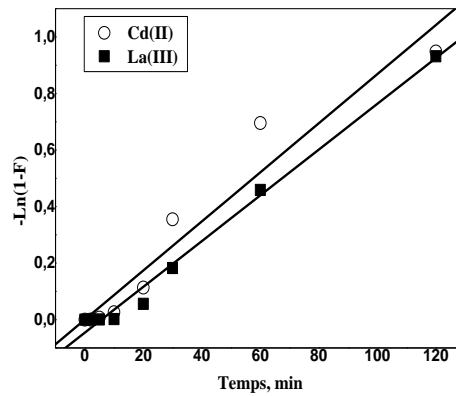


Figure 68-1 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle à travers le film liquide de l'adsorption de Cd(II) et de La(III), à partir de leur mélange équimolaire, sur la résine PEIP-Na, $[Cd(II)]_i = [La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

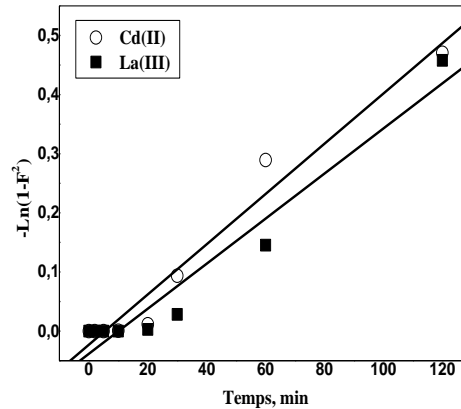


Figure 68-2 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle intra-particulaire de l'adsorption de Cd(II) et de La(III), à partir de leur mélange équimolaire, sur la résine PEIP-Na, $[Cd(II)]_i = [La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

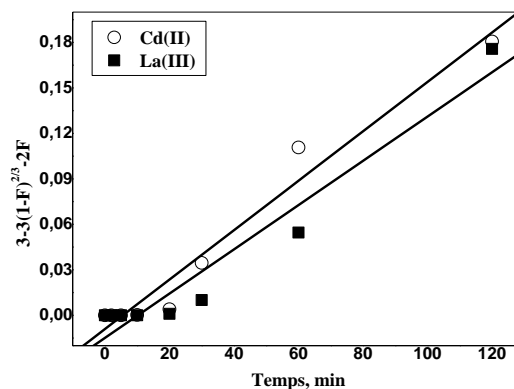


Figure 68-3 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle par réaction chimique de l'adsorption de Cd(II) et de La(III), à partir de leur mélange équimolaire, sur la résine PEIP-Na, $[Cd(II)]_i = [La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de l'adsorption de Cd(II) et de La(III) sur PEIP-Na, à partir de leur mélange équimolaire, sont résumés dans le tableau 31 suivant :

Tableau 31 : Paramètres cinétiques de la diffusion de Cd(II) et de La(III) dans le PEIP-Na.

Modèle	diffusion à travers le Film	Diffusion intra-particulaire	réaction chimique
[Cd(II)] _i = 0,5.10 ⁻³ mol/L	K = 0,0087 min ⁻¹	K = 0,0042 min ⁻¹	K=0,0016 min ⁻¹
	r = 0,969	r = 0,983	r = 0,983
[La(III)] _i = 0,5.10 ⁻³ mol/L	K = 0,0081 min ⁻¹	K = 0,0038 min ⁻¹	K=0,0015 min ⁻¹
	r = 0,995	r = 0,972	r = 0,971

Pour le Cd(II), la valeur la plus élevée des facteurs de corrélations obtenus est $r = 0,983$ pour les deux modèles diffusion intra-particulaire et diffusion par réaction chimique. Pour le La(III), la valeur la plus élevée du coefficient de corrélation est obtenu dans le cas de la diffusion à travers le film liquide ($r = 0,995$).

L'étude montre que :

- ✓ Les deux modèles (diffusion intra-particulaire et diffusion par réaction chimique) sont convenables pour décrire le mécanisme de diffusion des cations Cd(II) vers la résine PEIP-Na,
- ✓ La diffusion à travers le film liquide contrôle la sorption du La(III) par la résine PEIP-Na à partir du mélange,
- ✓ Pour la sorption des ions de Cd(II) et de La(III) seuls par la PEIP-Na, le modèle de diffusion par la réaction chimique contrôle le processus de sorption.

III.4. Effet du pH initial

L'effet du pH initial sur l'extraction des ions de Cd(II) et de La(III) à partir de leur mélange est étudié en préparant des solutions du mélange équimolaire de Cd(II) et de La(III) à des pH qui varient entre 1,4 et 8,3. La quantité de la résine, la concentration initiale et le temps de contact sont maintenus constants.

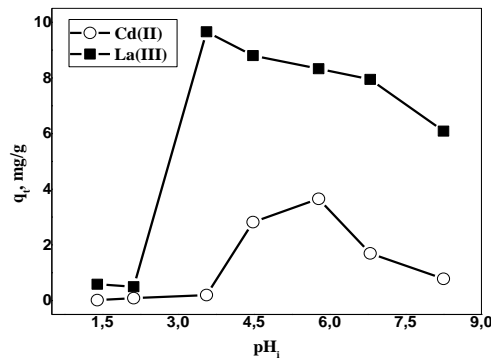


Figure 69 : Extraction de Cd(II) et de La(III) par le PEIP-Na en fonction du pH initial, $[Cd(II)]_i = [La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

La figure 69 illustre l'évolution de la capacité de sorption de Cd(II) et de La(III) à partir de leur mélange équimolaire en fonction du pH initial de la phase aqueuse. On remarque que l'efficacité de l'extraction augmente rapidement avec l'augmentation du pH initial pour les deux cations avec la remarque qu'avec le La(III) l'augmentation est plus importante. L'extraction atteint son maximum autour de $pH = 5,8$ pour le Cd(II) et $3,6$ pour le La(III). Pour les solutions mono-éléments des ions de Cd(II) et de La(III) les maximums de la sorption étaient à un $pH \approx 4,3$ pour le La(III) et environ $3,5$ pour le Cd(II).

III.5. Effet de la température sur la sorption

Afin d'examiner l'effet de la température, que l'on a fait varier dans le domaine $[22 - 40$ C°], sur la sorption des ions Cd(II) et de La(III) à partir du mélange Cd(II) - La(III) par la résine PEIP-Na, une étude sur une concentration initiale de $[Cd(II)] = [La(III)] = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L a été effectuée, tandis que les autres paramètres sont restés constants. La figure 70 montre l'évolution du rendement d'extraction (%) des ions métalliques sur la résine PEIP-Na, en fonction de la température.

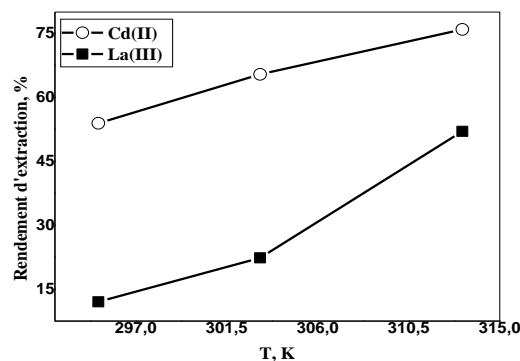


Figure 70 : Rendement du mélange Cd(II)-La(III) par PEIP-Na en fonction de la température, $[Cd(II)] = [La(III)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5,0$ mL et $\theta = 310$ tpm.

D'après la figure 70 on constate que le rendement d'extraction augmente de 53,9 à 75,9% et de 12,0 à 52,0% pour le Cd(II) et le La(III) respectivement, lorsque la température passe de 22 à 40 °C. Le rendement d'extraction des ions Cd(II) et La(III) seuls augmente aussi avec l'augmentation de la température, pour le Cd(II) le rendement passe de 78,1 à 96,9% lorsque la température passe de 27 à 45°, et pour le La(III) le rendement varie de 13,7 à 49,7 lorsqu'on augmente la température de 22 à 35°C.

III.6. Effet de la concentration initiale en métal

Diverses solutions du mélange Cd(II)-La(III), à différentes concentrations, ont été préparées par dilution du mélange équimolaire La(III)-Cd(II) et traitées par la même masse de la résine (0,0500g). Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 71 suivante.

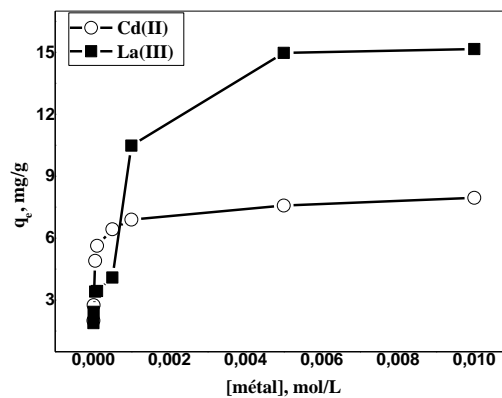


Figure 71 : Evolution de la capacité de sorption du mélange de Cd(II) et de La(III) sur le PEIP-Na en fonction des concentrations initiales de Cd(II) et de La(III) dans le mélange Cd(II)-La(III), $V = 5$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tr/min, $T = 22 \pm 1$ °C.

La figure 71 montre que :

- La quantité des deux cations absorbés par unité de masse de PEIP-Na a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale des deux cations dans le mélange.
- Les capacités de sorption maximales pour les ions métalliques Cd(II) et La(III) sont 7,95 mg/g pour le Cd(II) et 15,16 mg/g pour le La(III) à la concentration $[Cd(II)] = [La(III)]_i = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L.
- À cette concentration, et à partir de solutions mono-élément, les capacités de sorption maximales de Cd(II) et de La(III) étaient égales respectivement à 47,75 et 1,06 mg/g.
- On remarque que la capacité de sorption du Cd(II) diminue, de 47,75 à 15,16 mg/g lorsque ce dernier est mélangé avec le La(III) alors que celle de La(III) augmente de 1,06 à 15,16 mg/g.

III.7. Effet de l'addition des sels

Pour étudier l'effet de la force ionique sur la sorption du mélange de Cd(II) et de La(III) à partir de leur mélange, différents sels sont testés (NaCl, NaNO₃, Na₂S₂O₄, KCl, KCN, KSCN). Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 72 suivante.

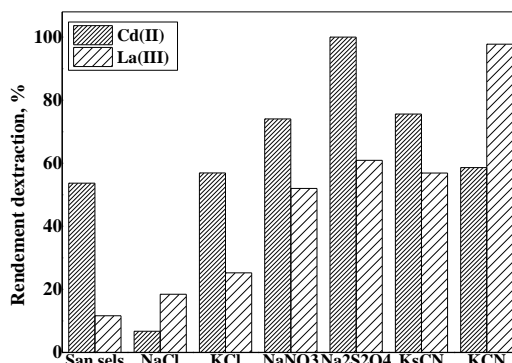


Figure 72 : Effet de l'addition de sels de sodium et de potassium sur la sorption de Cd(II) et de La(III) par le PEIP-Na, [Sel] = 1,0 mol/L, m = 0,0500 g, V = 5,0 mL, [Cd (II)]_i = [La(III)]_i = 0,5.10⁻³ mol/L, θ = 310 tpm, T = 22 ± 1°C.

D'après la figure 72, on constate que :

- Pour la sorption de Cd(II) l'ajout de Na₂S₂O₄ donne le meilleur rendement de sorption,
- Pour la sorption de La(III) l'ajout de KCN donne le meilleur rendement de sorption.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, les capacités de sorption de Cd(II) et de La(III) sur la résine PEIP-Na ont été étudiées par des essais en changeant différentes conditions expérimentales telles que le temps, le pH, la dilution de la solution mère du mélange équimolaire Cd(II)-La(III), la température et la présence d'un autre sel dans la solution aqueuse. Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes sont données.

- ❖ La sorption des ions métalliques étudiés dans les solutions aqueuses soit seule ou bien mélangés augmente avec l'augmentation de la vitesse et le temps d'agitation,
- ❖ La capacité maximale de sorption était de 7,95 mg/g pour le Cd(II) et de 15,16 mg/g pour le La(III) à partir du mélange et de 47,75 mg/g, et 1,06 mg/g pour le Cd(II) et le La(III), respectivement, à partir de solutions mono-élément,
- ❖ La sorption des ions métalliques Cd(II) et La(III) est fortement dépendante du pH. La sorption à partir du mélange Cd(II)-La(III) est faible en milieu plus acide,
- ❖ L'addition des sels, dans la solution aqueuse, influe aussi sur la sorption de Cd(II) et de La(III) à partir de leur mélange.

Chapitre 8

sorption de Cd(II) et de U(VI) à partir du mélange Cd(II)-U(VI)

sorption de Cd(II) et de U(VI) à partir du mélange Cd(II)-U(VI)
Chapitre 8

ETUDE DE LA SORPTION DE Cd(II) ET de U(VI) A PARTIR DU MELANGE Cd(II)-U(VI)

I. Introduction

Dans ce chapitre, la résine PEIP-Na est utilisée, dans une extraction phase solide, des cations Cd(II) et U(VI) à partir d'une solution synthétique et équimolaire de nitrate de cadmium(II) et de nitrate d'uranium(VI). Afin d'optimiser les conditions de sorption, une étude paramétrique est menée.

II. Procédures d'analyse

Pour doser le Cd(II) et le U(VI) dans le mélange Cd(II)-U(VI), plusieurs solutions de ce mélange à différentes dilutions sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère du mélange Cd(II)-U(VI). Pour chaque solution, on mesure l'absorbance aux longueurs d'ondes $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$ et 651 nm par spectrophotométrie UV-Visible. Les agents complexants, le PAR et d'ArzénazoIII sont utilisés respectivement pour dosés le Cd(II) et le U(VI).

III. Sorption de Cd(II) et de U(VI) à partir du mélange Cd(II)-U(VI)

III.1. Effet de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation sur la sorption de ces deux ions à partir de leur mélange, par la résine PEIP-Na, différents vitesses d'agitation sont imposées (0, 150 et 310 tpm).

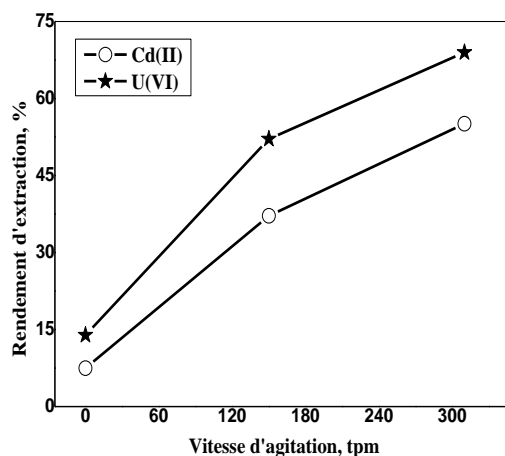


Figure 73 : Rendement d'extraction de Cd(II) et de U(VI) par le PEIP-Na en fonction de la vitesse d'agitation, $[Cd(II)]_i = [U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V = 5,0 \text{ ml}$, $m = 0,0500 \text{ g}$, $t = 4$ heures et $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Les résultats de la figure 73 montrent que la vitesse d'agitation a un effet très important dans la sorption de ces deux cations. Lorsqu'on augmente la vitesse de 0 à 310 tpm le rendement de sorption passe de 7,5 à 55,1% et de 13,9 à 68,9 % pour le Cd(II) et l'U(VI) respectivement. L'augmentation de la vitesse d'agitation a un effet positif sur la sorption des ions métalliques Cd(II) et U(VI) à partir du mélange ou de la solution monométallique. A partir de solutions mono-élément, le rendement passe de 46,9 à 64,9% et de 94,4 à 97,1% pour le Cd(II) et de U(VI) respectivement lorsqu'on passe d'une vitesse de 0 à 310 tpm.

III.2. Effet du temps de contact

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange entre la phase aqueuse et la phase solide est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges PEIP-Na - solution de Cd(II) et de U(VI) sont soumis à une forte agitation (310 tpm) pendant des durées de temps différentes et déterminées. La capacité de sorption est portée sur un graphe en fonction du temps d'agitation imposé (figure 74).

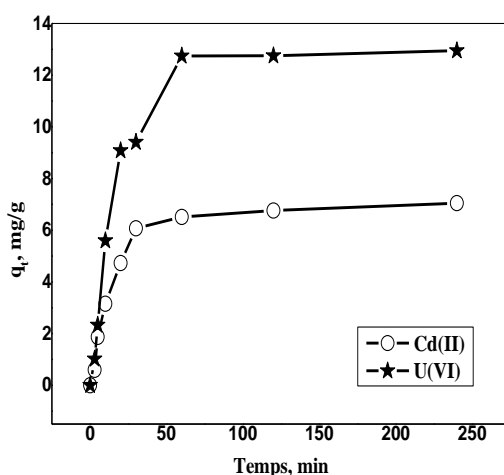


Figure 74 : Evolution de la sorption de Cd(II) et de U(VI) en fonction du temps, $[Cd(II)]_i = [U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel la capacité de sorption devient maximale et constante. Pour les deux métaux du mélange Cd(II)-U(VI), ce temps est de 240 minutes avec une capacité de sorption maximale égale à 7,04 et de 12,95 mg/g pour le Cd(II) et le U(VI) respectivement. Tandis que pour les solutions monométalliques on obtient une capacité de sorption maximale égale à 6,68 mg/g après 240 minutes pour le Cd(II) et de 18,2 mg/g après 250 minutes pour les ions de U(VI).

Deux modèles cinétiques sont testés dans cette étude : le modèle de pseudo-premier ordre (Eq. 4) et le modèle de pseudo-second ordre (Eq. 5) pour déterminer le mécanisme du processus de

sorption des ions du mélange Cd(II)-U(VI) par le PEIP-Na. Les paramètres cinétiques des équations de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre sont illustrés dans le tableau 32.

Tableau 32 : Paramètres des modèles cinétiques pour la sorption à partir du mélange Cd(II)-U(VI)

Métal /Modèle	Lagergren (pseudo-premier ordre)	pseudo-second ordre
Cd(II)	$K_1 = 0,0649$	$K_2 = 0,0033$
	$r = - 0,994$	$r = 0,889$
	$q_m=7,45$	$q_m=10,38$
U(VI)	$K_1 = 0,0704$	$K_2 = 0,0009$
	$r = - 0,999$	$r = 0,857$
	$q_m=14,56$	$q_m=23,62$

Les résultats du tableau 32 montrent que la sorption, à partir du mélange Cd(II)-U(VI) sur le PEIPR-Na, suit le modèle du pseudo-premier ordre pour les deux métaux Cd(II) et U(VI). Les coefficients de corrélation (r) sont supérieurs à 0,99 pour les deux métaux. Les valeurs théoriques (calculées) des capacités de rétention à l'équilibre (q_e) sont égales à $q_{e,calc} = 7,45$ mg/g pour le cadmium et $q_{e,calc} = 14,56$ mg/g pour le U(VI), ces valeurs sont très proches de celles trouvées expérimentalement (7,05 mg/g pour le Cd(II) et 12,94 mg/g pour le U(VI). Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre contrôle aussi la sorption des ions de Cd(II) seul dans une solution alors que la sorption des ions métalliques de U(VI) seul est contrôlée par le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

III.3. Etude de la diffusion des ions du mélange Cd(II)-U(VI)

La diffusion des ions métalliques Cd(II) et (U(VI) de la phase liquide (mélange des deux cations) vers la phase solide inclut trois étapes : diffusion à travers le film liquide (Eq. 16) ; diffusion intra-particule (Eq. 18), et la diffusion par la réaction chimique (Eq. 19). Le tracé expérimental de ces trois équations donne la figure 75.

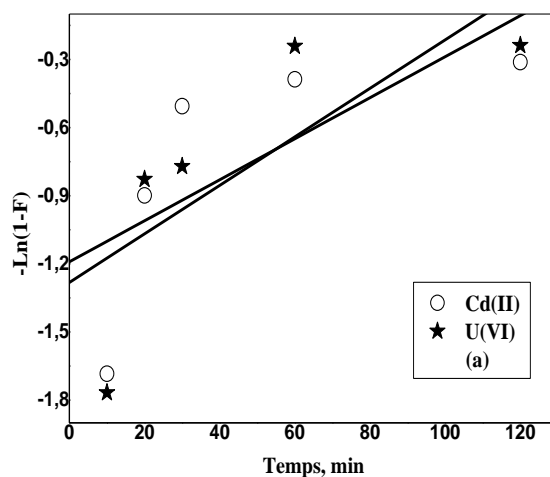


Figure 75-1 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle à travers le film liquide de l'adsorption de Cd(II) et de U(VI) à partir de leur mélange, $[Cd(II)]_i = [U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ rpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

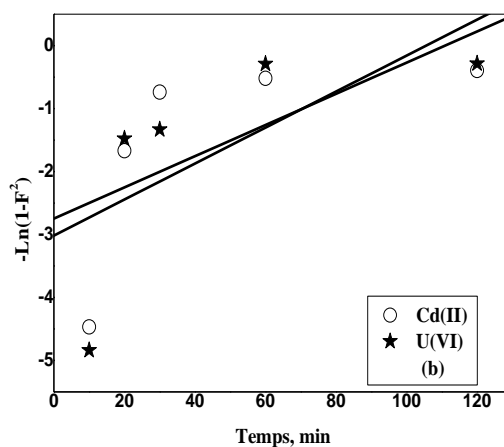


Figure 75-2 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle intra-particulaire de l'adsorption de Cd(II) et de U(VI) à partir de leur mélange, $[Cd(II)]_i = [U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ rpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

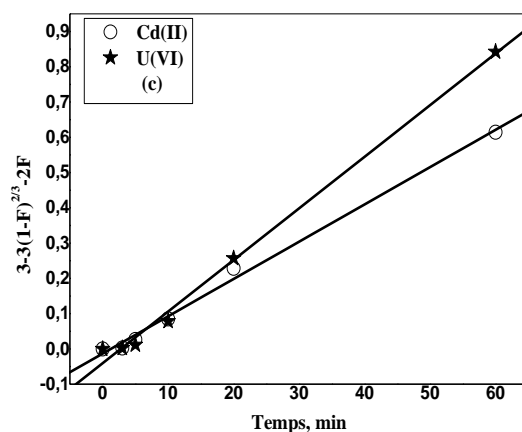


Figure 75-3 : Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle par réaction chimique de l'adsorption de Cd(II) et de U(VI) à partir de leur mélange, $[Cd(II)]_i = [U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

Des figures 75, sont calculés les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de l'adsorption à partir du mélange Cd(II)-U(VI) sur le PEIP-Na (tableau 33).

Tableau 33 : Paramètres cinétiques de la diffusion de Cd(II) et de U(VI) dans la PEIP-Na

	diffusion à travers le Film	diffusion intra-particulaire	réaction chimique
$[Cd(II)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$K = 0,0090 \text{ min}^{-1}$ $r = 0,709$	$K = 0,0248 \text{ min}^{-1}$ $r = 0,646$	$K = 0,0106 \text{ min}^{-1}$ $r = 0,997$
$[U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$K = 0,0107 \text{ min}^{-1}$ $r = 0,759$	$K = 0,0286 \text{ min}^{-1}$ $r = 0,678$	$K = 0,0146 \text{ min}^{-1}$ $r = 0,997$

D'après le tracé linéaire des trois modèles de diffusion (figures 75), et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 33, on constate que le troisième modèle de diffusion s'applique convenablement pour la sorption des ions de Cd(II) et de U(VI) à partir de leur mélange. Le troisième modèle de diffusion (réaction chimique) contrôle aussi la diffusion des ions monométalliques de Cd(II) à partir de solution mono-élément alors que la sorption des ions monométalliques de U(VI) est contrôlée par le premier modèle de diffusion (film liquide).

III.4. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'effet du pH initial de la solution mélange des deux cations sur leur extraction a été réalisé en préparant des solutions du mélange Cd(II)-U(VI) à des pH qui varient entre 1,6 et 7,6. La figure 76, suivante, montre l'évolution de la capacité de sorption de Cd(II) et de U(VI) en fonction du pH initial.

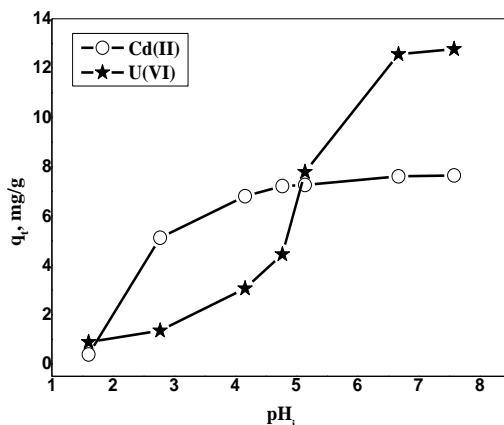


Figure 76 : Evolution de l'extraction de Cd(II) et de U(VI) en fonction du pH initial, $[Cd(II)]_i = [U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL, $\theta = 310$ rpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

La meilleure rétention de ces deux ions, à partir du mélange, est obtenue dans l'intervalle de pH allant de 6,7 à 7,6. Pour l'extraction de ces deux ions, à partir de solutions monométalliques, la meilleure sorption est obtenue dans l'intervalle de pH [2,9 - 5,7] pour le U(VI) et à un pH > 4,3 pour le Cd(II).

On remarque que lors de la sorption, à partir du mélange des deux cations, la sorption de Cd(II) est meilleure que celle de U(VI) à pH < 5. Le phénomène est inversé à pH > 5, la sorption de U(VI) devient meilleure.

III.5. Effet de la température sur la sorption

Cette étude est réalisée en effectuant des extractions aux températures 22, 30 et 40 °C. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 77 suivante :

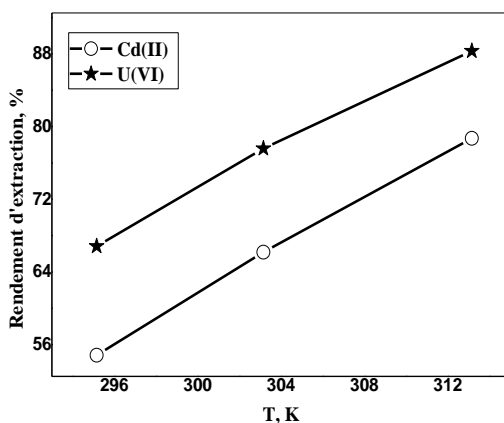


Figure 77 : Evolution du rendement d'extraction de Cd(II) et de U(VI) en fonction de la température. $[Cd(II)]_i = [U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5,0$ mL et $\theta = 310$ rpm.

La figure précédente montre que l'augmentation de la température favorise l'extraction des deux cations à partir de leur mélange. D'après cette figure, on note que le rendement d'extraction passe de 54,8% à 78,7% pour le Cd(II) et de 66,8% à 88,3% pour le U(VI) lorsque la température augmente de 22 à 40 °C.

III.6. Paramètres thermodynamiques

L'application des relations thermodynamiques, permet de calculer les grandeurs ΔH , ΔS et ΔG . Les résultats obtenus, de l'étude de l'influence de la température sur le processus de sorption, sont présentés dans la figure 78 sous forme de $\ln D$ en fonction de $1/T$.

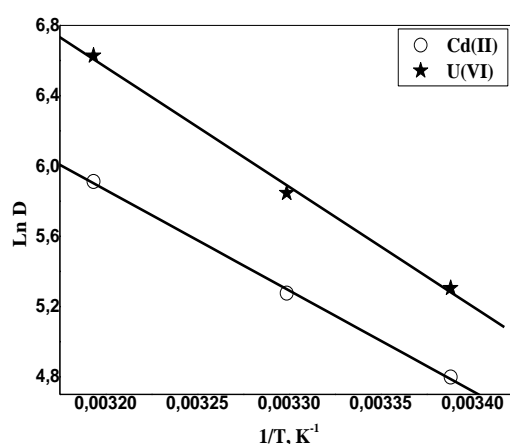


Figure 78 : Variation de $\ln D$ en fonction de $1/T$, $[Cd(II)]_i = [U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m = 0,0500$ g, $V = 5$ mL et $\theta = 310$ tpm.

Les valeurs de ΔH , ΔS et ΔG sont calculées à partir de l'équation linéaire de la courbe $\ln D$ en fonction de $1/T$ (fig. 78), et sont données dans le tableau 34 suivant :

Tableau 34 : Paramètres thermodynamiques pour la sorption de Cd(II) et de U(VI)

Ion	ΔH^0 , kJ/mol)	ΔS^0 , J/mol.K	T, K		
			295,15	303,15	313,15
			ΔG^0 , kJ/mol		
Cd(II)	+47,5891	+201,0360	-11,7467	-13,3549	-15,3653
U(VI)	+56,6063	+235,7009	-12,9608	-14,8464	-17,2034

La valeur positive de ΔH montre le caractère endothermique de l'extraction. Les valeurs de ΔG diminuent de -11,75 à -15,36 kJ/mol et de -14,96 à -17,20 pour le Cd(II) et le U(VI) respectivement quand la température augmente de 20 à 60 °C (tableau 34). Ceci confirme que l'extraction du mélange Cd(II)-U(VI) est favorisée à des températures plus élevées. Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'extraction est spontané. Ces résultats

sont bien confirmés par les résultats obtenus dans la sorption de ces deux ions Cd(II) et U(VI) à partir de solutions mono-éléments. La comparaison des valeurs de ΔH , de ΔS et de ΔG de la sorption de Cd(II) et de U(VI) montre que la sorption de l'ion uranyl est plus favorisée thermodynamiquement.

III.7. Effet de la dilution de la solution équimolaire des deux cations

Le rendement d'extraction est fortement dépendant de la concentration initiale des ions du mélange Cd(II)-U(VI) et de la nature de la résine. Les données indiquent que la variation de la concentration initiale détermine la concentration à l'équilibre, la capacité de sorption maximale, et influence aussi le caractère cinétique du processus.

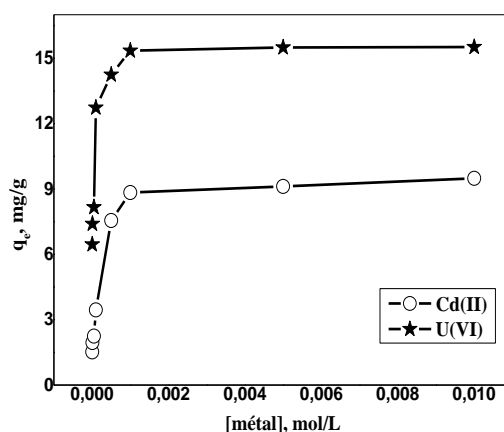


Figure 79 : Variation de la capacité de sorption de Cd(II) et de U(VI) en fonction des dilutions du mélange équimolaire Cd(II)-U(VI), $V = 5$ mL, $m = 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm, $T = 22 \pm 1$ °C.

De cette dernière figure, on remarque que la quantité des ions Cd(II) et U(VI) absorbée par unité de masse de PEIP-Na augmente avec l'augmentation de la concentration de ces ions dans le mélange. Les capacités de sorption de Cd(II) et de U(VI), à l'équilibre, sont 9,49 et 15,52 mg/g respectivement. Ces valeurs sont proches à celles obtenues dans l'étude cinétique. Ces capacités de sorption sont inférieures à ceux trouvées dans l'extraction de ces deux ions en solution monométalliques (47,75 pour le Cd(II) et 47,30 mg/g pour le U(VI)).

L'étudier des isothermes d'adsorption est réalisés par deux modèles : l'isotherme de Langmuir (Eq.12), et l'isotherme de Freundlich (Eq.13). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 35 suivant.

Tableau 35 : Paramètres du modèle isotherme pour la sorption de Cd(II) et de U(VI) à partir de leur mélange

Métal /Modèle	Langmuir	Freundlich
Cd(II)	$K_L = -0,0291$	$K_F = 1670,3693$
	$q_m = 1,2704$	$1/n = -1,4460$
	$r = 0,970$	$r = - 0,992$
U(VI)	$K_L = -0,0348$	$K_F = 199,4373$
	$q_m = 5,54$	$1/n = -0,6894$
	$r = 0,987$	$r = - 0,990$

Les isothermes d'adsorption de ces deux ions, à partir de leur mélange, sont correctement décrites par le modèle de Freundlich (les coefficients de corrélation sont $> 0,99$ pour les deux métaux (Tableau 35). Ce résultat indique que l'adsorption des ions Cd(II) et U(VI) se réalise avec formation des multicouches moléculaires. Par contre, dans la sorption de ces deux ions à partir de solutions monométalliques, le processus est décrit par le modèle de Langmuir.

III.8. Effet de l'addition des sels

L'effet de l'ajout d'un sel de sodium et/ou de potassium donne les résultats résumés dans la figure 80. D'après cette figure, l'efficacité de sorption des ions métalliques Cd(II) et U(VI), à partir de leur mélange, augmente avec l'addition de KCl, $Na_2S_2O_4$, NaCl et KSCN, KCN et diminue en présence de $NaNO_3$ dans la solution aqueuse.

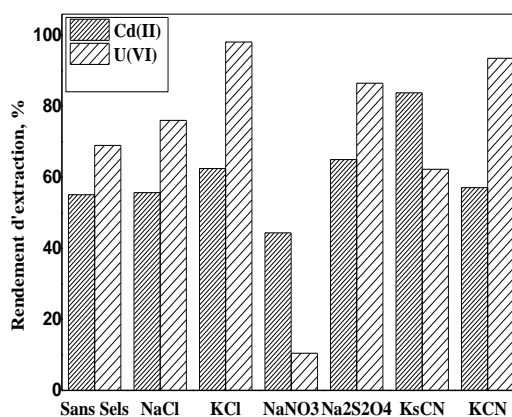


Figure 80 : Effet de l'addition de sels de sodium et de potassium sur la sorption de Cd(II) et de U(VI), $[Sel] = 1,0 \text{ mol/L}$, $m = 0,0500 \text{ g}$, $V = 5,0 \text{ mL}$, $[Cd(II)]_i = [U(VI)]_i = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\theta = 310 \text{ rpm}$, $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

L'ordre de l'effet de la présence d'un sel, à concentration 1 mol/L , est donné comme suit :

- $NaCl < KCN < KCl < Na_2S_2O_4 < KSCN$ pour Cd(II),
- $NaCl < Na_2S_2O_4 < KCN < KCl$ pour le U(VI).

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, les capacités et/ou les rendements de sorption de Cd(II) et de U(VI), sur PEIP-Na et à partir du mélange des deux ions précédents, ont été étudiées par des essais dans différentes conditions expérimentales telles que le temps d'agitation sur un banc vibrant, le pH de la phase aqueuse avant mélange avec la résine, la concentration initiale en Cd(II) et en U(VI), la température du mélange lors de la sorption et la présence d'un autre sel en solution aqueuse. Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes sont résumées ci-dessous :

- ✓ La sorption des ions métalliques Cd(II) et U(VI) à partir du mélange ou de solutions monométalliques augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et le temps de contact.
- ✓ Les capacités maximales de sorption étaient de 9,04 et de 15,52 mg/g pour le Cd(II) et le U(VI) respectivement pour le mélange et de 47,75 et 47,30 mg/g pour les solutions monométalliques.
- ✓ Le processus de sorption est décrit par l'isotherme de Freundlich et suit une cinétique du pseudo premier ordre pour les deux métaux dans le mélange.
- ✓ La diffusion des deux ions à partir du mélange e fait par réaction chimique).
- ✓ La sorption des ions du mélange Cd(II)-U(VI) sur la résine est fortement dépendante du pH initial de la phase aqueuse.
- ✓ Les paramètres thermodynamiques calculés ont montré la faisabilité, la nature endothermique et spontanée de la sorption de ces ions.
- ✓ L'addition des sels KCl, Na₂S₂O₄, NaCl et KCN, dans la solution aqueuse, favorise la sorption de Cd(II) et de U(VI) et la sorption des ions monométalliques.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Villemin D, Monteil C, Bar N, Didi MA (2015) Phosphonated polyethyleneimines (PEIP) as multi-use polymers. *Phosphorus Sulfur Silicon* 190:879–890.
- [2] Moedritzer K, Irani R (1966) The direct synthesis of α -aminomethylphosphonic acids. Mannich-type reactions with orthophosphorous acid. *J Org Chem* 31:1603–1607.
- [3] Cortina JL, Miralles N, Sastre Am, Aguilar M (1997) Solid-liquid extraction studies of divalent metals with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus extractants. *React Funct Polym* 32:221–229.
- [4] Ferraro JR, Herlinger AW, Chiarizia R (1998) Correlation of the asymmetric and symmetric P=O frequencies with the ionic potential of the metal ion in compounds of organophosphorus acid extractants: a short review. *Solvent Extr Ion Exch* 16(3):775–794.
- [5] Thomas LC (1974) Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds. Heyden, London.
- [6] Yang P, Eccles H, Macaskie LE (1996) Determination of uranium, thorium and lanthanum in mixed solutions using simultaneous spectrophotometry. *Anal Chim Acta* 329(12):173–179.
- [7] Saleh, T. A. (2015). Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg (II) adsorption from aqueous solution by silica-multiwall carbon nanotubes. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 16721-16731.
- [8] Ouadjenia, Fatima, et al. Cinétique et modélisation de la capture de dioxyde de carbone et adsorption des métaux lourds et colorant par la vase de Chorfa. (2015). Thèse de doctorat.
- [9] Zhou L, Wang Y, Zou H, Liang X, Zeng K, Liu Z, Adesina AA (2016) Biosorption characteristics of uranium(VI) and thorium(IV) ions from aqueous solution using CaCl₂-modified Giant Kelp biomass. *J Radioanal Nucl Chem* 307:635–644.
- [10] Besharati-Seidani A, Shamsipur M (2015) Ion-imprinted polymeric nanoparticles for fast and selective separation of lanthanum(III). *Microchim Acta* 182:1747–1755.
- [11] Ponou J, Wang LP, Dodbiba G, Okaya K, Fujita T, Mitsunashi K, Atarashi T, Satoh G, Noda M (2014) Recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from Vietnamese clay minerals using dried and carbonized parachlorella. *J Environ Chem Eng* 2:1070–1081.
- [12] Gode F, Pehlivan E (2003) A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution. *J Hazard Mater B* 100:231–243.
- [13] Abdel-Galil EA, El-kenany WM, Hussin LMS (2015) Preparation of nanostructured hydrated antimony oxide using a sol-gel process. Characterization and applications for sorption of La³⁺ and Sm³⁺ from aqueous solutions. *Russ J Appl Chem* 88(8):1351–1360.
- [14] Wang YQ, Zhang Z, Li Q, Liu YH (2012) Adsorption of uranium from aqueous solution using HDTMA⁺-pillared bentonite: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects. *J Radioanal Nucl Chem* 293:231–239.
- [15] Ahmadi M, Yavari R, Faal AY, Aghayan H (2016) Preparation and characterization of titanium tungstophosphate immobilized on mesoporous silica SBA-15 as a new inorganic composite ion exchanger for the removal of lanthanum from aqueous solution. *J Radioanal Nucl Chem* 310(1):177–190.
- [16] Yuqian G, Shimin Z, Kaiya Z, Zhiwei W, Shuxia X, Zhenpu L, Kun W (2015) Adsorption of La³⁺ and Ce³⁺ by poly-c-glutamic acid crosslinked with polyvinyl alcohol. *J Rare Earth* 33(8):884–891.

Références Bibliographiques

- [17] Torab-Mostaedi M (2013) Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions using tangerine (*Citrus reticulata*) peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem Ind Chem Eng Q* 19(1):79–88.
- [18] Tonghuan L, Zhen X, Guojian D, Yinping T, Qiangqiang Z, Wangsuo W (2016) Adsorptive features of poli(acrylic acid-cohydroxyapatite) composite for UO_2^{2+} . *J Radioanal Nucl Chem* 307:1221–1230.
- [19] El-Dessouky SI, El-Sofany EA, Daoud JA (2007) Studies on the sorption of praseodymium(III), holmium(III) and cobalt(II) from nitrate medium using TVEX–PHOR resin. *J Hazard Mater* 143:17–23.
- [20] Khan MH, Warwick P, Evans N (2006) Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. *Chemosphere* 63(7):1165–1169.
- [21] Sepehrian H, Cheraghali R, Rezaei P, Abdi HA (2011) Adsorption behavior of lanthanum on modified nanoporousaluminosilicates. *Int J Ind Chem* 2(4):235–241.
- [22] S, ims,ek S, Yilmaz E, Boztug̃ A (2013) Amine-modified maleic anhydride containing terpolymers for the adsorption of uranyl ion in aqueous solutions. *J Radioanal Nucl Chem* 298:923–930.
- [23] Morsy Ama, Hussein Aem (2011) Adsorption of uranium from crude phosphoric acid using activated carbon. *J Radioanal Nucl Chem* 288:341–346.
- [24] Avom, J., et al. (2001). "Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale." *African Journal of Science and Technology* 2.2.
- [25] D. Kauspedienie, J. Snukiskis, A. Gefeniene. (2003) Kinetics of cadmium (II) sorption by an iminodiacetic ion exchanger in the presence of a nonionic surfactant. *Desalination* 154:67-77.
- [26] Y. Guo, B. Din, Y. Liu, X. Chang, S. Meng, J. Liu, *Talanta* 62 (2004) 209. Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry.
- [27] M. Kumar, D.P.S. Rathore, A.K. Singh, *Talanta* 51 (2000) 1187. Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper (II), cobalt (II), cadmium (II), nickel (II), zinc (II) and lead (II).
- [28] P.K. Tewari, A.K. Singh, *Analyst* 124 (1999) 1847. Amberlite XAD-2 functionalized with chromotropic acid: synthesis of a new polymer matrix and its applications in metal ion enrichment for their determination by flame atomic absorption spectrometry.
- [29] N. Ferrah, (15 Mai 2013). *Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Réention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III)*, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail réalisé dans cette thèse concerne l'utilisation d'une résine phosphonate synthétisée à partir de la résine de Merrifield et de la polyéthylèneimine dans une extraction liquide-solide du Lanthane(III), Praséodyme(III), Uranyle, Cadmium(II), les deux mélanges (Cadmium(II)- Lanthane(III)) et (Cadmium(II)- Uranyle).

Notre étude expérimentale, basée sur la technique d'extraction en phase solide, a pour objet d'étudier les performances de la résine PEIP-Na et déterminer les conditions optimales de l'extraction et la séparation.

Avant d'entamer les études extractives vis-à-vis des ions métalliques considérés, nous avons commencé par la détermination des conditions de dosage spectrométrique de La(III), Pr(III), U(VI), Cd(II) et les deux mélanges [La(III)- Cd(II)] et [U(VI)-Cd(II)] par le 4-(2- pyridylazo) résorcinol (PAR) pour le Cd(II) et l'Arzénazo III pour les cations La(III), Pr(III) et le U(VI) en variant le pH du milieu et les proportions stœchiométriques. Les résultats ont révélé que la stœchiométrie du complexe Cd-PAR formé est de (1:1) et que celle du métal-Arsénazo(III) est aussi d'un rapport 1 : 1.

L'extraction liquide-solide des cations La(III), Pr(III), U(VI), Cd(II) et leur mélange par la résine PEIP-Na a permis de déduire les conclusions optimales suivantes :

- La cinétique d'extraction de La(III) (30 min) est plus rapide que la cinétique d'extraction de Pr(III), U(VI) (250 min) et de Cd(II) (240 min),
- Les capacités de sorption maximaux sont obtenues pour une concentration en La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II) égale à 5.10^{-4} M avec des pH initiaux, de la solution aqueuse, de l'ordre de 4,9, 4,2, 2,9, et 3,4 respectivement et une quantité de résine de 0,0500 g.
- Les capacités de sorptions augmentent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation,
- Les capacités de sorptions augmentent avec le chauffage et que la sorption de ces ions métalliques est de nature endothermique,
- La cinétique de sorption suit le modèle de pseudo-second ordre pour La(III), Pr(III), U(VI) et du pseudo-premier ordre pour le Cd(II),
- Le processus de sorption de Pr(III), U(VI) et de Cd(II) est décrit par l'isotherme de Langmuir, alors que la sorption de La(III) est décrite par l'isotherme de Freundlich.
- L'influence de la présence d'un sel dans la phase aqueuse contenant les cations La(III), Pr(III) et Cd(II) a montré que les capacités de sorption maximales sont obtenues lorsqu'on ajoute le NaNO_3 , le KSCN et le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ pour les trois ions métalliques et le NaNO_3 , le KCl et le NaCl pour le U(VI).
- Les capacités de sorption maximales en ions La(III), Pr(III), U(VI) et Cd(II) sont respectivement égales à =1,06, 6,23, 47,30 et 47,75 mg/g.

- Les résultats du suivi de l'évolution des capacités de sorptions du mélange (Cadmium(II)- Lanthane(III)), en milieu aqueux et sous différentes conditions, ont montré que l'équilibre d'extraction est atteint après 240 minutes d'agitation et suit une cinétique du pseudo- premier ordre,
- Les deux modèles de diffusion intra-particulaire et réaction chimique contrôle la sorption de Cd(II), alors que la diffusion à travers le film liquide contrôle le processus de sorption de La(III),
- Les capacités de sorption maximales du mélange ont été obtenues pour une concentration en métaux égale à 10^{-2} M et sont 7,95 mg/g pour le Cd(II) et 15,16 mg/g le pour La(III),
- Pour le Cd(II), le processus de sorption suit l'isotherme de Langmuir, alors que pour le La(III) c'est l'isotherme de Freundlich qui décrit mieux nos résultats expérimentaux,
- La capacité de sorption maximale est obtenue à un pH égale à 5,8 (3,65 mg/g) pour le Cd(II) et un pH égale à 3,6 (9,65 mg/g) pour le La(III),
- L'étude thermodynamique à montre que le processus de sorption du mélange Cd(II)- La(III) est endothermique et spontané,
- L'étude de l'effet de la force ionique (par ajout de différents sels) a montré que l'ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ et NaNO_3 à l'effet le plus positive sur la sorption des ions métalliques Cd(II) et La(III),
- Les résultats du suivi de l'évolution des capacités de sorptions du mélange (Cd(II)- U(VI)), en milieu aqueux et sous différentes conditions, ont montré que l'équilibre d'extraction est atteint après 240 minutes d'agitation
- Le processus de sorption suit une cinétique du pseudo-premier ordre,
- Le processus de sorption des ions métallique Cd(II) et U(VI), à partir de leur mélange, est contrôlé par une réaction chimique
- Les capacités de sorption maximales à partir du mélange ont été obtenues pour une concentration en métaux égale à 10^{-2} M et sont respectivement 9,49 mg/g pour le Cd(II) et 15,52 mg/g pour le U(VI)
- Le processus de sorption suit l'isotherme de Freundlich,
- L'extraction est très efficace dans l'intervalle de pH [6,7 - 7,6],
- L'étude thermodynamique à montre que le processus de sorption à partir du mélange Cd(II)-U(VI) est endothermique et spontané,
- L'étude de l'effet de la force ionique a montré que l'ajout de KSCN et KCl à le plus d'effet positive sur la sorption des ions métalliques Cd(II) et U(VI).

ملخص:

الحفاظ على الموارد المائية وحماية البيئة من التلوث الناتج عن المعادن النادرة والثقيلة، بات من الضروري تركيز الاهتمام على ايجاد طرق لاستخلاص هذه الاخيرة وإعادة استعمالها، ومن بين ابرز واهم الطرق المستخدمة في هذا المجال تقنية الاستخلاص في الوسط الصلب عن طريق استخدام مركبات صلبة امنة وسهلة الاسترجاع. الامر الذي دفع بالباحثين الى العمل على تعديل المواد العضوية وغير العضوية، على سبيل المثال نذكر الراتنجات، والتي تعتبر من اهم المستخلصات التي تستخدم في عمليات الاستخراج لتنقية وفصل المخلفات الصناعية التي تحتوي على ايونات المعادن السامة. يهدف هذا البحث الى استخلاص المعادن (البرازيوديم، اورانييل، لانتان، كادميوم) من اوساط سائلة بواسطة راتنج. وقد مكنتنا الدراسة التجريبية من تحديد تأثير بعض العوامل، مثل زمن وسرعة المزج، درجة الحموضة، وتركيز الوسط، وغيرها، لهدف تفعيل جودة الراتنج. وتطرقت الدراسة ايضا الى الجانب الترمودناميكي، الحركي، والانتشاري لاستخلاص المعادن من الاوساط السائلة.

الكلمات الرئيسية: استخراج سائل-صلب، امتصاص، لانتان، برازيوديم، اورانييل، كادميوم، الراتنج.

Résumé

Afin de préserver les ressources en eau et protéger l'environnement contre la pollution causée par les métaux rares et lourds, il est nécessaire de porter plus d'attention sur la recherche de nouveaux moyens pour extraire ces derniers afin de les réutiliser. Parmi les méthodes les plus importantes adoptées dans ce domaine on trouve l'extraction liquide-solide par l'utilisation de supports solides non polluants et facilement régénérables. Ceci a incité les chercheurs à travailler sur le développement de matériaux organiques et/ou inorganiques tels que les résines qui sont les extractants les plus utilisés dans les procédés d'extraction, purification et séparation des ions de métaux toxiques présents dans des effluents industriels. Le but de cette recherche est d'extraire les métaux praséodyme(III), uranyle, lanthane(III) et cadmium(II) par la résine greffée polyéthylèneimine méthylène phosphate de sodium. L'étude expérimentale nous a permis de déterminer l'effet de certains facteurs, (le temps et la vitesse d'agitation, le pH, la concentration des métaux dans milieu,...). Des études thermodynamique, cinétique et diffusionnelles de sorption des ions métalliques dans les phases solides ont été menées.

Mots clés: Extraction liquide-solide, sorption, Lanthane(III), Praséodyme(III), Uranyle, Cadmium(II), Résine.

Abstract:

In order to preserve water resources and protect the environment from pollution caused by rare and heavy metals, it is necessary to focus attention on finding ways to extract and reuse valuable metals. Among the most important methods used in this field is the solid phase extraction technique, which has led researchers to work on the development of new organic and inorganic supports (resins). Ionic exchanger resins are one of the most important extractants used in the extraction processes to clean and separate industrial wastes containing toxic metal ions. The aim of this research is to extract some minerals ions (praseodymium(III), uranyl, lanthanum(III) and Cadmium(II)) from liquid media by a synthesized resin (polyethyleneimine methylene sodium phosphate). The experimental study enabled us to determine the effect of some factors, such as the contact time, speed of mixing, initial pH in aqueous phase, concentration of metals in the medium, temperature ionic length on the sorption process. Effect of the nature and the concentration of some minerals acids on elution process were also studied.

Key words: liquid-solid extraction, sorption, Lanthanum(III), Praseodymium(III), Uranyl, Cadmium(II), Resin.