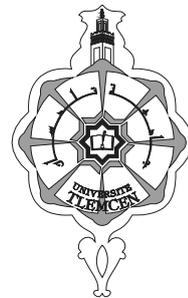


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



L' UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

*LABORATOIRE DES TECHNOLOGIES DE SEPARATION ET DE
PURIFICATION (LTSP)*

THESE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN CHIMIE

Option : Catalyse et Chimie Fine

Par

M. FERRAH NACER

**Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications
dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III)**

Soutenu le 15 / 05 /2013

Devant le jury composé de :

Président :	M. DIDI MOHAMED AMINE	Professeur	Université de Tlemcen
Examineur :	M. ELIAS ABDELHAMID	Professeur	Université de Tizi-Ouzou
Examineur :	M. VILLEMIN DIDIER	Professeur	ENSI-Caen France
Examineur :	M. BENSAID OKKACHA	Professeur	Université de Tlemcen
Examineur :	M. MAKHOUKHI BENAMAR	Maitre de conférences A	Université de Tlemcen
Rapporteur :	M. ABDERRAHIM OMAR	Maitre de conférences A	Université de Tlemcen

Dédicace

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi

A mes chers frères et sœurs

A toute ma famille et mes amis (es),

A tous ceux qui me sont chers....

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Technologies de Séparation et Purification "LTSF" de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, sous la direction de Monsieur O. ABDERRAHIM « Maitre de Conférences classe « A », à l'Université de Tlemcen à qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoigné.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur M. A. DIDI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

Ma gratitude va à Monsieur D. VILLEMIN, Professeur à l'ENSI-Caen, en France qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

Ma gratitude va également à Monsieur O. BENSALD, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

Ma gratitude va également à Monsieur, A. ELIAS, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

Ma gratitude va également à Monsieur B. MAKHOUKHI, Maitre de Conférences classe « A », à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
<u>Chapitre I</u>	
<i>Extraction En Phase Solide: Application Aux Métaux</i>	
1. Extraction en phase solide	3
1.1. Généralités	3
1.2. Intérêt de l'extraction en phase solide	3
1.3. Principe de l'extraction en phase solide	4
1.4. Modes d'interactions entre l'analyte et la phase solide	5
A. Adsorption	6
✓ Physisorption	6
✓ Chimisorption	6
B. E change d'ions	6
C. Chélation ou Complexation	6
1.5. Différents modes d'extraction en phase solide	7
2. Supports solides pour l'extraction en phase solide	8
2.1. Critères de sélection des supports	8
A. Propriétés physiques	8
B. Propriétés chimiques	10
2.2. Supports inorganiques	10
❖ La silice	10
❖ Les silices greffées	11
❖ Les oxydes métalliques	12
2.3. Supports organiques	12
❖ Les charbons	12
❖ Charbon actif	12
❖ Carbone graphite	13
❖ Carbone graphite poreux	13
A. Les polymères naturels	13
❖ Cellulose	14
❖ Chitosane	14
B. Les polymères organiques de synthèse	14
❖ Copolymères PS-DVB et leurs dérivés	15
❖ Polyacrylates	16
❖ Polyéthylène et polytétrafluoroéthylène	16
3. Choix du support	16
4. Fonctionnalisation des supports	18
4.1. Choix du ligand	18
4.2. Imprégnation du ligand sur support solide	18
1. Principe	18
A. L'imprégnation avec interaction	19

B. L'imprégnation sans interactions	19
2. Avantages et inconvénients de l'imprégnation	20
4.3. Greffage d'un ligand sur un support solide	21
A. Principe	21
B. Avantages et inconvénients d'un greffage	21
4.4. Fonctionnalisation des supports solides par polymérisation en suspension	22
4.4.1. Inconvénients de la polymérisation en suspension	23
5. Conclusion	23
Références	24

Chapitre II

Etude Cinétique Et Thermodynamique.

1. Approche thermodynamique	28
1.1. Equilibre de sorption	28
1.2. Approche expérimentale (isothermes de sorption)	29
1.3. Modélisation des isothermes	30
1.3.1. Modèle de Freundlich	31
1.3.2. Modèle de LANGMUIR	31
1.3.3. Modèle d'Elovich	32
1.3.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich	33
2. Etude cinétique	35
2.1. Introduction	35
2.2. Réaction globale	35
2.2.1. Expression de pseudo-premier ordre	36
2.2.2. Expression du pseudo-second ordre	36
2.2.3. Expressions du n ^{ème} ordre	37
3. Modélisation des essais d'extraction par la méthode du plan d'expérience	38
3.1. Généralité	38
3.2. Étude d'une expérience	39
3.3. Un plan factoriel complet à 3 facteurs	39
Références	40

Chapitre III

Aperçu Sur Les Extractants Organophosphorés Acides.

I.1. Introduction	42
I.2. Classification des Extractants organophosphorés	42
I.3. Préparation d'un acide aminophosphonique	43
II. Imprégnation des acides phosphoniques et leur application à la rétention des métaux	44
2. Applications	45
III. Greffage des acides phosphoniques et leur application à la rétention des métaux	46
Références	49

Chapitre IV

Généralités Sur Les Métaux Et Leurs Effets Sur L'environnement Et La Santé.

I. La pollution et les principaux types de polluants	52
1. Introduction	52
2. La pollution des eaux	52
a. La pollution naturelle	52
b. La pollution industrielle	53
3. Métaux lourds	53
3.2. Source d'émission	53
4. Effet sur l'environnement	54
5. Effets sur la santé humaine	54
6. Cadmium et ses dérivés	55
6.1. Généralités	55
6.2. Principales sources d'exposition	56
6.3. Comportement chimique	56
6.4. Données toxicologiques	56
a. Toxicologie aiguë	57
b. Toxicologie chronique	57
7. Le cuivre et ses dérivés	57
7.1. Introduction	57
7.2. Effet sur la santé	58
7.3. Impact sur l'environnement	58
8. L'uranium et ses dérivés	59
8.1. Introduction	59
8.2. Propriétés physico chimiques	59
a. Propriétés physiques de l'uranium	59
b. Chimie de l'uranium en solution	60
8.3. L'uranium dans l'environnement	62
9. Europium	63
9.1. Introduction	63
9.2. Caractéristique	63
9.3. Application	64
9.4. Effet sur la santé des êtres vivants	64
9.5. Impact sur l'environnement	65
Référence	66

Chapitre V

Détection Spectrophotométrique Des Métaux.

I. Détection spectroscopiques des métaux	69
1. Introduction	69

Sommaire

2. Principe	69
3. Applications	69
4. Technique et appareillage	70
5. Origine de l'absorption dans le visible et l'ultraviolet	70
II. Les dérivés pyridylazo comme agents chromogéniques dans l'analyse spectrophotométriques UV-visible	72
1. Introduction	72
2. Utilisation du PAN comme agent chromogénique	72
3. Utilisation du PAR comme agent chromogénique	73
4. Mécanisme de complexation des métaux de transition par le PAR	74
III. Complexation des métaux par l'Arzénazo(III)	75
1. Introduction	75
2. Propriétés de l'Arzénazo(III)	75
3. Réactions de l'Arzénazo(III)	76
Références	78

Chapitre VI

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction	80
II. Réactifs utilisés	80
III. Appareils et instruments utilisés	81
IV. Procédure de synthèse d'agents extractants phosphoniques	82
1. Synthèse de l'acide PolyEthylèneImineMéthylènePhosphonique	82
Caractérisation de l'acide phosphonique PEIMPA	83
2. Acide PolyEthylèneIminePhényl PhosphonAmidique	83
Caractérisation de PEIPPA	84
3- Résine de Merrifield phosphonée	84
a. Gréffage de la fonction phosphonique sur une résine de Merrifield	84
b. Caractérisation de la résine phosphonique	85
4- Extractant commercial	85
V. Extraction des métaux par les extractants phosphoniques	86
1. Extraction des ions Cd(II) par les polymères PEIMPA et PEIPPA	86
2. Extraction des ions Cu(II) par le polymère PEIMPA	87
3. Extraction des ions Cd(II) par la résine de Merrifield phosphonée	87
4. Extraction des ions uranyl par la résine de Merrifield phosphonée	88
5. Extraction des ions Eu(III) par la résine de Merrifield phosphonée	89
6. Extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 260 en milieu acétate	89
VI. Préparation des solutions	91
1. Préparation de solutions mères de Cadmium(II) à 0,1 M	91
2. Préparation d'une solution mère de sulfate de cuivre 0,1 M	91
3. Préparation d'une solution mère de Nitrate d'uranyl à 10^{-2} M	91
4. Préparation d'une solution d'euporium(III) à 10^{-2} M	91
5. Préparation d'une solution du 4-(2-pyridylazo) resorcinol à 10^{-3} M	91
6. Préparation d'une solution d'arzénazo(III) 10^{-3} M	92

VII. Dosage des métaux (Cd(II), Cu(II), UO ₂ (II), Eu(III)) par UV-vis	92
1. Dosage de Cd(II)	92
2. Dosage de Cu(II)	92
3. Dosage de l'ion uranyle	92
4. Dosage d'Eu (III)	93

Chapitre VII

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Extraction de Cd(II) par les polymères PEIMPA et PEIPPA	94
1. Effet de pH de la solution	94
a- Comportement des Extractants	95
b- Comportement du cation Cd(II)	95
2. Effet du temps de contact	95
3. Effet de la concentration initiale en Cd(II)	96
4. Etude cinétique de sorption des ions Cd(II)	97
a- modèle du pseudo premier ordre	98
b- modèle du pseudo second ordre	98
c- Application du modèle de Morris–Weber	99
5. Etude de la diffusion des ions Cd(II)	100
a- Cas d'une diffusion à travers le film liquide	101
b- Cas d'une diffusion à travers le film liquide	101
c- Cas d'une diffusion par réaction chimique	102
6. Isotherme d'adsorption des ions Cd(II)	103
II. Extraction de Cu(II) par le polymère PEIMPA	105
1. Effet du pH initial de la phase aqueuse	105
2. Effet de temps de contact	107
3. Effet de la concentration initiale en cuivre(II)	108
4. Etude cinétique de sorption des ions Cu(II)	109
5. La diffusion intra-particulaire des ions Cu(II)	110
6. Isotherme d'adsorption des ions Cd(II) sur le PEIMPA	111
7. Effet de la force ionique	112
8. La régénération du PEIMPA	113
III. Extraction de Cd(II) par la résine de Merrifield fonctionnalisée	114
1. Effet du pH initial	114
2. Effet du temps de contact	115
3. Effet de la concentration initiale en Cd(II)	116
4. Etude cinétique de la sorption des ions Cd(II)	117
5. Etude de la diffusion des ions Cd(II) dans la résine RM-AP	119
6. Isotherme d'adsorption des ions Cd(II)	121
a- Isotherme de Langmuir	121
b- Isotherme de Freundlich	122
7. Effet de la température	122

Sommaire

8. Effet de la force ionique	125
9. Etude de l'élution des ions Cd(II) via la résine RM-AP	126
IV. Extraction des ions UO_2^{2+} par la résine (RM-AP)	127
1. Effet de vitesse d'agitation	127
2. Effet du pH initial	128
3. Effet du temps de contact	129
4. Effet de la concentration initial d'uranyle	130
5. Etude cinétique de l'adsorption des ions UO_2^{2+}	131
6. Etude de diffusion des ions UO_2^{+2}	132
7. Isotherme d'adsorption des ions UO_2^{+2}	133
8. Effet de la température	134
a- Efficacité de l'extraction en fonction de la température	134
b- Calcul des paramètres thermodynamiques	135
9. Effet de la force ionique	136
10. Régénération de la résine RM-AP	137
V. Extraction des ions Eu(III) par la résine RM-AP	138
1. Effet du pH initial	138
2. Effet du temps de contact	139
3. Effet de la concentration initiale en Eu(III)	139
4. Cinétique de sorption des ions Eu(III)	140
5. Etude de diffusion des ions Eu^{3+}	141
6. Isotherme d'adsorption des ions Eu^{+3}	143
7. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	145
8. Etude de l'élution d'Eu(III) par différents sels et acides	146
8.1. Effet de la nature de l'éluant	146
8.2. Effet de la concentration de l'éluant	147
VI.- Extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 260 en milieu acétate	148
1. Effet du pH initial	148
2. Effet du temps de contact	148
3. Effet de la concentration initiale	149
4. Cinétique de sorption des ions Cd(II)	150
5. Etude de la diffusion des ions Cd(II)	151
6. Isotherme d'adsorption des ions Cd(II)	153
7. Étude thermodynamique de la sorption des ions Cd(II)	154
8. Régénération de la Lewatit TP260	155
V. étude par le plan factoriel	156
1-Introduction	156
2- Préparation du plan d'expérience	156
a- Description de l'étude	156
b- Domaine d'étude	157
c- Réponses expérimentales	157

Sommaire

3- Modélisation des résultats par plan factoriel d'ordre 3	158
4- Estimation des erreurs expérimentales sur les réponses	160
5- Test de student	162
a-Calcul de coefficient de student pour l'extraction des ions Cd(II)	163
b-Calcul de coefficient de student pour l'extraction des ions UO ₂ (II)	163
c-Calcul de coefficient de student pour l'extraction des ions Eu(III)	164
6- Réponses de surface	165
a-Extraction des ions Cd(II)	165
b-Extraction des ions UO ₂ (II)	165
c-Extraction des ions Eu(III)	166
7. Recherche des conditions opératoires respectant les objectifs Tracés	175
8. Références	177
Conclusion générale	182
Annexes	

ABBREVIATIONS

Az(III)	Arsenazo (III)
CGP	Le carbone graphite poreux
CYANEX P229	Acide di-2,4 ,4-triméthylepenthylphosphinique
D2EHPA	di-2-éthylhexylphosphoric acid
DBBP	Di-butylbutylphosphonate
EDTA	L'acide éthylènediaminetétraacétique
EIR	L'extraction par résine imprégnée
EPS	Extraction en phase solide
ELL	Extraction liquide liquide
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
ICP-AES	la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit
GMA	Le glycidyl méthacrylate
k_1	La constante de vitesse de sorption
k_{-1}	La constante de vitesse de désorption
K_d	Le coefficient de distribution
LewatitTP260	Une résine commerciale, fonctionnalisée par l'acide phosphonique
θ	Le taux de recouvrement
M_2 EHPA	Acide mono-2-ethylhexyl phosphorique
PAR	le 4-(2-pyridylazo) resorcinol
PE	le Polyéthylène
PEIMPA	Acide PolyEthylèneImineMéthylènePhosphonique
PEIPPA	Acide PolyEthylèneIminePhényl-PhosphonAmidique
PS-DVB	Les copolymères styrène-divinylbenzène
PTFE	le polytétrafluoroéthylène
PVDF	Le fluorure de polyvinylidene
q_e	La capacité de sorption à l'équilibre
RM-AP	La résine de Merrifield fonctionnalisée par l'acide phosphonique
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique
S	Concentration de Sel
SM	Spectrométrie de masse
$S_{Spé}$	Surface Spécifique
t	Temps de contact
TBP	Tri-n-butylphosphate
TOA	Tri-nOctylAmine
TOPO	Tri-n-octylphosphine oxide
tpm	tour par minute



INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Le problème de contamination de l'environnement par les métaux et les éléments traces est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents et en voie de développement. A la différence de la plupart des contaminants organiques, les éléments métalliques sont des substances non biodégradables et potentiellement toxiques. De plus ils sont continuellement rajoutés dans les sols par diverses activités. L'accumulation des métaux lourds y compris les terres rares, dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux.

Etant donné que la croissance industrielle augmente la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les eaux, notamment les métaux (Cd, UO₂, Eu, Cu...). La tâche actuelle du spécialiste (chercheurs, ingénieurs, technicien...) dans le cadre du traitement des eaux, consiste non seulement à la séparation de ces métaux toxiques mais aussi à la préconcentration de ces derniers dans une phase hétérogène (phase solide) pour une éventuelle valorisation là où le bilan économique devient rentable.

L'extraction en phase solide (EPS) est une technique alternative très performante en matière de préconcentration des métaux en faibles teneurs à partir de solutions aqueuses, car elle présente : un grand facteur d'enrichissement, un meilleur rendement, voire même une extraction totale, une cinétique de séparation rapide, un faible coût, un processus réversible et une utilisation faible de solvants organiques. Dans l'extraction en phase solide (EPS), le choix de l'agent chélatant est une étape déterminante pour une extraction fiable et reproductible. Dans la dernière décennie, l'application des organophosphorés à caractère acides en tant qu'agents chélatants dans l'extraction en phase solide fait l'objet de plusieurs recherches.

L'objectif de ce travail porte sur l'extraction en phase solide des cations métalliques cadmium(II), uranyle, europium(III) et cuivre(II) par les extractants organophosphorés acides suivants : l'acide PolyÉthylèneImineMéthylènePhosphonique (PEIMPA), l'acide PolyÉthylèneIminePhényl-PhosphonAmidique (PEIPPA), La résine de Merrifield fonctionnalisée par l'acide phosphonique (RM-AP) et la résine commerciale, Lewatit TP 260.

Une partie importante de la thèse est consacrée à la bibliographie. La technique d'extraction en phase solide choisie comme une méthode de préconcentration est discutée en présentant ces performances et les mécanismes de rétention impliqués (Chapitre I). Dans ce chapitre, l'importance est donnée à l'extraction en phase solide chélatante qui fait intervenir des ligands organophosphorés. Les plus importants supports solides disponibles et appliqués

en EPS sont présentés, permettant de mettre en évidence les matériaux les plus appropriés à l'utilisation en EPS et à des imprégnations ou des fonctionnalisations chimique par des ligands possédants des groupements fonctionnels. Plusieurs voies de fonctionnalisation sont envisageables, les avantages et les inconvénients de chacune sont donc étudiés afin de sélectionner le procédé adapté.

Dans le chapitre II, l'aspect thermodynamique et cinétique de la sorption des ions métalliques sur une phase solide est abordée, en présentant les différentes théories qui traitent les mécanismes de ce phénomène, tout en mettant l'accent sur les théories d'adsorptions, cinétiques et diffusionnelles que nous allons utiliser tout au long de ce travail.

L'élaboration des extractants organophosphorés acides, leurs voies de synthèses, leurs fonctionnalisations et leurs applications dans la préconcentration des métaux sont présentées dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV, nous donnons des généralités et les impacts sur la santé et l'environnement des métaux concernés par ce travail, à savoir le cadmium, le cuivre, l'uranium et l'europlum.

La description de la complexation des ces métaux par le 4-(2-pyridylazo) resorcinol et par l'arzenazo(III), ainsi que de leurs dosage par spectrophotomètre d'UV-visible sont données dans le chapitre V.

Dans le chapitre VI (partie expérimentale), sont présentées les différents produits et équipements utilisés, les techniques adoptées, ainsi qu'une description de l'ensemble des expériences réalisées pour mener à bien ce travail.

Dans le chapitre VII (résultats et discussion) sont commenté et discuté les différents et les principaux résultats obtenus en tenant compte de l'influence des paramètres opératoires considérés (temps de contact, agitation, pH, concentration...). La dernière partie de ce chapitre présente l'étude, par un plan factoriel de trois variables à deux niveaux, de l'extraction des trois cations Cd^{2+} , UO_2^{2+} et Eu^{3+} par la résine de Merrifield fonctionnalisée par un groupement phosphonique (RM-AP).

La thèse est terminée par une conclusion, dans laquelle est présenté l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives.

CHAPITRE I

*EXTRACTION EN PHASE SOLIDE:
APPLICATION AUX METAUX*

I. Extraction en phase solide

Ce chapitre s'attache à présenter le contexte théorique de l'étude de préconcentration des espèces métalliques Cd(II), UO_2^{2+} , Eu(III) et Cu(II) à partir de solutions aqueuses. Pour cela l'Extraction en Phase Solide (EPS) est une méthode de choix qui sera traitée dans ce travail. Un aperçu général sur des supports solides (inorganique et organiques) employés en EPS sera donné en tenant compte de certains critères (propriétés physique et chimique). Afin d'améliorer les performances des extractants (taux et capacité de rétention, sélectivité, ...), l'introduction d'un ligand s'avère nécessaire. Deux voies sont proposées: la fonctionnalisation des supports commerciaux et la copolymérisation en suspension de monomères comportant le ligand (polycondensation).

1. Généralités

L'extraction en phase solide est une méthode préparatrice, dérivant des techniques classiques de chromatographies et permettant la concentration et la purification des composés ciblés [1]. Elle est apparue à la fin des années 1960 et connaît un essor considérable. Aujourd'hui, l'EPS représente une part importante à l'échelle de laboratoire et industriel dans le cadre de développement des technologies de séparation et de purification.

2. Intérêt de l'extraction en phase solide

L'extraction en phase solide est très reproductible par rapport à l'extraction en phase liquide [1]. Elle est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre, d'où un gain potentiel en terme de temps et de reproductibilité. La sélectivité ainsi que l'affinité des supports peuvent être modifiées, selon les éléments (espèces) visés, vers des taux de préconcentration plus élevés. Contrairement à l'extraction liquide-liquide, elle réduit l'usage et l'exposition aux solvants organiques. Dans le cadre analytique, elle peut être couplée à des techniques de caractérisation telles que la chromatographie en phase liquide, la spectrophotométrie d'absorption ou d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES). Dans le cas de l'extraction liquide-liquide, l'agent chélatant est introduit dans la phase liquide. Ce même agent peut être employé en EPS, ou il sera alors immobilisé sur le support solide selon différentes voies qui seront détaillées par la suite [2,3]. Dans le domaine analytique, L'EPS est une méthode préliminaire très utile pour la préparation des échantillons selon les besoins suivants :

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

- Elimination des espèces indésirables : la présence des espèces interférentes peut perturber l'analyse. L'extraction en phase solide permet d'éliminer l'excès de contaminants,
- Conservation des échantillons : la plupart des méthodes de dosage se font en solution ou l'environnement chimique de l'analyte est perturbé. L'EPS permet de conserver l'analyte en solution, dans son milieu d'origine ou dans une nouvelle matrice (éluant).

L'enrichissement des éléments traces, dans un échantillon, peut être accompli de différentes façons telles que: l'évaporation, l'électrodéposition, la précipitation ou encore par extraction liquide-liquide [2-4]. Ces techniques de préconcentration présentent des inconvénients majeurs par rapport à l'extraction en phase solide notamment en termes de coût, sélectivité et de facteurs de préconcentration.

Il apparaît clairement, on se référant au tableau 1, que seule l'extraction liquide-liquide (ELL) est une méthode de préconcentration susceptible de rivaliser avec l'EPS [5]. En effet, l'évaporation conduit à une concentration globale de l'analyte, qui inclus les espèces interférentes, et donc à une perte de sélectivité. L'électrodéposition ne permet de traiter que des solutions concentrées en analytes avec un coût élevé, faible sélectivité et avec des conditions opératoires très sévères. Quant à la précipitation, bien que ce soit une méthode ancienne de préconcentration, elle reste peu employée car elle est très délicate à mettre en œuvre.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes de préconcentration

Techniques de préconcentration	Possibilité d'extraction en milieux aqueux	Sélectivité	Taux de rétention	Référence
Evaporation	+	-	Variable	[6]
Electrodéposition	+++	++		[7]
précipitation	+++	-		[8]
ELL	+++	+++	+++	[9, 10]
SPE	+++	+++	+++	[11]

+++ très performant, ++ performant, + acceptable, - peu performant.

3. Principe de l'extraction en phase solide

L'extraction en phase solide met en jeu des interactions entre un support solide (adsorbant, agent chélatant ou résine échangeurs d'ions,) et une phase, généralement liquide riche en analytes. Le principe de l'extraction en phase solide est donc relativement simple, mais la difficulté de cette technique réside dans les interactions existant entre le soluté, l'adsorbant et la matrice. En effet, un support solide peut être performant pour la rétention d'une espèce donnée dans une matrice donnée. Ce la veut dire que si la matrice est

modifiées (nature, volume, présence d'autres ions interférents,), les facteurs de rétention (taux et sélectivité) changent. Il est donc important de trouver les facteurs opératoires optimaux pour une rétention efficace de l'analyte [12].

Généralement, l'extraction en phase solide se déroule en quatre étapes qui sont détaillées dans la figure 1 [13].

❖ La première étape est le conditionnement par des lavages préliminaires de la résine (support) afin d'éliminer les contaminants (impuretés et produits résiduels de synthèse) piégés dans les pores. Elle permet d'activer les sites de rétention et la solvatisation des groupements fonctionnels pour favoriser les échanges entre le soluté et la phase solide.

❖ La seconde étape est la fixation de l'analyte (sorption en surface et en profondeur) de l'échantillon sur la phase solide. Le but est de provoquer une rétention quantitative des analytes d'intérêts sur le solide, pour un maximum d'efficacité, le contact entre la phase solide et l'échantillon doit être optimal.

❖ L'étape suivante est le lavage de la phase solide afin d'éliminer les interférents faiblement retenus. Un choix du solvant de faibles forces éluantes est conseillé pour n'éluer que les interférents et de conserver la structure et la morphologie de la phase solide.

❖ La dernière étape est celle de l'élution. Il est préférable d'utiliser un éluant modérée capable d'entraîner la totalité du soluté et en évitant la dégradation de la matrice solide. Le choix de l'éluant est aussi guidé par sa facilité d'évaporation, effet sur l'environnement et sa comptabilité avec la technique de séparation suivante.

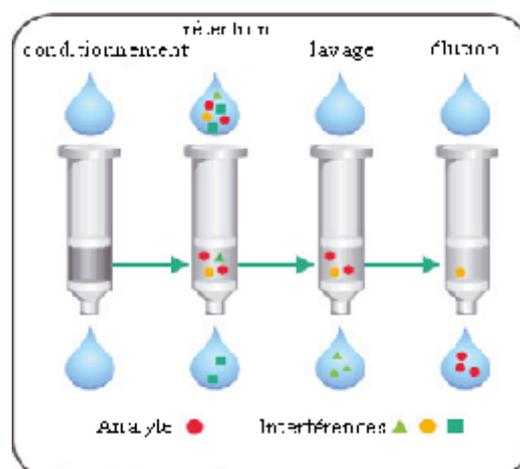


Figure 1. Les quatre étapes constituant une extraction sur phase solide

4. Modes d'interactions entre l'analyte et la phase solide

Les performances de l'extraction en phase solide sont régies par le type d'interactions analyte/solide qui peuvent être de différentes natures.

a. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface. L'analyte est retenu sur la surface du solide suite à des interactions superficielles. Ces interactions sont soit de nature physique ou chimique.

✓ Physisorption

La force électrostatique résultante au sein de l'adsorbant est nulle, ce qui implique que la charge électrostatique totale est nulle. Par contre la force électrostatique superficielle résultante est différente de zéro (existe), elle induit des interactions type Van der Waals entre l'analyte et l'adsorbant. Ce mécanisme est réversible et le soluté et l'adsorbant ne subit aucune modification.

✓ Chimisorption

Ce mécanisme consiste à la formation d'une véritable liaison chimique (covalente ou ionique) entre l'analyte et l'adsorbant, il est peu réversible (nécessite une énergie pour le processus de désorption). Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kcal/mole (< 20 kcal/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce mode intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec l'analyte adsorbé [14].

b. Echange d'ions

C'est un procédé de concentration et de purification des solutions diluées par percolation de solutions sur des résines échangeuses d'ions (cationiques ou anioniques), certains ions sont fixés sélectivement en fonction des résines et du milieu considéré. La régénération de la résine se fait par élution (en général une solution acide ou basique) qui permet de récupérer les ions purifiés à forte concentration. 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) [15]. Lorsque l'ion métallique est sous forme de complexe anionique, les ions complexés sont alors fixés sur des résines échangeuses d'anions. La capacité des phases échangeuses d'ions vis-à-vis des espèces ioniques dépend du nombre de sites échangeurs d'ions par unité de masse de phase solide.

c. Chélation ou Complexation

Le support solide doit comporter des groupements fonctionnels (agents phosphorés, hydroxydes, amines...) capable de former des liaisons de coordination avec l'ion. Ces

groupements fonctionnels vont conférer au support sa sélectivité. La molécule portant les sites sièges de la complexation est généralement appelée ligand ou agent chélatant.

Les agents chélatants sont des ligands qui peuvent se lier à un métal par plus d'un atome. Ce sont généralement des composés organiques contenant des groupes anioniques et des atomes donneurs d'électrons (caractère basique) qui peuvent se substituer aux molécules d'eau de solvatation associés aux ions métalliques, et ainsi former des composés neutres appelés "chélates". Les agents chélatants les plus souvent utilisés pour l'extraction d'éléments-traces, à partir de milieu aqueux, sont: les β -dicétones, les dithizonés (diphénylthiocarbazone), 8-hydroxyquinoline et les dithiocarbamates. Ces ligands peuvent être polyfonctionnels et occupent une ou plusieurs positions dans la sphère de coordination de l'ion métallique, formant ainsi un composé cyclique contenant généralement cinq ou six chaînons.

5. Différents modes d'extraction en phase solide

Selon le type de soluté à extraire et la nature de la phase solide, l'EPS, peut être adaptée de manière à favoriser préférentiellement un mécanisme de rétention. Ainsi, en fonction de la nature du support, on distingue : l'EPS inverse, l'EPS normale, l'EPS par échange d'ion et l'EPS chélatante [16].

Tableau 2 : Différents modes d'extractions en EPS

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

Le choix de la méthode de préconcentration est conditionné par l'analyte à extraire. Le support solide devra présenter une très bonne sélectivité vis-à-vis du soluté, donnant lieu à une bonne séparation des autres composés contenus dans la matrice. D'après le tableau 3 suivant, les EPS en phase inverse et normale sont peu sélectives et conduisent à des facteurs de préconcentration relativement faibles [17]. L'EPS par échange d'ions permet d'améliorer les taux de rétention et la sélectivité.

Tableau 3 : Efficacité des différents modes d'extraction

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

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

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

2. Supports solides pour l'extraction en phase solide

2.1. Critères de sélection des supports

De nombreux supports solides peuvent être utilisés en EPS. Pourtant, tous ne sont pas adaptés car ils ne présentent pas les propriétés essentielles pour une telle application. Le choix du support solide est défini par un certain nombre de critères. Parmi ceux-ci, on distinguera les propriétés physiques et chimiques.

A. Propriétés physiques

De part son principe, l'extraction en phase solide fait intervenir un support solide poreux interagissant avec une phase liquide. Ce matériau doit donc posséder des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. L'ensemble des pores définit "la porosité totale" du matériau qui peut être exprimée par le volume poreux (le volume des pores (ouverts ou fermés) par rapport au volume du support) [18]. La porosité d'un matériau peut se présenter sous différentes formes comme c'est montré dans la figure ci-dessous.

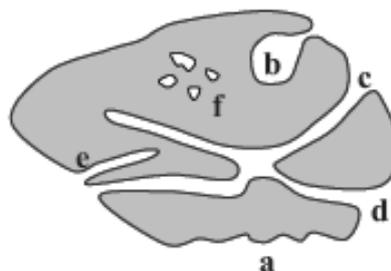


Figure 2 : Section schématisée d'un solide poreux

Le matériau présente une porosité de formes variables :

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

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

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

Les pores sont généralement nommés et classés en fonction de leur diamètre (d) selon la définition donnée par l'IUPAC [19] :

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

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

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

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

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

➤ La distribution des tailles des pores qui correspond à la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores. Par ailleurs, le support peut se présenter sous forme de particules sphériques ou non selon le procédé de fabrication. Cependant, la taille de ces particules devra être supérieure à $250\text{-}300 \mu\text{m}$ afin d'empêcher le colmatage des filtres. Enfin, la densité du support devra être aussi supérieure à celle de la matrice. Dans le cas contraire, les particules (support) risquent de surnager, entraînant une extraction de mauvaise qualité [20]. La stabilité mécanique ainsi que la stabilité thermique sont également très importantes.

Les particules doivent être résistantes à haute compression et assez élastiques pour permettre des débits de percolation élevés. La température ne doit pas modifier ni la nature du support ni sa texture [21].

B. Propriétés chimiques

L'hydrophilie d'un support est un paramètre essentiel : plus le support est hydrophile, plus la qualité du contact avec la phase aqueuse sera meilleure et l'extraction sera d'autant plus performante. Par ailleurs, le support devra présenter une bonne stabilité chimique, principalement vis-à-vis des solutions fortement acides, basiques et des solvants organiques auxquels il sera nécessairement confronté. La grande diversité des supports solides disponibles est l'un des points forts de l'extraction en phase solide [22]. Classiquement, les supports sont divisés en deux grandes catégories : les supports inorganiques et les supports organiques.

2.2. Supports inorganiques

Parmi les supports inorganiques les plus employés, la silice et les oxydes métalliques. Ils se positionnent en tête des supports inorganiques utilisés vue leurs stabilités thermiques et mécaniques, en plus il y a la possibilité d'ajouter des groupements fonctionnels selon les objectifs de la préconcentration. De cette classe de support, on peut citer :

❖ La silice

La silice est un solide poreux amorphe [23]. Elle comporte des groupements silanols (Si-OH) en surface. Selon les conditions de préparation, elle peut présenter des surfaces spécifiques variables de 50 à 500 m².g⁻¹, des diamètres de pores de 5 à 10 nm et des tailles de particules allant de 40 à 60 µm. Il existe une large gamme de silices commercialisées avec des prix raisonnables. Elles sont stables à la fois mécaniquement et thermiquement. Par la présence des groupements silanols, les silices ont tendance à adsorber de l'eau, mais elles ne gonflent pas. Les groupements hydroxydes sont des échangeurs d'ions capables de retenir certaines espèces. Cependant la rétention est très peu sélective et n'est effective que dans une gamme de pH relativement étroite : à pH acide les silanols sont protonés (diminution des propriétés complexantes) et à pH basique, la silice est hydrolysée. La silice est généralement employée pour la rétention d'analytes en milieu organique ou semi-aqueux, l'eau étant trop éluant.

❖ Les silices greffées

Face aux problèmes rencontrés avec les silices classiques, une alternative serait de masquer les groupements silanols par des espèces chimiques. De plus, ces groupements organiques pourraient conférer aux supports initiaux une certaine sélectivité. Les modifications chimiques couramment réalisées sur les silices sont l'estérification, l'organosilanisation, la chloration (suivie d'une réaction avec un réactif de Grignard ou un composé organolithien). Il est également possible d'adsorber une molécule organique sur la silice par des interactions faibles. Dans les deux cas, les propriétés du support modifié résultent de l'espèce organique greffée.

Néanmoins, les modifications chimiques des silices ne sont pas homogènes en particulier à cause de gênes stériques générées par les greffons. En raison de leur nature amorphe et des modes de synthèse, les silices présentent une double distribution poreuse (mésopores et micropores).

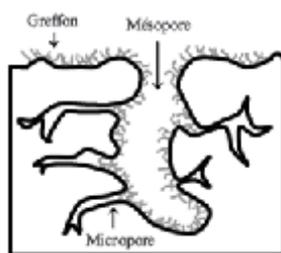


Figure 3 : Section schématisée d'une silice poreuse greffée

Quelques exemples d'application des silices greffées pour l'extraction d'analytes en milieu aqueux sont répertoriés dans le tableau 4. Les silices greffées apolaires sont des supports couramment employés pour l'extraction des polluants organiques. Pour l'isolation d'espèces métalliques, les silices fonctionnalisées par des groupements polaires ou échangeurs cationiques sont préférées. Il est cependant envisageable d'utiliser les silices greffées apolaires pour la rétention des cations métalliques en faisant intervenir un agent chélatant. C'est alors le complexe ligand/métal qui sera adsorbé par la silice greffée [24,25].

Tableau 4. Silices greffées utilisées en EPS

Greffons	Polarité	Espèces retenues	Réf.
Octadécyle	Fortement apolaire	Polluants(naphtalène, diéthylphtalate, phénol, 2-chlorophénol)	26
Octyle	Apolaire		
Ethyle	Faiblement apolaire		
Cyclohexyle			
Cyanopropyle			
Amidinothioureido	Polaire	Ag, Au, Pd	27
Aminopropyle	Echangeur cationiques	Cu	28

❖ Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques, les plus utilisés en extraction liquide-solide sont [29] : le TiO_2 , l' Al_2O_3 , le ZrO_2 et le MgO . Les propriétés complexantes de ces oxydes sont gouvernées par les caractéristiques suivantes :

- ✓ surface spécifique,
- ✓ quantité d'hydroxydes,
- ✓ impuretés de surface,
- ✓ structure du cristal et défauts.

Comme les silices, ils présentent des groupements hydroxydes en surface qui rendent l'ajustement du pH crucial pour extraire l'analyte cible dans des conditions optimales. Les oxydes métalliques sont obtenus par l'extraction des minerais naturels (par exemple, bauxite pour l'alumine, rutil pour le titane,). Il est difficile de parvenir à une forme de particules et à une taille de pores adaptées à l'extraction en phase solide. Par ailleurs, leur coût est élevé en raison des procédés de production. Pour toutes ces raisons, les oxydes métalliques sont peu employés en EPS.

2.3. Supports organiques

❖ Les charbons

Les charbons, dont il existe une grande variété avec des propriétés diverses, sont des supports organiques non polymères. Leur surface spécifique élevée et leur pouvoir adsorbant font d'eux des supports très populaires et cela dans différents domaines.

❖ Charbon actif

Il est généralement produit à partir des ressources naturelles (bois, écorces, pâtes de bois, coques de noix de coco, noyaux d'olives), des matériaux fossiles (houille, tourbes, lignite) ou encore des résidus pétroliers, de pneumatiques [30]. Sa surface spécifique est largement supérieure aux supports solides classiques (de 400 à 2500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Les charbons actifs sont commercialisés sous forme de poudre ou de granulés, ce dernier type de mise en forme étant beaucoup plus coûteux. Ils présentent une bonne stabilité mécanique. Ce sont des supports hydrophobes qui peuvent adsorber à la fois les gaz et les liquides. De ce fait, ils sont très utilisés dans de nombreux domaines tels que : la chimie, la médecine et l'agroalimentaire [31]. Cependant, leur application en EPS est limitée du fait d'une faible sélectivité et d'une fonctionnalisation difficile. Ils sont généralement modifiés par oxydation sous air ou par oxydation acide [32-34], améliorant ainsi leurs propriétés complexantes [35].

Le charbon actif possède deux caractères donnant lieu à deux types d'interactions :

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

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

❖ Carbone graphite

Cette nouvelle génération de charbons est apparue dans les années 1970. Le carbone graphite est obtenu par chauffage du noir de carbone à 2700-3000 °C sous atmosphère inerte. Comme le charbon actif, la sélectivité du carbone graphite est faible, voire inexistante. Il présente un caractère majoritairement hydrophobe mais la présence d'hétérogénéités chargées positivement en surface permet une extraction par échange d'ions ou en phase inverse. Les interactions supports/analytes mises en jeu sont très fortes et peuvent aller jusqu'à l'adsorption irréversible. Par ailleurs, le carbone graphite est non poreux, offrant une surface spécifique faible et des propriétés mécaniques peu satisfaisantes. Son utilisation en EPS est donc limitée à la préconcentration de polluants organiques polaires principalement [36].

❖ Carbone graphite poreux

Le carbone graphite poreux (CGP) est apparu dans les années 1980. Introduit dans des colonnes chromatographiques, le carbone graphite poreux est employé pour la préconcentration de composés phénoliques polaires (excellente sélectivité pour ce type de composés) [20]. Les CGP sont capables de retenir les cations métalliques à partir des solutions aqueuses. Une modification de la surface, par exemple par de l'acide oxalique, peut permettre d'améliorer nettement leurs propriétés complexantes [37].

A. Les polymères naturels

Il existe un nombre important de polymères naturels mais très peu peuvent être utilisés en extraction en phase solide. En effet, leur mise en forme est complexe et l'obtention de gels ou de billes peut s'avérer parfois impossible.

❖ Cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire de glucose constituant les végétaux (bois et coton principalement). Les homopolymères forment des liaisons hydrogènes qui créent ainsi un réseau tridimensionnel [21]. La cellulose retient efficacement les éléments traces métalliques contenus dans les eaux contaminées. La capacité d'adsorption peut être améliorée par fonctionnalisation notamment par des groupements amines quaternaires et acide iminodiacétique [38,39]. La cellulose est généralement commercialisée sous forme de poudre, elle est donc peu employée en EPS. Cependant, de nouveaux supports plus adaptés sont en cours de développement. Par exemple, l'Aérocélulose avec une forte porosité (> 90 %) et une surface spécifique élevée, semble avoir un avenir prometteur dans ce domaine [40].

La cellulose peut être également modifiée chimiquement donnant lieu à différents dérivés dont l'acétate de cellulose. Ce dernier est l'un des plus courants et une fois conditionné sous forme de membrane, il trouve des applications en EPS : extraction des protéines et des espèces métalliques [41,42].

❖ Chitosane

Le chitosane est un polysaccharide produit par désacétalysation chimique ou enzymatique de la chitine (principal constituant de l'exosquelette d'insectes et de crustacés). Il est employé dans les produits cosmétiques et diététiques, les biomatériaux et pour le traitement des eaux usées (filtration des métaux lourds, des graisses et certains composés phosphorés). Sa capacité d'adsorption est due principalement à la flexibilité de la chaîne polymère lui permettant d'adopter la configuration appropriée et à l'hydrophilie générée par les groupements hydroxydes [43]. Ce polymère contient également un grand nombre de groupements amines pouvant servir de sites réactifs à une modification, par exemple par la 8-hydroxyquinoline, pour la rétention d'espèces métalliques [44,45]. Sous forme de microsphères, il est employé pour la détection d'éléments traces métalliques depuis quelques années.

B. Les polymères organiques de synthèse

Face aux différents problèmes rencontrés, les polymères organiques de synthèse semblent être une alternative intéressante. En effet, leur procédé de préparation va définir les propriétés physico-chimiques, mécaniques, texturales (surface spécifique, porosité) et complexantes du support final. De plus, le type de polymérisation va donner la forme du polymère :

- ✓ polymérisation en suspension pour l'obtention de billes,
- ✓ polymérisation en masse pour l'obtention de bloc ou de poudre.

Les polymères organiques les plus couramment employés en EPS sont :

❖ Copolymères PS-DVB et leurs dérivés

Les copolymères styrène-divinylbenzène (PS-DVB) sont les polymères synthétiques les plus utilisés en extraction en phase solide. Ils sont produits par copolymérisation en suspension du styrène et du divinylbenzène, donnant lieu à des particules sphériques. Ils ont été largement développés par la société Rohm et Haas sous l'appellation Amberlite®. Ce sont des supports présentant une grande surface spécifique et une porosité élevée. Ils sont fortement hydrophobes et sont utilisés principalement pour l'extraction des composés organiques contenus dans les eaux. D'autres résines PS-DVB sont commercialisées par la société Dow Chemical tels que la DOWEX OPTIPORE L493 et V503 avec un diamètre de pores beaucoup plus faible et des surfaces spécifiques supérieures. Par conséquent, il existe divers copolymères PS-DVB avec des caractéristiques texturales très différentes (Tableau 5).

Tableau 5 : Exemples de copolymers PS-DVB commerciaux

Fournisseur	Résines PS-DVB	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Porosité (%)	Diamètre des Pores (nm)	Diamètres des billes ($\mu.m$)
Rohm et Haas	Amberlite XAD-2	300	> 65	9	300-840
	Amberlite XAD-4	>750	> 50	5-8	300-1200
	Amberlite XAD-16	>800	> 55	20-25	30-1200
	Amberlite XAD-1180	>450	> 60	40-45	200-1900
	Amberlite XAD-1600	>700	> 55	8-12	400 ± 50
Dow Chemical	Dowex optipore L493	>1100	-	4.6	300-750
	Dowex optipore V503	>1100	-	3.6	1000

Les résines Amberlite, sont beaucoup plus employées que les résines Dowex optipore et font l'objet de nombreux travaux de recherche [20]. De plus, Rohm et Haas a élargi sa gamme de copolymères PS-DVB permettant ainsi de répondre à une demande diverse et accrue.

Comme pour les silices, il est également possible de greffer des groupements échangeurs d'ions de type acide sulfonique (Amberlite IR120 et IRN77) pour la rétention des espèces cationiques ou de type ammonium quaternaire (Amberlite IRA400 et IRN78), amine (Amberlite IRA96) ou amine tertiaire (Amberlite IRA67) pour la rétention des espèces

anioniques. L'Amberlite IRC748 est une résine à base de PS-DVB définie comme chélatante puisqu'elle comporte des groupements acides iminodiacétiques.

❖ Polyacrylates

Des polymères de type polyacrylate ont également été développés par la société Rohm et Haas pour des applications pharmaceutiques et médicales (Tableau 6). Bien que cette gamme soit moins étendue que les copolymères PS-DVB, Rohm et Haas tend à faire évoluer ces supports commercialisés par une amélioration des propriétés texturales.

Les polymères de type polyacrylate peuvent faire l'objet de travaux de greffage par la sélection de monomères acrylates appropriés. Ainsi, les groupements époxy du glycidyl méthacrylate (GMA) permettent l'introduction d'un agent chélatant, améliorant d'une part l'hydrophilie du support et d'autre part les propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques contenus en milieu aqueux [46].

Tableau 6 : Exemples de résines polyacrylates commerciaux

Résines	Nature chimique du support	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Porosité (%)	Diamètre des pores (nm)	Diamètres des billes (μm)
Amberlite XAD-7	Polyacrylate	450	-	8	300-840
Amberlite XAD-7 HP		380	> 50	45-50	300-1200
Amberlite XAD-8	polyméthacrylate	140	-	25	300-840

❖ Polyéthylène et polytétrafluoroéthylène

Bien que très peu employés, le Polyéthylène (PE) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont également des polymères adaptés à l'extraction en phase solide par leur stabilité chimique [02]. Ils sont capables de retenir des chélates [47] qui sont facilement élués (faible volume de solvant), d'où un facteur de préconcentration élevé [48].

3. Choix du support

Il existe un grand nombre de supports solides pouvant être employés en EPS. Il est donc important de les comparer sur les critères de sélection énoncés précédemment (tableau 7). Bien que les résines PS-DVB aient une surface spécifique inférieure à celle des charbons actifs, elles se distinguent largement des autres supports. Elles ne possèdent aucun groupement résiduel de surface capable de créer des interactions secondaires non désirées (cas des silices et

des charbons). L'élution des analytes retenus est donc à la fois facile et complète. Les résines PS-DVB sont stables chimiquement, pouvant être employées sur une large gamme de pH comme le carbone graphite poreux. Les stabilités mécanique et thermique de ces copolymères ne sont pas les meilleures mais elles sont acceptables dans le cadre d'une application en EPS. Il est important de noter que l'obtention des supports solides sous forme de particules sphériques est rare excepté pour les silices, le carbone graphite poreux, les polyacrylates et les PS-DVB. De plus, de nouvelles fonctionnalités chimiques peuvent être facilement introduites sur les résines PS-DVB grâce aux cycles aromatiques constituant le réseau polymère. Par rapport aux attentes spécifiées, pour un support solide appliqué en EPS, les polymères synthétiques PS-DVB représentent le meilleur compromis.

Les résines à base de PS-DVB commercialisée par Rohm et Haas semble donc être un support de choix pour l'extraction en phase solide des métaux par ses propriétés texturales et sa stabilité physique, chimique, mécanique et thermique.

Tableau 7 : Comparaison des supports solides employés en EPS

Supports	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Types de pores	Taille et forme des Particules (µm)	Homogénéité de surface	Stabilité		
					Chim.	Méca.	Therm.
Silices classiques	50-500	Micro et méso	Sphères de 40 à 60	-	+	++	+++
Silices greffées		Méso		-	++	++	+++
Oxydes métalliques	≈ 100	x	Poudre ou grains	-	++	++	+++
Charbons actifs	400-2500	Micro, méso et macro		-	+++	++	+++
Carbone graphite	≈ 100	x		-	+++	-	+++
PCG	≈ 100	Micro et méso	Sphères de 40 à 60	++	+++	++	+++
Polyacrylates	≈ 400	Méso	Sphères	+++	+++	++	++
PS-DVB	≤ 45	Méso	Sphère > 200 µm	+++	+++	++	++

+++ Très performant, ++ performant, + acceptable, - peu performant ou inadapté.

4. Fonctionnalisation des supports

L'EPS chélatante est une méthode adaptée à la rétention des espèces métalliques contenues en milieu aqueux. Elle fait intervenir un ligand qui va modifier les propriétés complexantes du support solide initial et éventuellement introduire la notion de sélectivité. En effet, les fonctionnalités présentes sur ce ligand vont permettre de retenir préférentiellement certains analytes.

4.1. Choix du ligand

Le choix d'un ligand est important et dépend du type de métal à extraire [49]. Pour une application en EPS, un ligand doit répondre à un certain nombre de critères [50]:

- Le ligand doit interagir fortement mais réversiblement avec l'analyte cible,
- Le ligand doit pouvoir former des complexes de type 1:1 avec les métaux à extraire, permettant ainsi une occupation optimale des sites complexants,
- La réactivité du ligand doit être suffisante pour permettre son greffage sans modifier l'environnement des sites complexants.

L'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique), le PAR (4-(2-pyridylazo)résorcinol) et les éthers couronnes peuvent être cités parmi les ligands couramment employés pour la complexation des ions métalliques en solution [51]. Par ailleurs, il est important de prendre en compte les problèmes liés à la complexation des métaux sur supports solides. Les constantes de complexation et la stœchiométrie du complexe peuvent se retrouver modifiées ainsi que les cinétiques de diffusion de la solution dans le support.

L'introduction d'un ligand sur un support solide commercial peut se faire selon deux voies : imprégnation physique ou greffage qui sont détaillés ci-dessous.

4.2. Imprégnation du ligand sur support solide

1. Principe

Dans l'imprégnation physique, le ligand sélectionné est dissous dans un solvant organique et cette solution est mise en contact avec le support solide pendant un certain temps. Puis le support solide (l'adsorbant) est filtré, rincé avec le même solvant ou un éluant plus fort et enfin séché. Le choix du solvant est très important. Il doit solubiliser entièrement le ligand et gonfler le support solide (polymère poreux) afin d'atteindre le maximum de sites. Le ligand est immobilisé sur le support solide par adsorption physique, mettant en jeu des liaisons ioniques ou des forces de Van der Waals.

On distingue deux types d'imprégnation selon le mécanisme de dépôt sur le support, l'imprégnation avec interactions où l'imprégnation sans interactions [13, 52].

A.L'imprégnation avec interaction

Dans ce cas, le ligand interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals ou ionique. Le ligand se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et celle du support, la surface spécifique du support, la température, le pH, etc...

Ce types d'imprégnation est le cas le plus fréquent et résulte d'opération d'échange cationique ou anionique après le contact entre la solution et le support.

B.L'imprégnation sans interactions

Dans l'imprégnation sans interaction, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le ligand. Lors de l'imprégnation sans interaction deux cas peuvent être distingués selon que le volume poreux du support est remplie au départ par de l'air ambiant ou par le solvant. L'imprégnation est dite "capillaire" dans le premier cas et "diffusionnelle" dans le second cas.

L'imprégnation capillaire est principalement caractérisée par son exothermicité, et par les pressions capillaires développées dans les pores. Un dégagement de chaleur se produit lors de la substitution de l'interface solide-gaz par l'interface solide-liquide.

L'imprégnation diffusionnelle nécessite la réalisation dans un premier temps un mouillage du support par le solvant, puis son immersion dans une solution contenant le ligand solubilisé. Le ligand va diffuser au sein des pores du solide sous l'effet d'un gradient de concentration entre la solution extra-granulaire et le solvant intra-granulaire.

Cette technique est très utilisée dans la sorption de plusieurs cations métalliques à partir de divers milieux. Le tableau 8 suivant, donne quelques exemples de supports solides imprégnés par des ligands et utilisés dans la rétention de quelques cations métalliques.

Tableau 8: Exemples d'imprégnation de supports appliqués dans la rétention des métaux

Support	Agent extractants	Espèce retenue	Réf.
XAD-2 (Résine macroporeuse)	- di-2-ethylhexyl phosphoric acid - (D ₂ EHPA)	Zn(II)	[53]
	Triisobutyl phosphine sulfide	Au(III)	[54]
Amberlite XAD-4 (Résine poreuse)	Trioctylamine (TOA)	Au(III), Pd(II), Pt(II)	[55]
Amberlite XAD-2	di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), tri-n-octyl-phosphine oxide (TOPO)	Zn(II), Cu(II), Cd(II)	[56]
Amberlite XAD-2	tri-n-dodecylammonium chloride.	Au(III)	[57]
Amberlite XAD-7 HP	Bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)	Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn	[58]
Amberlite XAD-7	Aliquat 336	Cr(VI)	[59]
Amberlite XAD-7	trioctylphosphine oxide (Cyanex 921)	Fe(III)	[60]
XAD-2, XAD-4, XAD-16 and XAD-7	2-ethylhexyl hydrogen 2- ethylhexyl phosphonate (PC-88A)	La(III), Sm(III), Yb(III), Tb(III)	[61]
Amberlite XAD-7	di(2-ethylhexyl) phosphoric acid	Cd(II)	[62]
Amberlite XAD-2	Dialkyl dithiophosphoric acid	Cu(II)	[63]
Amberlite XAD-4	octacarboxymethyl-C- methylcalix[4]resorcinarene	Th(IV), U(VI)	[64]

2. Avantages et inconvénients de l'imprégnation

L'imprégnation est une méthode attractive car elle est simple, rapide et facile à mettre en œuvre. Elle permet également d'obtenir des facteurs de préconcentration satisfaisants. Par ailleurs, aucune interaction supplémentaire n'est introduit car le ligand est simplement adsorbé à la surface du support et non lié par un pont chimique à ce dernier. Cependant, du fait de ces phénomènes de physisorption, le ligand est facilement élué, notamment au cours de la régénération du support solide. Cela devient un inconvénient majeur pour l'imprégnation, bien que les interactions de faible énergie facilitent l'étape de régénération.

Bien que l'imprégnation de ligand sur le support solide conduise à des propriétés complexantes intéressantes, les adsorbants ne peuvent être introduits dans des systèmes d'analyse en ligne en raison des problèmes d'éluion. Par conséquent, l'imprégnation est une technique ponctuelle et peu utilisée qui tend à être remplacée par le greffage (fonctionnalisation chimique).

4.3. Greffage d'un ligand sur un support solide

A. Principe

Le greffage est une modification non réversible du support réalisée par réactions chimiques. Des liaisons covalentes, généralement nommées « ponts », interviennent entre le ligand et l'adsorbant. Certains supports tels que la résine Amberlite® XAD-4 nécessitent dans la plupart des cas de passer par une étape préliminaire de fonctionnalisation. Différents groupements peuvent être fixés sur les cycles aromatiques par des réactions classiques de chimie organique, les plus courants étant les groupements organophosphorés [65-67]. Les résines PS-DVB font donc l'objet de nombreuses activations, ouvrant ainsi des perspectives de greffage intéressantes. Une fois les supports activés, le couplage avec le ligand peut être réalisé. Le pont ainsi formé doit être stable chimiquement et thermiquement, notamment dans les futures conditions d'application. Le couplage doit être efficace, rapide et ne doit pas engendrer de réactions secondaires susceptibles d'introduire de nouveaux groupements fonctionnels. La conservation de la structure et de la stabilité initiale du polymère est aussi souhaitée, des conditions dites « douces » sont donc généralement préférées. Il est préférable que les réactifs employés pour le greffage soient faiblement voire non toxiques, peu coûteux pour une éventuelle industrialisation. Ces derniers critères sont difficiles à respecter au regard de la première étape d'activation des résines vierges.

B. Avantages et inconvénients d'un greffage

Le greffage d'un agent chélatant sur un support solide présente des avantages indéniables, comparé à une simple imprégnation physique. Parmi ces avantages on peut citer :

- Le ligand n'est pas élué par le passage de solvants organiques ou de solutions acides ou basiques,
- L'étape de régénération peut être réalisée dans des conditions optimales sans modifier pour autant les performances du support.

Toutefois, le greffage est un procédé se déroulant en plusieurs étapes dans un milieu hétérogène. Il est donc parfois difficile de contrôler l'activation et le greffage, en particulier les sites spécifiques où ont lieu les réactions. Cela peut alors conduire à une réactivité inégale des groupements fonctionnels qui deviennent plus ou moins accessibles. Ces problèmes de diffusion des réactifs au sein des matériaux poreux peuvent conduire à des fonctionnalisations non reproductibles [36,68].

Cependant, bien que le greffage soit un procédé complexe, il donne lieu à des supports plus stables, présentant des facteurs de préconcentration supérieurs à ceux obtenus par imprégnation.

4.4. Fonctionnalisation des supports solides par polymérisation en suspension

Une autre voie, encore peu explorée, pour l'obtention des supports solides fonctionnalisés consiste à fonctionnaliser les supports solides au cours de la polymérisation en suspension. Dans certains cas, il est possible de copolymériser un monomère comportant le ligand avec un agent réticulant. L'intérêt est de préparer en un nombre limité d'étapes le réseau polymérique comportant le ligand [69,70].

Ce procédé hétérogène met en jeu deux phases non miscibles : une phase aqueuse et une phase organique contenant le ou les monomères et l'amorceur. Le mélange de ces deux systèmes conduit à la formation de fines gouttelettes qui sont généralement assimilées à des micro-réacteurs. Les particules ainsi créées sont maintenues en suspension tout au long de la réaction par une agitation mécanique adaptée dans un réacteur (Figure 4). Le polymère obtenu sera non miscible avec la phase aqueuse ce qui facilite son extraction. La fonctionnalisation au cours de la polymérisation en suspension est un procédé largement employé industriellement du fait qu'il présente des avantages indéniables par rapport au greffage et à l'imprégnation, tels que :

- contrôle de la quantité du ligand introduite,
- possibilité d'étude de la mobilité du greffon sur les propriétés de rétention des ions métalliques,
- contrôle de la texture des copolymères par les facteurs intrinsèques de polymérisation,
- reproductibilité de la préparation des supports en termes de quantité de ligand,
- diminution du nombre d'étapes de synthèse,
- limitation de l'emploi de réactifs dangereux et/ou toxiques.



Figure 4 : Réacteur à double enveloppe pour polymérisation en suspension

4.4.1. Inconvénients de la polymérisation en suspension

La maîtrise des conditions de copolymérisation en suspension (facteurs intrinsèques et extrinsèques) pour l'obtention des supports solides adaptés à la SPE (surface spécifique, forme et taille des particules) est difficile. De plus, l'introduction d'un monomère fonctionnalisé au système peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés finales du matériau. C'est pourquoi cette voie de fonctionnalisation reste encore peu explorée pour la préparation des supports solides pour l'EPS.

5. Conclusion

L'extraction en phase solide chélatante est une méthode de préconcentration particulièrement adaptée à l'extraction des espèces métalliques en milieu aqueux. Bien qu'il existe une large gamme de supports solides (organiques et inorganiques) pouvant être employés, les supports polymères organiques de synthèse sont les plus appréciés pour leurs stabilités thermique, chimique et mécanique mais surtout pour leurs propriétés texturales (surface spécifique, porosité). De plus, leur sélectivité peut être améliorée par l'incorporation d'un ligand qui peut notamment se faire par imprégnation, greffage ou copolymérisation en suspension. Les trois voies de synthèse d'extractant solide conviennent parfaitement à l'extraction en phase solide et seront donc abordées au cours de cette étude dans la synthèse des extractants organophosphorés solide.

Références

- 1- J. Bernard, Fonctionnalisation des copolymères EVB-DVB par copolymérisation et greffage du catéchol pour l'extraction en phase solide d'espèces métalliques en milieu aqueux. Thèse de Doctorat, Université du sud Toulon Var, France, 2008.
- 2- V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003), 1177-1233.
- 3- R.K. Sharma, Solid phase extraction of trace metal ions using low-melting extractants, *Microchemical Journal*, 51(3) (1995), 298-311.
- 4- D.E. Leyden, W. Wegscheider, Preconcentration for trace element determination in aqueous samples, *Analytical Chemistry*, 53(9) (1981), 1059-1065.
- 5- G.W. Stevens, J.M. Perera, F. Grieser, Metal ion extraction, *Current Opinion in Colloid And Interface Science*, 2 (1997), 629-634.
- 6- C. Boutron, S. Martin, Preconcentration of dilute solutions at the 10-12 g/g level by nonboiling evaporation with variable variance calibration curves, *Analytical Chemistry*, 51(1) (1979), 140-145.
- 7- K.W. Cha, C.I Park, S.H Park, Simultaneous determination of trace uranium(VI) and Zinc(II) by adsorptive cathodic stripping voltammetry with aluminon ligand, *Talanta*, 52(6) (2000), 983-989.
- 8- P. Martínez-Jiménez, M. Gallego, M. Valcárcel, Pre-concentration and determination of trace amounts of lead in water by continuous precipitation in an unsegmented-flow atomic absorption spectrometric system, *Analyst*, 112 (1987), 133-1236.
- 9- J. Korkisch, A. Sorio, Determination of seven trace elements in natural waters after separation by solvent extraction and anion-exchange chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 79 (1975), 207-218.
- 10- K. Schwochau, Extraction of metals from sea water, *Topics in Current Chemistry*, 124 (1984), 91-133.
- 11- C.F. Poole, New trends in solid-phase extraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 22(6) (2003), 362-373.
- 12- N.J.K. Simpson, Solid-phase extraction: Principles, techniques and applications, Marcel Dekker: New York (2000), Chapter 1, 1-17.
- 13- L. Humbert, Extraction en phase solide (SPE) : Théorie et applications, *Annales de Toxicologie Analytique* 2010; 22(2): 61-68.
- 14- M.A. Slasli. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, 2002.
- 15- B. Gupta, A. Deep, P. Malik. Extraction and recovery of cadmium using Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 61 (2001) 65-71.
- 16- E.M. Thurmann, M.S. Mills, Solid-phase extraction, John Wiley and Sons: New York (1998), Chapter 2, 25-50.
- 17- S. Boussetta, Greffage de résine et membrane polymères par des agents chélatants : application a l'extraction en phase solide de cations métalliques, Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon Var, France, (2004), 1-195.
- 18- F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'Ingénieur*, P 1050 (2003), 1-51.
- 19- K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985), 603-619.
- 20- J.S. Fritz, Analytical solid-phase extraction, Wiley – VCH: New York (1999), Chapter 3, 28-62.

- 21- L. Jervis, Synthesis and separation using functional polymers, John Wiley and Sons, New York (1988), Chapter 8, 265-304.
- 22- N. Masqué, R.M. Marcén, F. Borrull, New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water, Trends in Analytical Chemistry, 17(6) (1998), 384-394.
- 23- N.J.K. Simpson, Solid-phase extraction: principles, techniques and applications, Marcel Dekker: New York (2000), Chapter 2, 19-38.
- 24- R. Lima, K.C. Leandro, R.E. Santelli, Lead preconcentration onto C-18 minicolumn in continuous flow and its determination in biological and vegetable samples by flame atomic absorption spectrometry, Talanta, 46 (1996), 977-98.
- 25- N.I. Ershova, V.M. Ivanov, Diffuse reflection spectroscopy of indium sorbates with immobilized heterocyclic azo compounds, Analytica Chimica Acta, 364(1-3) (1998), 253-241.
- 26- E. Chladek, R.S. Marano, Use of bonded phase silica sorbents for the sampling of priority pollutants in wastewaters, Journal of Chromatography Science, 22 (1984), 313-320.
- 27- S. Zhang, Q. Pu, P. Liu, Q. Sun, Z. Su, Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation, Analytica Chimica Acta, 452 (2002), 223-230.
- 28- A. Walcarius, N. Lüthi, J.L. Blin, B.L. SU, L. Lamberts, Electrochemical evaluation of polysiloxaneimmobilized amine ligands for the accumulation of copper(II) species, Electrochimica Acta, 44(25) (1999), 4601-4610.
- 29- M. Lehmann, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, Removal of metal ions from dilute aqueous solutions: a comparative study of inorganic sorbent materials, Chemosphere, 39(6) (1999), 881-892.
- 30- E.L.K. Mui, D.C.K. Ko, G. McKay, Production of active carbons from waste tyres – A review, Carbon, 42 (14) (2004), 2789-2805.
- 31- T. Karanfil, J.E. Kilduff, Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants, Environmental Science and Technology, 33 (1999), 3217-3224.
- 32- D.J. Malik, V. Strelko, M. Streat, A.M. Puziy, Characterisation of novel modified active carbons and marine algal biomass for the selective adsorption of lead, Water Research, 36(6) (2002), 1527-1538.
- 33- C.A. Toles, W.E. Marshall, M.M. Johns, Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, Carbon, 37 (1999), 1207-1214.
- 34- S.A. Dastgheib, D.A. Rockstraw, Pecan shell activated carbon: Synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution, Carbon, 39 (2001), 1849-1855.
- 35- W. Bratek, K. Bratek, M. Kuła_Y_Ski, The utilization of waste ion exchange resin in environmental protection, Fuel Processing Technology, 77-78 (2002), 431-436.
- 36- M-C. Hennion, Graphitized carbons for solid-phase extraction, Journal of Chromatography A, 885(1-2) (2000), 73-95.
- 37- C. Merly, B. Lynch, P. Ross, J.D. Glennon, Selective ion chromatography of metals on porous graphitic carbon, Journal of Chromatography A, 804(1-2) (1998), 187-192.
- 38- K. Pyrzyńska, Separation of inorganic selenium species on anion-exchange resins, Analyst, 120 (1995), 1933.
- 39- X. Wang, Z. Zuang, C. Yang, F. Zhyu, The application of flow injection iminodiacetic acid-ethylcellulose membrane preconcentration and separation technique to atomic spectrometry, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 53(10) (1998), 1437-1445.

- 40- R. Gavillon, T. Budtova, Aerocellulose : New highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solutions, *Biomacromolecules*, 9 (2008), 269-277.
- 41- A. Vijayalakshmi, D. Lawrence Arockiasamy, A. Nagendran, D. Mohan, Separation of proteins and toxic heavy metal ions from aqueous solution by CA/PC blend ultrafiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008), 32-38.
- 42- A. Nagendran, A. Vijayalakshmi, D.L. Arockiasamy, K.H. Shobana, D. Mohan, Toxic metal ion separation by cellulose acetate/sulfonated poly(ether imide) blend membranes: effect of polymer composition and additive, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008), 477-485.
- 43- A.O. Martins, E.L. Da-Silva, E. Carasek, M.C.M. Laranjeira, V.T. De Favere, Sulphoxine immobilized onto chitosan microspheres by spray drying : application for metal ions preconcentration by flow injection analysis, *Talanta*, 63 (2004), 397-403.
- 44- A.O. Martins, E.L. Da-Silva, E. Carasek, N.S. Gonçalves, M.C.M. Laranjeira, V.T. De Favere, Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on line preconcentration system, *Analytica Chimica Acta*, 521 (2004), 157-162.
- 45- A.O. Martins, E.L. Da-Silva, M.C.M. Laranjeira, V.T. De Favere, Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline:determination of lead by flow injection flame atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 150 (2005), 27-33.
- 46- M. Haratake, K. Yasumoto, M. Ono, M. Akashi, M. Nakayama, Synthesis of hydrophilic macroporous chelating polymers and their versatility in the preconcentration of metals in seawater samples, *Analytica Chimica Acta*, 561 (2006), 183-190.
- 47- S. Tian, G. Schwedt, Separation of chromate and tungstate by reversed-phase high-performance chromatography using rutin as chelating reagent, *Journal of Chromatography A*, 709(2) (1995), 381-386.
- 48- S. Tian, G. Schwedt, Solid-phase extraction of the chromium(III)-diphenylcarbazone complex prior to ion-pair chromatography and application to geological samples, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 354(4) (1996), 447-450.
- 49- K.L. Hubbard, G.D. Darling, J.A. Finch, Screening ligands for metallurgical applications by the determination of ph of complexation with metals, *Minerals Engineering*, 10(1) (1997), 41-54.
- 50- L. Jervis, *Synthesis and separation using functional polymers*, John Wiley and Sons : New York (1988), Chapter 8, 269.
- 51- D.K. Ueno, T. Imamura, K.L. Cheng, *Handbook of organic analytical reagents*, CRC Press (2000), Second Edition, 615.
- 52- S. Desportes. Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application a la synthèse de catalyseurs supportés. Thèse de doctorat à L'institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2005.
- 53- J. Serarols, J. Poch, I. Villaescusa. Determination of the effective diffusion coefficient of Zn(II) on a macroporous resin XAD-2 impregnated with di-2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA) influence of metal concentration and particle size. *Reactive & Functional Polymers* 48 (2001) 53-63.
- 54- J. Serarols, J. Poch, M.F. Llop, I. Villaescusa. Determination of the effective diffusion coefficient for gold(III) on a macroporous resin XAD-2 impregnated with triisobutyl phosphine sulfide. *Reactive & Functional Polymers* 41 (1999) 27-35.
- 55- T. Saitoh, F. Nakane, M. Hiraide. Preparation of trioctylamine-impregnated polystyrene-divinylbenzene porous resins for the collection of precious metals from water. *Reactive & Functional Polymers* 67 (2007) 247-252.

- 56- J.L. Cortina, N. Miralles, A.M. Sastre, M. Aguilar. Solid-liquid extraction studies of divalent metals with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus extractants. *Reactive & Functional Polymers* 32 (1997) 221-229.
- 57- I. Villaescusa, V. Salvado, J. De Pablo. Solid-liquid extraction of Au(III) from aqueous chloride solutions by tri-n-dodecylammonium chloride impregnated in Amberlite XAD-2 resin. *Reactive & Functional Polymers* 32 (1997) 125-130.
- 58- G.S. Lee, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn From La using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium. *Separation and Purification Technology* 71 (2010) 186–191.
- 59- B. Saha, R.J. Gill, D.G. Bailey, N. Kabay, M. Arda. Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336. *Reactive & Functional Polymers* 60 (2004) 223–244.
- 60- R. Navarro, V. Gallardo, I. Saucedo, E. Guibal. Extraction of Fe(III) from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 resin impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921). *Hydrometallurgy* 98 (2009) 257–266.
- 61- H. Matsunaga, A.A. Ismail, Y. Wakui, T. Yokoyama. Extraction of rare earth elements with 2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexyl phosphonate impregnated resins having different morphology and reagent content. *Reactive & Functional Polymers* 49 (2001) 189–195.
- 62- M. Benamor, Z. Bouariche, T. Belaid, M.T. Draa. Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD-7 impregnated resins containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant. *Separation and Purification Technology* 59 (2008) 74–84.
- 63- A.G. Strikovskiy, K. Jeiabek, J.L. Cortina, A.M. Sastre, A. Warshawsky. Solvent impregnated resin (SIR) containing dialkyl dithiophosphoric acid on amberlite XAD-2: extraction of copper and comparison to the liquid-liquid extraction. *Reactive & Functional Polymers* 28 (1996) 149-158.
- 64- N. Demirel, M. Merdivan, N. Pirinccioglu, C. Hamamci, Thorium(IV) and Uranium(VI) sorption studies on octacarboxymethyl-c-methylcalix[4]resorcinarene impregnated on a polymeric support. *Analytica Chimica Acta* 485 (2003) 213–219.
- 65- S. Zeng-Nian, X. Chun-Hua, W. Xu. Adsorption behavior and mechanism of amino methylene phosphonic acid resin for Ag(I). *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16 (2006) 700-704.
- 66- C.S.K. Raju, M.S. Subramanian. DAPPA grafted polymer: an efficient solid phase extractant for U(VI), Th(IV) and La(III) from acidic waste streams and environmental samples. *Talanta* 67 (2005) 81–89.
- 67- A. Deepatana, M. Valix. Recovery of nickel and cobalt from organic acid complexes: adsorption mechanisms of metal-organic complexes onto aminophosphonate chelating resin. *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006), 925–933.
- 68- K. Lewandowski, F. Svec, J.M. Fréchet, Preparation of macroporous, monodisperse, functionalized styrene–divinylbenzene copolymer beads: effect of the nature of the monomers and total porogen volume on the porous properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 67 (1998), 597–607.
- 69- R.A. Beauvais, S.D. Alexandratos, Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: An overview, *Reactive & Functional Polymers*, 36(2) (1998), 113-123.
- 70- C.W. Huck, G.K. Bonn, recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction, *Journal of Chromatography A*, 885(1-2) (2000), 51-72.

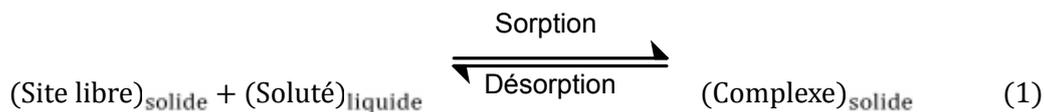
CHAPITRE II

*ETUDE CINETIQUE ET
THERMODYNAMIQUE*

1. Approche thermodynamique

1.1. Equilibre de sorption

La sorption d'un soluté (organique ou minéral) à la surface d'un solide (sol, polymères, charbon actif, zéolithes, oxydes métalliques, ...) est un équilibre entre une réaction de sorption et la réaction inverse de relargage ou de désorption [1], qui peut être schématisé par l'équilibre 1 suivant :



La sorption donc peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K) et par des constantes de vitesse de sorption (k_1) et de désorption (k_{-1}). Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre (ΔG) en cours d'une réaction est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) et la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), en prenant en considération les coefficients stœchiométriques. ΔG est aussi exprimée en fonction de la constante d'équilibre par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K \quad (2)$$

$$\text{Avec } K = \left(\frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} \times a_{\text{soluté}}} \right) \quad (3)$$

$$\text{on obtient } \Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} \times a_{\text{soluté}}} \right) \quad (4)$$

avec : ΔG^0 = variation d'enthalpie libre standard, $R = 8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$, T = température absolue en Kelvin et a = activité (mol.L^{-1})

ΔG devient nulle quand l'équilibre est atteint [2], donc ΔG^0 peut être alors exprimé par l'expression (5) :

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (5)$$

Si $\Delta G < 0$, la réaction est spontanée (ce qui implique $K \gg 1$).

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 est aussi la différence entre les énergies d'activation des réactions de sorption (E_1) et de désorption (E_{-1}) selon l'équation 6 suivante :

$$\Delta G^0 = E_1 - E_{-1} \quad (6)$$

L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse (k) de la réaction par la Loi d'Arrhenius (équation 7).

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (7)$$

avec A : coefficient de fréquence de collision

L'équation 5 peut être exprimé par l'équation 8, suivante:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (8)$$

avec $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$

1.2. Approche expérimentale (isothermes de sorption)

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e , en mol.kg⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide (C_e , en mol.L⁻¹ ou unités dérivées). La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante.

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad (9)$$

avec V : volume de solution, m : masse de solide adsorbant, C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse, q_0 : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nulle ou négligeable).

Plusieurs auteurs, ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Plus récemment, Limousin et al [3] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification (figure 5) et ont classé les isothermes en quatre classes.

- ✓ la forme H, dite de " haute affinité ",
- ✓ la forme L, dite de " Langmuir ",
- ✓ la forme C, dite de " partition constante ",
- ✓ la forme S, dite " sigmoïdale ".

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

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

La forme de type L aura lieu quand le rapport entre la concentration en solution et la concentration sur l'adsorbant diminue avec l'augmentation de la concentration en soluté. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro (solution en faible concentration en soluté), la pente de l'isotherme est constante.

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

La forme C est une droite passant par l'origine (0,0) ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. L'isotherme de type C est souvent utilisé comme un modèle facile d'approximation (pour les faibles concentrations, comme dans le cas des polluants en trace). Mais la simplicité de cette isotherme pourrait conduire à des conséquences erronées, par exemple dans le cas où le solide atteint son taux de saturation, la forme de l'isotherme perd sa linéarité [3].

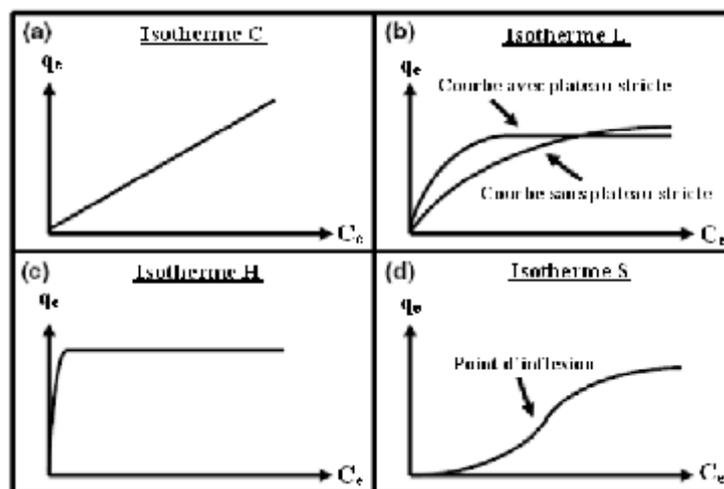


Figure 5: Les quatre types d'isothermes

1.3. Modélisation des isothermes

De très nombreuses publications sont parues depuis le début du 20^{ème} siècle et on continue encore à en produire. Il serait utopique d'en faire une étude bibliographique exhaustive. Seules quelques synthèses et travaux récents ont été pris en compte dans ce travail.

1.3.1. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich [4] est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouche sur une surface hétérogène, et avec interactions entre les molécules adsorbées.

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

$$q_e = k_F \times C_e^n \quad (10)$$

La forme la plus exploitée est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log k_F + n \log C_e \quad (11)$$

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

$$\log K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log k_F + \left|\frac{(n-1)}{n}\right| (\log q_e) \quad (12)$$

Avec : k_F une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. C_e est souvent exprimée en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de k_F est $\text{mg}^{(1-n)}.\text{L}^n.\text{g}^{-1}$.

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

1.3.2. Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir [5]. Les hypothèses initiales émises sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) (la formation d'une monocouche unique), que tous les sites d'adsorption sont identiques (l'énergie d'adsorption est constante), et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre de Langmuir définie ci-dessous:

$$k_L = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)} \quad (13)$$

ou bien

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_L \cdot C_e}{(1 + k_L \cdot C_e)} \quad (14)$$

Avec : k_L : constante d'équilibre de Langmuir, θ : taux de recouvrement, q_e et q_m : sont respectivement les capacités de rétention à l'équilibre et à la saturation.

Le développement linéaire de l'isotherme de Langmuir représenté par l'équation 14, conduit à deux autres formes qui sont aussi très utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{k_L \cdot C_e \cdot q_m}\right) \quad (15)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L \cdot q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right) \quad (16)$$

Notons que q_e et q_m sont exprimées en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et C_e en ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), la constante k_L est exprimée en ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$). Notons aussi que k_L est souvent appelée " b " ou " L " .

On définit un rapport R_L (équation 17) comme une grandeur sans unité indiquant la nature de l'adsorption. L'adsorption est dite favorisé quand R_L tends vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et elle est défavorisé quant R_L tends vers l'unité ($R_L \rightarrow 1$).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (17)$$

1.3.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich (Elovich et Larinov proposé en 1962) [6] est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption en multi-couches. Le taux de recouvrement est exprimé par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = k_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (18)$$

Le développement de l'équation 18, conduit à la forme linéaire du tracé de l'isotherme d'Elovich :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\left(\frac{q_e}{q_m}\right) + \ln(k_E \cdot q_m) \quad (19)$$

avec k_E , constante d'Elovich (en $L \cdot mg^{-1}$).

1.3.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich n'adopte pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir [7]. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_m D.R} = \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2) \quad (20)$$

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

$$(\varepsilon = R \cdot T \ln(C_s/C_e)).$$

L'équation de Dubinin-Radushkevich peut s'écrire sous la forme :

$$\ln q_e = \ln q_m D.R - \left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2 \cdot \left(\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)^2 \quad (21)$$

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln(C_s/C_e)^2$ permet d'atteindre $q_m \cdot D.R$ et E .

Tableau 9 : Principaux modèles d'équilibre

Isotherme	Expression	Forme linéaire	Tracé	Références
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^n$	$\log(q_e) = \log(k_F) + n \cdot \log(C_e)$	$\log q_e$ vs $\log C_e$	[8]
Langmuir	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_L \cdot C_e}{(1 + k_L \cdot C_e)}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \cdot \frac{1}{q_m \cdot k_L} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e}$	[9]
		$\frac{C_e}{q_e} = C_e \cdot \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot k_L}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e	[10]
		$q_e = -\frac{1}{k_L} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs $\frac{q_e}{C_e}$	[10]
		$\frac{q_e}{C_e} = -k_L \cdot q_e + k_L \cdot q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e	[11]
		$\frac{1}{C_e} = k_L \cdot q_m \cdot \frac{1}{q_e} \cdot k_L$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$	[12]
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = k_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\left(\frac{q_e}{q_m}\right) + \ln(k_E \cdot q_m)$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs q_e	[01]
Modèle de Dubinin-Radushkevich	$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2 \cdot \left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)^2$ avec $\varepsilon = R \cdot T \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)$	$\ln q_e$ vs $\ln (C_s/C_e)^2$	[13]

2. Etude cinétique

2.1. Introduction

L'ensemble de la littérature dans le cadre de l'extraction en phase solide [14], considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, chélatants, ...), cinétiquement comprend trois étapes importantes (figure 6) si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

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

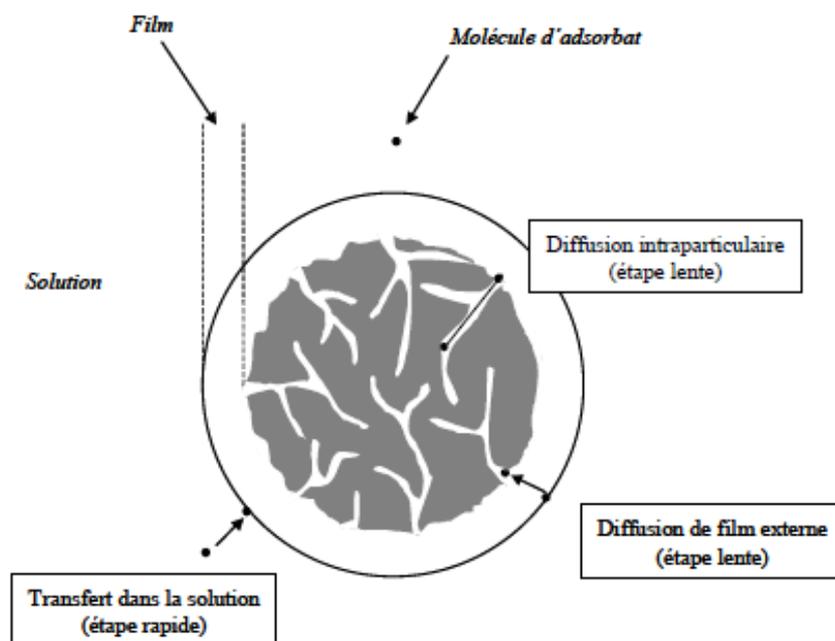


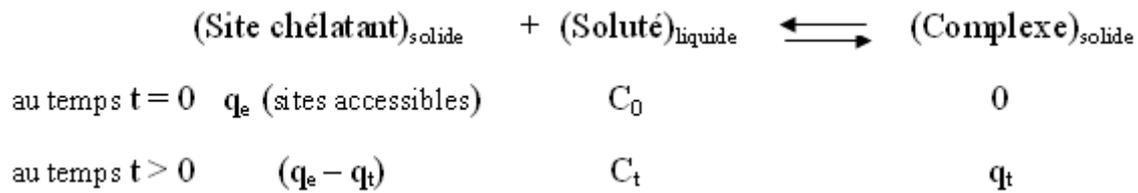
Figure 6 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante), ceci dépend principalement du soluté, de l'adsorbant (ou l'agent chélatant), du mécanisme réactionnel, de l'agitation, et autre ...

La désorption, quand elle a lieu significativement (k_L faible, $n > 1$), présente les mêmes étapes précédentes mais dans l'ordre inverse.

2.2. Réaction globale

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



Globalement, l'expression cinétique de cette réaction de sorption doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption proprement dite (constante de vitesse k_{ads}) et de sa réaction inverse de désorption (k_{des}), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre K_d selon l'équation 22 :

$$K_d = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \quad (22)$$

2.2.1. Expression de pseudo-premier ordre

L'expression d'une adsorption du pseudo-premier ordre [15], (Lagergren, 1898) est donnée par la relation suivante :

$$+ \frac{dq_t}{dt} = k_{\text{ads}} \cdot (q_e - q_t) \quad (23)$$

ou

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{\text{ads}} \cdot t \quad (24)$$

Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo-premier ordre global pour la réaction de sorption, avec un ordre partiel égale à 1 par rapport à la concentration en sites actifs et un ordre partiel égale à 0 par rapport au soluté en solution. C'est un cas particulier de la cinétique globale, en négligeant la réaction de désorption.

2.2.2. Expression du pseudo-second ordre

Une expression aussi très utilisée est celle du pseudo-second ordre [16], Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo 2^{ème} ordre global pour la sorption, avec un ordre partiel égale à 2 par rapport aux sites actifs et un ordre partiel égale à 0 par rapport au soluté, en négligeant la réaction de désorption.

$$+ \frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (25)$$

ou encore

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (26)$$

D'autres réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires :

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left[\frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2}\right] \quad (27)$$

$$\left(\frac{1}{q_t}\right) = \left[\frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2}\right] \cdot \frac{1}{t} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \quad (28)$$

$$\left(\frac{1}{t}\right) = \left[\frac{k_2 \cdot (q_e)^2}{q_t}\right] - [k_2 \cdot q_e] \quad (29)$$

$$\left(\frac{q_t}{t}\right) = [k_2 \cdot (q_e)^2] - [k_2 \cdot q_e \cdot q_t] \quad (30)$$

2.2.3. Expressions du n^{ème} ordre

D'après la littérature [17], la réaction de surface peut être exprimée par une cinétique de n^{ème} ordre global pour l'adsorption (1^{er} ordre partiel par rapport au soluté en phase liquide et n^{ème} ordre partiel par rapport aux sites d'adsorption) et de n^{ème} ordre par rapport aux sites complexés pour la désorption :

$$+ \frac{d\theta_t}{dt} = k_{ads} \cdot (1 - \theta_t)^n \cdot C_t - k_{dés} \cdot \theta_t^n \quad (31)$$

$$\text{avec } \theta_t = \frac{q_t}{q_m}$$

Elle est parfois appelée « l'équation de Langmuir », puisqu'elle permet de retrouver l'isotherme de Langmuir lorsque les conditions d'équilibre sont atteintes ($dq_t/dt = 0$, $q_t = q_e$, $C_t = C_e$ et $k_L = k_{ads}/k_{dés}$) et que $n = 1$.

Tableau 10 : Principaux modèles cinétiques

Modèle cinétique	Equation de vitesse	Forme linéaire	Tracé
Principaux modèles de diffusion			
Modèle classique de transfert de masse	$-\frac{dC_t}{dt} = k\left(\frac{a}{V}\right) \cdot (C_t - C_e)$	$\ln\left \frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e}\right = k\left(\frac{a}{V}\right)t = kt$	$\ln\left \frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e}\right = f(t)$
Modèle de Vermeul	$F_t = [1 - \exp\left\{-\frac{\pi^2 \cdot D \cdot t}{R_a^2}\right\}]^{1/2}$	$\ln\left \frac{1}{(1 - F_a^2)}\right = \frac{\pi^2 \cdot D \cdot t}{R_a^2}$	$\ln\left \frac{1}{(1 - F_a^2)}\right = f(t)$
Modèle de Weber et Morris	$q_t = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot k_w \cdot t^{1/2}$		$q_t = f(t^{1/2})$
Modèles de Rudzinski	$\frac{F_t}{[1 + (K_L C_t)^n]^{1/2}} = \left(\frac{6}{R_a}\right) \cdot \left[\left(\frac{D_0}{\pi}\right) \cdot t\right]^{1/2}$		$\frac{F_t}{[1 + (K_L C_t)^n]^{1/2}} = f(t^{1/2})$
Principaux modèles de réaction de surface			
Pseudo-1 ^{er} ordre	$+\frac{dq_t}{dt} = k_{ads} \cdot (q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{ads} \cdot t$	
Pseudo-2 ^{ème} ordre	$+\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t$	

3. Modélisation des essais d'extraction par la méthode du plan d'expérience

3.1. Généralité

Les méthodes des plans d'expériences servent à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences tout en conservant la meilleure précision possible sur les réponses calculées via le modèle choisi [18]. Les plans d'expériences sont applicables à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une réponse « Y » et des variables « Xi », qui peuvent modifier la valeur de la réponse. Ajoutons que ces méthodes apportent à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de conduire son expérimentation avec sûreté et précision. Cet objectif est atteint si l'on suit des règles établies mathématiquement et si on adopte une démarche logique et rigoureuse [19].

Il faut noter que l'analyse des résultats expérimentaux est facilitée par le choix initial des expériences. Les résultats seront faciles à interpréter et riches de renseignements.

3.2. Étude d'une expérience

L'étude d'un processus revient souvent à s'intéresser à une grandeur particulière (réponse) comme par exemple un rendement d'une extraction. Cette grandeur, dépend d'un grand nombre de variables. Le rendement d'une extraction est fonction, d'au moins, de la concentration de l'analyte en solution, du temps de contact entre l'analyte en solution et l'extractant, de la vitesse de l'agitation, du pH du milieu, de la température, des éléments interférents, etc.

Sous une forme mathématique, on peut écrire que la grandeur d'intérêt, Y , que nous appellerons également "réponse", est une fonction de plusieurs variables x_i (variables que nous appellerons aussi "facteurs". On a :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (32)$$

L'étude du phénomène se ramène à déterminer la fonction $f(x_i)$ qui lie la réponse, Y , aux différents facteurs x_1, x_2, \dots, x_n .

3.3. Un plan factoriel complet à 3 facteurs

Le graphique ci-dessous présente un exemple d'organisation d'un plan factoriel complet à 3 facteurs et 2 niveaux. Il comporte $2^3 = 8$ essais [18].

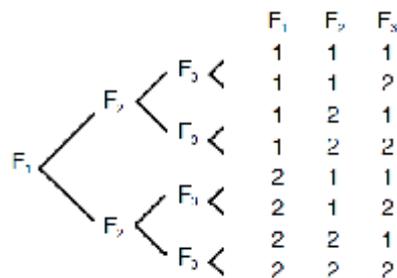


Figure 7 : Organisation d'un plan factoriel complet à trois facteurs et deux niveaux

Chaque facteur F_1, F_2 ou F_3 peut occuper le niveau 1 ou le niveau 2. La valeur F au niveau 1 et la valeur F au niveau 2 sont les valeurs extrêmes d'une variable (valeur maximale ou minimale) d'un facteur (variable) choisi. Dans la suite du travail, nous les remplacerons par les niveaux (1+) et (1-). Chaque ligne définit une expérience. Quand les essais seront terminés, nous aurons 8 résultats de mesure. Il faudra faire des un traitement mathématiques de ces données pour avoir les informations souhaitées sur la réponse dans le domaine d'étude considéré.

Références

- 1- Fadi AL MARDINI. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles. THESE présentée à l'UNIVERSITE DE POITIERS. 16 septembre 2008.
- 2- A. Kayode Coker. Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design. Gulf Publishing Company. ISBN 0-88415-481-5. P 67.
- 3- G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry 22 (2007) 249–275.
- 4- Ilhem Ghodbane, Loubna Nouri, Oualid Hamdaoui, Mahdi Chiha. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 148–158.
- 5- G. Purna Chandra Rao, S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Sessaiah, K.S.N. Murthy, N.V. Choudary. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. Journal of Environmental Management 81 (2006) 265–272.
- 6- R. S. Juang; Proc. Natl. Sci. Coun. ROC(A), 23(3), (1999) , p. 353.
- 7- Muhammad Mufazzal Saeed, Munir Ahmed. Retention, kinetics and thermodynamics profile of cadmium adsorption from iodide medium onto polyurethane foam and its separation from zinc bulk. Analytica Chimica Acta 525 (2004) 289–297.
- 8- Elchin AKPEROV, Abel MAHARRAMOV, Oktay AKPEROV. Synthesis and uranyl ion adsorption study of cross-linked allyl propionate-maleic anhydride-styrene terpolymer. Turk J Chem 34 (2010), 99 – 108.
- 9- Azza Khaled, Ahmed El Nemr, Amany El-Sikaily, Ola Abdelwahab. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. Desalination 238 (2009) 210–232.
- 10- Bakhtiar K. Hamad, Ahmad Md. Noor, A.R. Afida, M.N. Mohd Asri. High removal of 4-chloroguaiacol by high surface area of oil palm shell-activated carbon activated with NaOH from aqueous solution. Desalination 257 (2010) 1–7.
- 11- W. J. WEBER, P. M. Mc GINLEY, L. E. KTZ _ Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. Water Research, Vol. 25,(1991) p.499-528.
- 12- Panida Sampranpiboon, and Pisit Charnkeitkong. Equilibrium Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Studies of Lead adsorption onto pineapple and paper waste sludges.

- INTERNATIONAL JOURNAL of ENERGY and ENVIRONMENT. Issue 3, Volume 4, (2010) p.89.
- 13- T. K. Naiya, S. N. Mandal, B. Singha, A. K. Bhattacharya and S. K. Das. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto Clarified Sludge - Kinetics, Thermodynamics, Desorption and Application Study. GMSARN International Conference on Sustainable Development: Issues and Prospects for the GMS . 12-14 Nov. 2008.
 - 14- M. Benamor, Z. Bouariche, T. Belaid, M.T. Draa. Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resins containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant. Separation and Purification Technology 59 (2008) 74–84.
 - 15- Ahmad Hosseini-Bandegharai, Mohammad Saeid Hosseini, Masoud Sarw-Ghadi, Somayye Zowghi, Esmat Hosseini, Horiyye Hosseini-Bandegharai. Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI). Chemical Engineering Journal 160 (2010) 190–198.
 - 16- R. Navarro, V. Gallardo, I. Saucedo, E. Guibal. Extraction of Fe(III) from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 resin impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921). Hydrometallurgy 98 (2009) 257–266.
 - 17- Rudzinski W; Plazinski W; Theoretical description of the kinetics of the solute adsorption at heterogenous solid/solution interface on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. Applied surface science 253 (13), (2007) 5827-5840
 - 18- Jacques Goupy • Lee Creighton. INTRODUCTION AUX PLANS D'EXPÉRIENCES. Dunod, Paris, 3^{ème} édition. ISBN 2 10 049744 8. (2006) p. 3.
 - 19- Jean-Marie Gogue. Statistique pratique. Association Française Edwards Deming (2004) p.44.

CHAPITRE III

*APERÇU SUR LES EXTRACTANTS
ORGANOPHOSPHORES ACIDES*

I.1. Introduction

L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. En effet, la chimie du phosphore est devenue une science à part entière. Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition de certains médicaments, comme détergents, additifs aux dentifrices, insecticides, huiles additives, agents plastifiants, additifs dans les carburants, agents de flottation, antioxydants, agents ignifuges, agents extractants ou complexants [1].

Dans le domaine des technologies de séparation et de purification, de l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des métaux rares, les composés organophosphorés occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes capacités, sélectivités et leur grande stabilité chimique [2]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles ou aryles. Ils agissent par échange cationique, complexation ou par les deux modes en même temps (chélation).

L'utilisation d'extractants organophosphorés dotés de groupements échangeurs de cations, dans la préconcentration des métaux de transition, des actinides et des lanthanides est un domaine de recherche très convoité. Les applications séparatives des organophosphorés acides sont nombreuses et variées [3-8]. Dans la gamme des composés organophosphorés acides trois catégories d'échangeurs cationiques offrent un large champ d'application: les phosphates, $O - P = O(OH)_2$, les acides phosphoniques, $-P = O(OH)_2$ et les acides phosphiniques, $-P = O(OH)H$. Les acides phosphoniques présente un caractère hydrophile remarquable, une meilleure stabilité chimique par rapport aux autres composés organophosphorés, ainsi que la présence de deux groupements hydroxydes ionisables sur l'atome de phosphore, rend la rétention des métaux plus efficace et avec sélectivité. Les acides phosphoniques présente une grande affinité vis-vis les actinides et les lanthanides, par rapport à leurs analogues carboxyliques et sulfoniques. L'application des acides phosphoniques intervienne aussi dans les technologies de séparation chromatographiques en tant que phases stationnaires [9,10].

I.2. Classification des Extractants organophosphorés

Une classe très importante de la famille des composés organophosphorés porte le nom d'extractants organophosphorés utilisés dans de multiples applications industrielles comme le

Traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, l'extraction des métaux rares à partir de leurs minerais et l'enrichissement de l'uranium. Ils sont classés en familles, comme indiqué dans le tableau 11 suivant [11].

Tableau 11: Classification des extractants organophosphorés

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
A) <u>Extractants solvatants</u> 1-Ester phosphorique 2-Ester phosphonique	Tributylphosphate	TBP	Mobil	U, Zn/HF, Fe, Terre rare
	Di-butylbutylphosphonate	DBBP	Daihachi-Mobil	Thallium
B) <u>Extractants acides</u> Acides phosphoriques	Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique	D ₂ EHPA	Mobil-Hoechst	Uranium (H ₃ PO ₄)
	-Acide di-p-octylphényle phosphorique	O.P.P.A	Daihachi	
	-Acide mono-2-ethylhexyl phosphorique	M ₂ EHPA	Mobil	Uranium (H ₃ PO ₄)
Acides phosphoniques	-Acide 2-ethylhexyl phosphonique	PC-88A	Mobil-Hoechst	Co/Ni, Zn, Be, Cu, In, Ge et Terre rare
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418	Daihachi-Shell	Co, Ni, Terre rare, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb et Ti
Acides phosphiniques	-Acide dodécylhydroxydi phosphonique	DHDPA	Chinese	Mn, Cu et Zn
	-Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra-phosphonique	DADTMTPA	Cyanamid	
	-Acide di-2,4,4-triméthyl penthylphosphinique -Acide di-ethyl hexyl phosphinique	Cyanex P 229	Chinese	Co/Ni et Terre rare

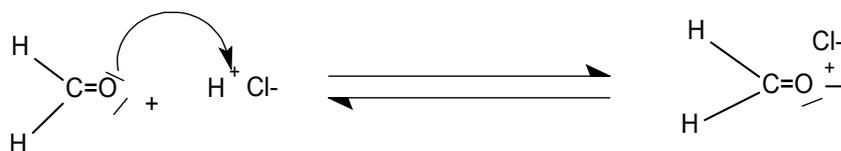
I.3. Préparation d'un acide aminophosphonique

La synthèse des acides aminophosphoniques est une modification de la réaction de Mannich développée par Moedritzer et Irani [12] et dans laquelle, sous un reflux par chauffage thermique ou par irradiations micro-ondes, une amine primaire ou secondaire réagit avec le formaldéhyde (HCHO) et l'acide phosphoreux (H₃PO₃) dans un milieu fortement acide (HCl). Cette réaction peut être schématisée comme suit:

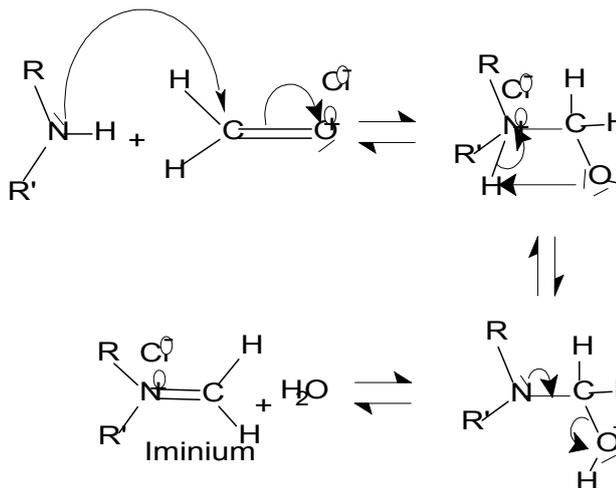


Le mécanisme réactionnel proposé par Moedritzer et Irani comporte 3 étapes:

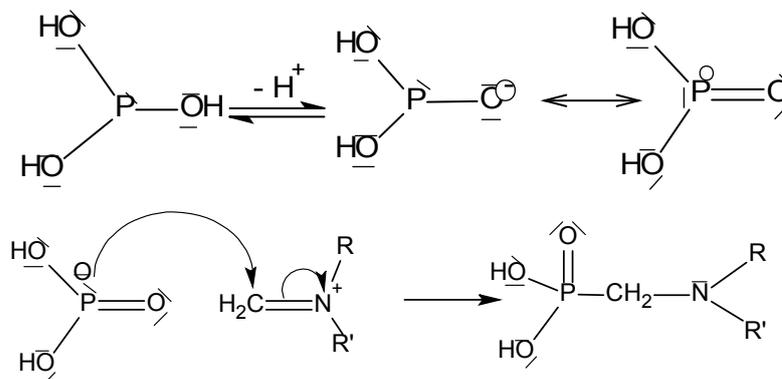
✓ 1^{ère} étape : Protonation du formaldéhyde pour la formation d'un carbocation (milieu fortement acide).



✓ 2^{ème} étape : Attaque nucléophile de l'amine sur le carbocation pour former un sel d'iminium.



✓ 3^{ème} étape : Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur le sel d'iminium pour donner l'acide aminophosphonique.



II. Imprégnation des acides phosphoniques et leur application à la rétention des métaux

Dans les deux dernières décennies, la synthèse des acides phosphoniques et leur applications ont subi un énorme développement [13]. Le comportement chimique des acides phosphoniques est tout à fait différent de leurs analogues organophosphorés, par la présence de deux types de groupements fonctionnels dans leurs structures chimiques (P-O-H, et P=O). La chélation des métaux de transition, ainsi que les terres rares par ces groupements fonctionnels

est très favorables, avec des facteurs de préconcentrations importants. Le champ d'application des acides phosphoniques dans la rétention des métaux a connu un développement remarquable.

2. Applications

Les applications des acides phosphoniques dans les technique d'extraction sont décrites dans la littérature par plusieurs chercheurs tels que J.L. Cortina et al [14], où la résine polymérique macroporeuse, Lewatit TP807'84 est imprégnée par l'acide di-(2,4,4-triméthylpentyl) phosphonique. Cette résine phosphonique est utilisée dans l'extraction de Zn(II), Cu(II), Cd(II), en milieu nitrate et chlorure (0,1 M). L'extraction de ces métaux par la résine phosphonique Lewatit TP807'84 diminue dans l'ordre Zn(II) > Cu(II) > Cd(II).

M.A. Maheswari. et al [15], ont suivie l'extraction sélective de l'U(VI) et le Th(IV), par la résine AXAD-16 imprégnée par l'acide 3,4-dihydroxy-benzoyle-méthyle phosphonique. La résine phosphonique montre des capacités maximales de sorption de 1,66 et 1,51 mmol/g, respectivement pour U(VI) et Th(IV). Le meilleur facteur d'enrichissement est de l'ordre de 333, obtenu pour une concentration minimale de 10 ng/ml, à la fois pour l'U(VI) et le Th(IV). La régénération de cette résine phosphonique est possible par une solution HCl (6 M), comme agent éluant.

C.S. Kedari et al [16], ont étudié la perméabilité d'une membrane microporeuse à base du polypropylène laminaire, imprégnée par l'acide bis-2-éthylhexyl-2-éthyl-héxyl-phosphonique dans le dodécane (KSM-17). La membrane phosphonique étudiée présente une perméabilité sélective vis-à-vis le plutonium(IV), en présence de différents métaux tels que : Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Zn, Ce, Dy, Eu, Gd et Sm. Le facteur d'enrichissement du plutonium(IV) est supérieur à 2 lorsque le débit molaire est $8,94 \cdot 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

V.B. Sunita et al [17], ont étudié la rétention de Sn(IV) par l'acide 2-ethylhexyl- mono-2-ethylhexyl-ester-phosphonique (PC-88A), en milieu acide par la technique extraction liquide-liquide, dans le toluène comme solvant. L'étude a montré que l'extraction de Sn(IV) est sélective en présence de Sb(III), Bi(III), Pb(II), Ti(I), Cu(II), Ni(II). Par la suite la méthode est adaptée à la préconcentration du Sn(IV) à partir des solutions réelles.

Le transport de Tm(III) est reporté par Liang Pei et al [18], via une dispersion sur une membrane liquide supportée (DSLML) à base de polyvinylidene-fluorure (PVDF), comme support et l'acide 2-éthylehexyle-mono-2-éthyle-héxyle-phosphonique, diluée dans le kérosène, comme agent chélatant. Dans les conditions optimales, et lorsque la concentration

initiale en Tm(III) est $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, le pourcentage de transport de Tm(III) est supérieur à 92.2% après 155 minutes.

III. Greffage des acides phosphoniques et leur application à la rétention des métaux

Jin-Seo Park et al [19], ont rapportés le greffage de l'acide 2-ethylhexyl phosphonique sur une résine à base de styrène-divinyl benzène. Cette résine phosphonique est appliquée dans la rétention de Gd, Tb. La synthèse est réalisée par la polymérisation en suspension. Le monomère de styrène est mélangé avec le divinyl-benzène, en présence de de NaOH à 10% et du peroxyde de benzoyle, comme initiateur de polymérisation. Après, l'acide 2-ethylhexyl phosphonique est ajouté en présence de l'acide octanoïque, de la méthylecellulose (agents de dispersion), du n-heptane et du toluène comme agents porogéniques. L'extraction de Gd, Tb est totale (99,9%) par cette résine phosphonique.

Katragadda S. et al [20], ont étudié l'enrichissement de l'uranium(VI) par le polymère polyuréthane fonctionnalisée (et à blanc) par l'acide Phényle-phosphonique. L'enrichissement de l'U(VI), en présence de l'acide Phényle-phosphonique est meilleure ($E\% \approx 95\%$) par rapport à l'utilisation de polyuréthane à blanc ($E\% \approx 10\%$).

Ch. Siva Kesava Raju et al [21], ont rapportée l'application de l'acide diméthyle-amino-phosphonométhyle)-phosphonique greffé sur la résine de Merrifield (MCM-DAPPA) dans la rétention de U(VI), Th(IV) et de La(III) en milieu acide (HNO_3 , HCl) à partir des effluents liquides réelles. Le greffage sur la résine de Merrifield (MCM) est réalisé sous vide, (5,0 g) de résine réagit avec (1,1 eq.g) de tétra-éthyle(diméthyle-amino-méthylène) diphosphonates, pendant 3 heures à 70°C , l'acide amino-phosphonique est initialement traité par NaH dans le DMF à sec. La résine diphosphonates formée est convertie en acide phosphonique par hydrolyse avec HCl concentré, pendant 24 heures, sous reflux. La résine (MCM-DAPPA) est rincée par le méthanol, l'acétone et l'eau distillée (figure 7).

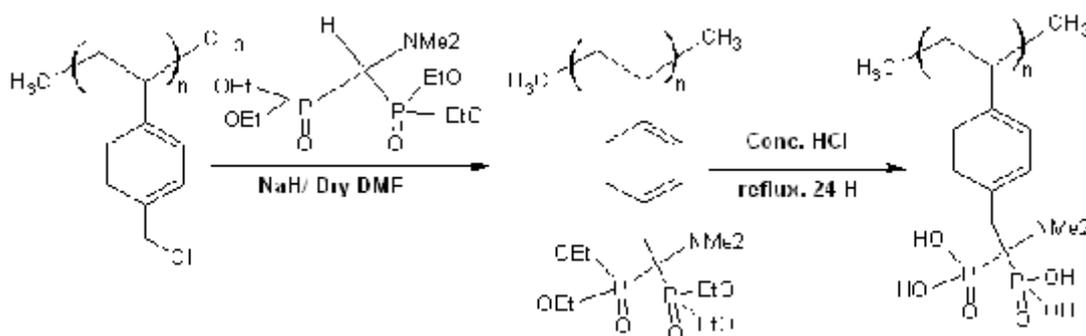


Figure 7 : Greffage du DAPPA sur la résine MCM

La résine (MCM-DAPPA) montre une grande affinité vers les terres rares. Les capacités de sorption maximale sont 2.02 , 0.89 et 0.54 mmol g^{-1} pour l'U(VI) ; 1.98 , 0.63 et 0.42 mmol

g^{-1} pour le Th(IV) ; 1.22, 0.39 et 0.39 mmol g^{-1} pour La(III), respectivement en milieu neutre, et en milieu acide (HNO_3 et HCl). La résine est régénérée par lavage avec une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1 M) et ne change presque pas de capacité même après 20 cycle d'extraction et d'élution. Le $t_{1/2} < 5$ min, quelque soit le type d'ion métallique extrait.

La rétention des métaux nobles comme l'Au(III), par les matériaux hybrides est examinée par Yuan Tian et al [22]. L'extractant hybride est synthétisé via le greffage de l'acide tri-éthylène-tétra-amino-méthylène-phosphonique sur le gel de silice, (GH-T-P). L'équilibre d'adsorption des ions Au(III), nécessite 02 heures de contact et la capacité d'adsorption maximale obtenue est de l'ordre de 266,49 mg/g, à partir d'une concentration initiale en Au(III) égale à 2,0 mmol/L et à 35 °C. L'étude thermodynamique a montré que les paramètres thermodynamiques ($\Delta G = -20,79$ kJ/mol, $\Delta H = 5,17$ KJ/mole et $\Delta S = 84,37$ J/K.mol) sont favorables pour une sorption facile et efficace.

Ruixia Liu et al [23], ont effectué la préconcentration des ions Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) via un effluent liquide par l'acide poly(acrylamino-phosphonique) (fibre chélatant, PAAP-II). Cet extractant présente une affinité envers les éléments Hg(II), Cu(II) Zn(II) et Cd(II) dans l'ordre décroissant suivant : Hg(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II). Dans des conditions optimales le facteur de distribution de Hg(II) est mille fois supérieur à ceux des ions Cu(II), Zn(II), Cd(II). L'élution de l'acide (PAAP-II) chargé des ions Cd(II) et Zn(II) est totale avec une solution HCl 0,5 M, par contre l'élution quantitative de Hg(II) nécessite des solutions concentré de HNO_3 .

La séparation de Ni(II) et du Co(II), à partir des solutions organiques, est suivie par une résine aminophosphonate commerciale (Purolyte S950) [24]. Cette résine est obtenue par le greffage d'un acide aminophosphonique sur une matrice macroporeuse à base de polystyrène-divinyl-benzène. Les capacités de sorption maximales vis-à-vis le Ni(II) et le Co(II) sont respectivement entre 16 – 18 mg/g et 5,4 – 9 mg/g, dans les conditions optimales.

L'utilisation des acides phosphoniques comme agents complexants dans la chimie de coordination est également cité par plusieurs auteurs [25-28]. D.M. Poojary et al [29], ont montré que la complexation du zirconium par l'acide phényle-phosphonique est possible, avec la formation d'une structure cristalline de phényle-phosphonate, $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$, (figure 8 et 9).

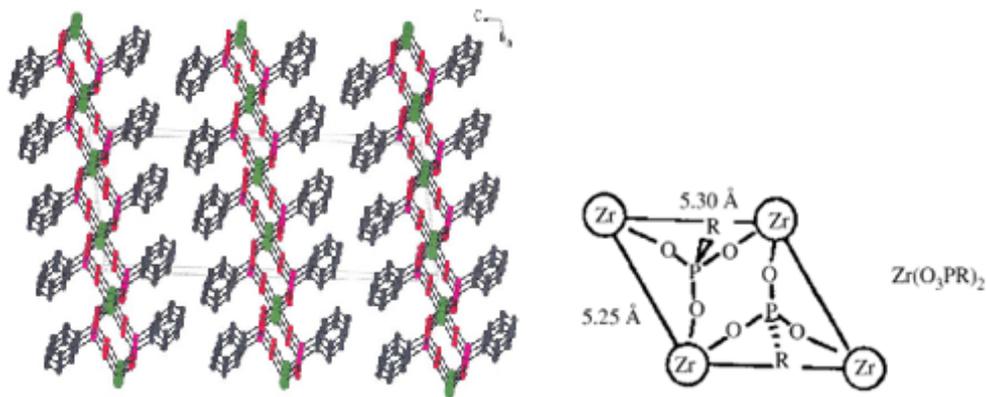


Figure 8 : Projection axiale de la structure cristalline de $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$

Serpaggi et al [30], ont synthétisé une série de complexes de lanthanides en utilisant des acides diphosoniques ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3\text{H}_2$, avec $n=1$ à 3), les complexes sont préparés par des procédés hydrothermiques à 210 °C, pendant 4 jours. Toutes les structures formées sont isomorphes, la figure 4, montre clairement huit (8) liaisons de coordination autour de l'atome de Gadolinium, qui conduit à une structure microporeuse.

Des structures similaires ont été trouvés lors de coordination de Cu(II) par des acides diphosoniques ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3\text{H}_2$, avec $n=1-5$), (diphosphonates de cuivre) et autre ligands comparables [31-35].

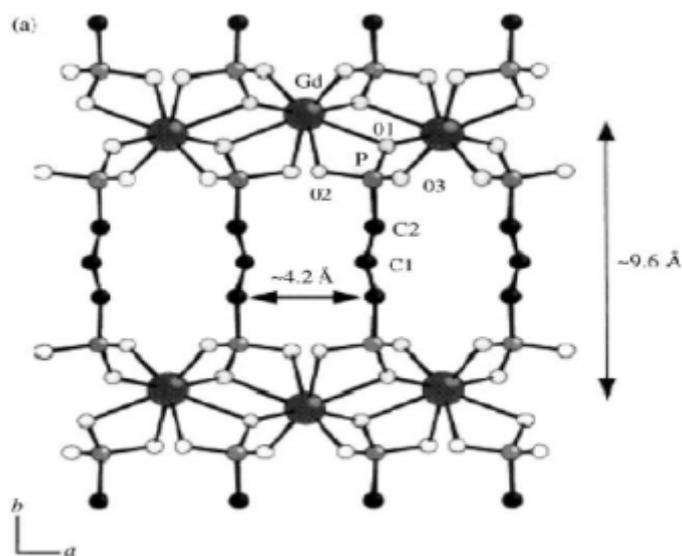


Figure 9: Projection sur le plan de la structure de Gd-propylenediphosphate

Références

- 1- O. Abderrahim. Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimine méthylène phosphonique. étude comparative. Thèse doctorat. Université Tlemcen. 20.12.2006
- 2- A. Elias, Thèse de doctorat d'état es-sciences, université de Tlemcen - Algérie (2003).
- 3- M. Wozniak, G. Nowogrocki, Acidités et complexes des acides (alkyl- et aminoalkyl-) phosphoniques- Acides aminoalkylphosphoniques, *Talanta* 26 (1979) 1135-1141.
- 4- S.B. Grinenko, V.M. Belousov, A.M. Noskov, N.N. Lysova, E.F. Bugerenko, E.A. Chernyshev, *Ukr. Khim. Zh.* 49 (1983) 136.
- 5- T.E. Vertinskaya, V.I. Fadeeva, D.V. Mil'chenko, T.I. Tikhomirova, G.V. Kudryavtsev, *Zh. Sorption of titanium(IV) and thorium(V) on silica-based phosphonic sorbents*, *Anal. Khim.* 41 (1986) 1067-1071.
- 6- M. Marhol, Ion-exchangers containing phosphorus in their functional group. Sorption of cations from nitric acid solutions and from acetate medium, *J. Appl. Chem.* 16 (1966) 191.
- 7- Yu.A. Kokotov, Ion-Exchangers and Ion Exchange (Ionity I, Ionnyi Obmen), *Khimiya*, Leningrad, 1980, Ch. 4.
- 8- V.D. Kopylova, T.V. Mekvabishvili, E.L. Gefter, Phosphor- Containing Ion-Exchangers (Phosphorsoderzhashie Ionity), Voronezh University, 1992.
- 9- M.A. Rey, C.A. Pohl, *J. Chromatogr. A* 739 (1996) 87.
- 10- C.A. Pohl, J.R. Stillian, P.E. Jackson, Probing the kinetic performance limits for ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 789 (1997) 29.
- 11- N. Belkhouche, Thèse de Magister, Chimie, Univ. ABB-Tlemcen-Algérie, (2001).
- 12- K. Moedritzer, R. Irani, *Journal of Organic Chemistry* 31, p. 1603, (1966).
- 13- Kolio Dimov Troev. *Methods for Preparation and Physical Properties of H-Phosphonates*.
- 14- J.L. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar, A.M. Sastre. Distribution studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) with Lewatrel resins containing di (2,4,4-triméthylpentyl) phosphinic acid (Lewatit TP807'84). *Hydrometallurgy* 40 (1996) 195-206.
- 15- M.A. Maheswari, M.S. Subramanian. AXAD-16-3,4-dihydroxy benzoyl methyl phosphonic acid: a selective preconcentrator for U and Th from acidic waste streams and environmental samples. *Reactive & Functional Polymers* 62 (2005) 105–114.
- 16- C.S. Kedari, S.S. Pandit, A. Ramanujam. Selective permeation of plutonium(IV) through supported liquid membrane containing 2-éthylhexyl 2-éthylhexyl phosphonic acid as ion carrier. *Journal of Membrane Science* 156 (1999) 187-196.

- 17- Sunita V. Bandekar, P.M. Dhadke, Solvent extraction separation of tin (IV) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A). *Talanta* 46 (1998) 1181–1186.
- 18- Liang Pei, Binghua Yao, Chengjie Zhang. Transport of Tm(III) through dispersion supported liquid membrane containing PC-88A in kerosene as the carrier. *Separation and Purification Technology* 65 (2009) 220–227.
- 19- Jin-Seo Park, Choon Han, Jin-Young Lee, Sung-Don Kim, Joon-Soo Kim, Jung-Ho Wee, Synthesis of extraction resin containing 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester and its performance for separation of rare earths (Gd, Tb). *Separation and Purification Technology* 43 (2005) 111–116.
- 20- S. Katragadda, H.D. Gesser, A. Chow, Extraction of uranium from aqueous solution by phosphonic acid-embedded polyurethane foam. *Talanta* 44 (1997) 1865–1871.
- 21- Ch. Siva Kesava Raju, M.S. Subramanian, DAPPA grafted polymer: an efficient solid phase extractant for U(VI), Th(IV) and La(III) from acidic waste streams and environmental samples. *Talanta* 67 (2005) 81–89.
- 22- Yuan Tian, Ping Yin, Rongjun Qu, Chunhua Wang, Hegen Zheng, Zhongxi Yu. Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 573–579.
- 23- Ruixia Liu, Hongxiao Tang, Baowen Zhang, removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) from waste water by poly(acrylamino-phosphonic)-type chelating fiber. *Chemosphere*, Vol.38, No.13, pp.3169-3179, 1999.
- 24- A. Deepatana, M. Valix, Recovery of nickel and cobalt from organic acid complexes: Adsorption mechanisms of metal-organic complexes onto aminophosphonate chelating resin. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 925–933.
- 25- G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, J. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (1978) 1113.
- 26- A. Clearfield, G.D. Smith, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 431; J.M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 3311.
- 27- G. Cao, V.M. Lynch, J.S. Swinnea, T.E. Mallouk, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2112.
- 28- R.C. Wang, Y.-P. Zhang, H. Hu, R.R. Frausto, A. Clearfield, *Chem. Mater.* 4 (1992) 864.
- 29- D.M. Poojary, H.L. Hu, F.L. Campbell III, A. Clearfield, *Acta Crystallogr. B49* (1993) 996.
- 30- F. Serpaggi, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2749.

- 31-** D.M. Poojary, B. Zhang, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12550;
- 32-** D.M. Poojary, B. Zhang, P. Bellinghausen, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4942;
- 33-** K. Lewandowski, F. Svec, J. M. Fréchet, Preparation of macroporous, monodisperse, functionalized styrene–divinylbenzene copolymer beads: effect of the nature of the monomers and total porogen volume on the porous properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 67 (1998), 597–607.
- 34-** R. A. Beauvais, S. D. Alexandratos, Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview, *Reactive and Functional Polymers*, 36(2) (1998), 113-123.
- 35-** C. W. Huck, G. K. Bonn, Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction, *Journal of Chromatography A*, 885(1-2) (2000), 51-72.

CHAPITRE IV

*GENERALITES SUR LES METAUX ET
LEURS EFFETS SUR
L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE*

I. La pollution et les principaux types de polluants

1. Introduction

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et qui peut perturber l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les rejets domestiques et industriels [1].

2. La pollution des eaux

La pollution des eaux se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

➤ Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur concentration est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques (détergents à base de phosphore et/ou d'azote), etc. Cette diminution de l'oxygène dissous peut induire dans certains cas une mortalité importante de poissons,

➤ La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes :

❖ effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes,

❖ effet différé ou à long terme, par l'accumulation, au cours du temps, des substances toxiques chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de la métallurgie, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [2].

a. La pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple :

❖ le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc,

❖ des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent aussi être à l'origine d'une pollution [3].

b. La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante en qualité, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [4].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- ❖ des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires, ...),
- ❖ des hydrocarbures (industries pétrolières, transports,),
- ❖ des métaux (traitements de surface, métallurgie,),
- ❖ des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries, ...),
- ❖ des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques,),
- ❖ des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs,).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, les traitements de surface, l'industrie de cuir, etc. [5]

3. Métaux lourds

Le terme « Métaux lourds » désigne les éléments métalliques, ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisé par une grande masse volumique (supérieure à 5 g.cm^{-3}) [6]. On distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque leur concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre, du nickel, du zinc, du fer. Par exemple le zinc est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénase, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [6].

3.2. Source d'émission

Les principales activités polluantes en métaux lourds sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement des surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, le verre, la photographie, l'imprimerie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, l'industrie de la peinture, la fabrication de céramique, les explosifs, le transport routier génère des pollutions au plomb et au zinc [7].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les procédés physico-chimiques, la concentration-évaporation. Mais la diversité des polluants exigent l'utilisation de plusieurs méthodes de traitement. En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles.

4. Effet sur l'environnement

Les effets toxiques des métaux dépendent de leur dose (à l'exception du plomb, cadmium et mercure, toujours toxiques) et de leur forme chimique. Ces effets sont multiples chez les végétaux et les animaux, et se traduisent par exemple par une diminution de la fonction de reproduction (chrome), des baisses de croissance, de productivité ou de biodiversité (arsenic, cadmium, vanadium).

Dans les systèmes aquatiques, la pollution métallique affecte la qualité des eaux de surface et des nappes phréatiques pouvant aller jusqu'à une limitation de l'utilisation de l'eau. Dans les systèmes terrestres, les métaux s'accumulent dans les sols et peuvent contaminer les cultures. Néanmoins, les effets des métaux lourds sur les écosystèmes ne peuvent pas toujours être bien établis en raison de l'émergence d'organismes résistants ou adaptés [8].

Tableau12 : Limites en teneur métalliques dans l'eau destiné à la consommation humaine selon l'article 56 de décrets exécutifs N°2001-1220 de 20 décembre 2002 (Normes Françaises)

Elément métallique	Limites de qualité	
	Concentration en mol/L	Concentration en ppb
Plomb	$4,83 \cdot 10^{-8}$	10
Nickel	$3,41 \cdot 10^{-7}$	20
Mercure	$4,98 \cdot 10^{-9}$	1
Cuivre	$3,15 \cdot 10^{-5}$	2000
Chrome	$9,62 \cdot 10^{-7}$	50
Cadmium	$4,45 \cdot 10^{-8}$	5
Arsenic	$1,33 \cdot 10^{-7}$	10
Antimoine	$4,11 \cdot 10^{-8}$	5

5. Effets sur la santé humaine

À court et à long terme, les métaux sont connus pour leurs effets sur la santé humaine. Parmi les différentes voies de pénétration dans l'organisme (inhalation de l'air, ingestion de nourriture ou d'eau et contact dermique), l'inhalation est le principal mode de contamination, les particules les plus fines chargées en métaux pouvant pénétrer plus profondément dans les voies respiratoires [9]. Par ingestion, les métaux vont s'accumuler dans le corps humain (sang, foie, reins et os) où certains d'entre eux ne sont que très lentement éliminés. Des troubles

neurologiques, digestifs, cardiovasculaires, ou rénaux sont apparus en présence de mercure [10,11]. Le tableau 13 suivant résume les effets de quelques métaux sur la santé humaine [12].

Tableau 13 : Impacts des métaux sur la santé humaine

éléments	Toxicité forme la plus toxique	Effets	
		Chronique Exposition peu intense De longue durée	Aigus Exposition intense de courte durée
Arsenic	Formes inorganiques	Cancérogène, lésions (moelle, osseuse, sang, foie, système nerveux)	Irritations des muqueuses, troubles digestifs et circulatoires, lésions de la peau
Cadmium	Formes inorganiques (chlorures et oxyde de cadmium)	Potentiellement cancérogène, ostéoporose, lésions de rein	Troubles digestifs, pulmonaires et rénaux
Chrome	Formes inorganiques (Cr(IV) et trioxyde de Cr)	Effets cancérogènes (poumon), lésions du rein, troubles respiratoires et gastro-intestinaux	Irritations des muqueuses respiratoires
Cuivre	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnelle		Lésions des muqueuses respiratoires
Fer	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnelle		Troubles digestifs, lésions du rein, irritations (peau, muqueuses)
Mercure	Méthylmercure	Troubles neurologiques et du comportement tremblements	Troubles neurologiques et digestifs, irritations des voies respiratoires, lésions du rein
Nickel	Toxicité assez rare Formes organique (Nickel tétracarbonyle)	Cancérogène, asthme, rhinites chroniques	Troubles respiratoires, digestifs et cutanés
Plomb	Formes organiques	Potentiellement cancérogène, plombémie, convulsions, troubles neurologiques	Troubles neurologiques (enfants plus sensibles), digestifs et rénaux
Vanadium	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnelle (pentoxyde de vanadium)	Bronchites chroniques, pneumonie, anémie, lésions du foie et des reins	Irritations (appareil respiratoire, peau, muqueuses)
Zinc	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnelle (sels solubles, chlorures, phosphore et sulfate de zinc)		Irritations de muqueuses respiratoires, gastro-intestinales et cutanées

6. Cadmium et ses dérivés

6.1. Généralités

Le cadmium est un élément relativement rare qui n'existe pas naturellement à l'état natif. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations allant de 1 à 2 ppm, ou il est souvent associé au zinc et au plomb [13]. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb, du Zinc et du cuivre. Le cadmium 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.

6.2. Principales sources d'exposition

Le cadmium présent dans la croûte terrestre, peut être dispersé dans l'air par entraînement des particules provenant du sol. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet atmosphérique. Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et des effluents industriels et des mines.

6.3. Comportement chimique

Le cadmium dans l'environnement n'existe jamais à l'état métallique, mais très souvent dans son état d'oxydation +II. Les principaux composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium, le chlorure de cadmium, le sulfure de cadmium. Le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique.

6.4. Données toxicologiques

Les deux principales voies d'absorption sont l'inhalation et l'ingestion. Par voie pulmonaire, une fraction du cadmium se dépose le long du tractus respiratoire en fonction de la taille et de l'hydro-solubilité. Les sels les plus solubles (chlorures et oxydes) sont absorbés à environ 90-100% et les sulfures sont absorbés à hauteur de 10%. Cette absorption peut se poursuivre pendant plusieurs semaines même après une inhalation unique [14]. Par voie digestive, l'absorption est environ 5%. Le taux d'absorption de cadmium est directement lié à la forme chimique. Ce taux peut être augmenté lors de carences alimentaires en calcium, en Fer, en Zinc, en cuivre ou en protéines.

Le cadmium est transporté dans le sang fixé à l'hémoglobine ou aux métallothionéines. Le cadmium se concentre principalement dans le foie et les reins (entre 50% à 70% de la charge totale) [17]. On peut aussi le retrouver dans le pancréas, la glande thyroïde, les testicules et les glandes salivaires. Dans les différents tissus, le cadmium se fixe sélectivement sur les métallothionéines. Celles-ci sont des protéines dont la synthèse est directement stimulée par l'exposition au cadmium. C'est sous cette forme de complexe avec les métallothionéines que le cadmium peut être stocké dans les organes. Le cadmium libre est à l'origine des effets toxiques observés. Le cadmium possède une demi-vie de l'ordre de 20 à 30 ans dans le rein et de 30 jours dans le sang.

a. Toxicologie aiguë

Par voie orale, les symptômes observés sont : un épisode de gastro-entérite avec crampes épigastriques, des vomissements, des diarrhées et des myalgies. L'effet émétique du cadmium est un facteur pouvant expliquer la faible mortalité par cette voie. Une intoxication mortelle a cependant été observée suite à l'ingestion volontaire de 5 g d'iodure de cadmium [15]. Par inhalation, dans le cas d'intoxication aiguë sévère par les fumées de cadmium, la mortalité est estimée à 15 à 20% de ceux qui développent une pneumonie chimique. La mort survient souvent 1 à 3 jours après l'exposition, les effets observés pendant cette période sont une irritation pulmonaire sévère accompagnée de dyspnée, de cyanose et de toux [16].

b. Toxicologie chronique

Le principal organe cible est le rein. L'exposition chronique au cadmium entraîne l'apparition d'une néphropathie irréversible pouvant évoluer vers une insuffisance rénale [16].

Des troubles respiratoires sont rapportés pour des expositions cumulées atteignant des niveaux d'exposition plus élevés et lors d'exposition réalisées par inhalation ; les niveaux d'exposition étant compris entre 30 et 13277 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{an}$ [17]. Ces troubles sont essentiellement liés aux effets irritants des particules de cadmium. Ils correspondent à une diminution des fonctions respiratoires, de l'odorat, la survenue de rhinite, de bronchite et d'emphysème consécutif à la destruction des alvéoles pulmonaires. Dans les conditions d'exposition professionnelle au cadmium, l'altération de la fonction pulmonaire ne survient qu'après environ 20 ans d'exposition.

7. Le cuivre et ses dérivés

7.1. Introduction

Le cuivre est un métal rougeâtre, malléable, ductile et de conductivités thermique et électrique élevées. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Sa propriété de bon conducteur de chaleur et d'électricité en font de lui un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion de la tuyauterie de distribution de l'eau et du gaz naturel [18].

7.2. Effet sur la santé

On peut trouver le cuivre et/ou ces dérivés dans beaucoup d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations relativement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer de graves problèmes de santé.

La plupart des composés de cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture. Dans l'air, la concentration du cuivre est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près des fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition

Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours dans un endroit sain [19]. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées [20]. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène. Il y a des articles scientifiques qui montrent un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et un déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents [20].

7.3. Impact sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus le cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles telles que les poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt et dispersion de

gouttelettes d'eau de mer. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés.

8. L'uranium et ses dérivés

8.1. Introduction

En 1896, le physicien français Antoine Henri Becquerel (1852-1908) découvre la radioactivité naturelle par accident alors qu'il faisait des études de fluorescence sur des sels d'uranium [21]. Cette découverte peut être considérée comme le point de départ de l'industrie des minerais radioactifs. A partir de la découverte du radium par Pierre et Marie Curie en 1898, l'uranium est considéré durant 40 ans comme un sous-produit de l'extraction du radium.

Depuis 1939, l'uranium est devenu un élément important avec le développement de ses applications, militaires tout d'abord, puis civiles, après la seconde guerre mondiale, avec la production de l'énergie électrique.

8.2. Propriétés physico chimiques

a. Propriétés physiques de l'uranium

L'uranium est un métal gris blanc malléable et ductile de densité de 18,7 et dont le point de fusion est de 1130°C. Il est fortement électropositif et donc très réactif avec l'oxygène. Sous forme de fines particules, l'uranium est pyrophorique à température ambiante. Lorsqu'il brûle, il donne formation à des oxydes mixtes U_xO_y [22]. L'uranium est un radioélément qui possède trois principaux isotopes naturels (^{234}U , ^{235}U et ^{238}U) qui se désintègrent principalement par rayonnement alpha. Il possède également plusieurs isotopes artificiels. Le tableau 14 nous

indique les périodes, les activités spécifiques et l'abondance naturelle des principaux isotopes de l'uranium utilisé ou étudié par l'homme [23].

Tableau 14 : Périodes radioactives, activités spécifiques et abondance naturelle des principaux isotopes de l'uranium

Isotope	Période (ans)	Activité (Bq/g)	Abondance naturelle (%)
²³² U	68,9	$8,27 \cdot 10^{11}$	0
²³³ U	$1,9 \cdot 10^5$	$3,56 \cdot 10^8$	0
²³⁴ U	$2,45 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^8$	0,005
²³⁵ U	$7,04 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^4$	0,720
²³⁶ U	$2,34 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^6$	0
²³⁸ U	$4,47 \cdot 10^9$	$1,24 \cdot 10^4$	99,275

b. Chimie de l'uranium en solution

La chimie de l'uranium en solution est complexe du fait des nombreuses propriétés des réactions du radionucléide et de l'hydrolyse de ses ions avec la formation d'espèces polynucléaires [23]. Ces différentes propriétés sont principalement régies par le pH et le potentiel d'oxydoréduction du milieu.

L'uranium peut exister en solution aqueuse sous quatre états d'oxydation différents : de l'U(III) à l'U(VI) [24].

L'uranium (III) existe en solution en milieu acide sous forme de cation (U^{3+}) à un potentiel de (-630 mV). L'ion U^{3+} est un puissant agent réducteur. Il réduit l'eau H_2O en dihydrogène H_2 . Il est obtenu par réduction de l'uranyle (UO_2^{2+}). Les solutions de l'U(III) sont instables car elles sont rapidement oxydées par l'eau au degré d'oxydation (+IV). En milieu alcalin, U(III) est hydrolysé en $[U(OH)]^{2+}$ et on observe la précipitation de $U(OH)_3$.

L'uranium (+IV) existe en milieu très acide. Ces solutions sont stables en condition anaérobie. En présence d' O_2 , l' U^{+4} s'oxyde en U^{+6} . L'hydrolyse de U(IV) a lieu à $pH \leq 1$. Le produit d'hydrolyse le plus simple est $[U(OH)]^{3+}$. Des espèces polynucléaires se forment aux pH plus élevés.

L'uranium(V) n'existe pas sous forme de cation libre, car cet ion est facilement hydrolysable quel que soit le pH. La forme principale de l'uranium à cet état d'oxydation est (UO_2^+) qui est extrêmement sensible à la dismutation en U(IV) et U(VI).

L'uranium(VI) n'existe pas en solution sous la forme cationique (U^{6+}) mais sous forme d'uranyle (UO_2^{2+}) quel que soit le pH. Le degré d'oxydation +6 est le plus étudié et le mieux connu car il est le plus stable. L'hydrolyse de U(VI) donne des espèces mononucléaires

comme $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ ou polynucléaires comme $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$. Le taux d'hydrolyse dépend du pH mais également de la concentration en uranium.

L'hydrolyse de l'uranium est variable selon l'ion considéré et l'état d'oxydation de cet ion. Le pH de début d'hydrolyse sera d'autant plus bas que la concentration en uranium sera élevée. Des espèces polynucléaires apparaissent à forte concentration avec une probabilité importante de précipitation.

Les ions uranyles (UO_2^{2+}) sont considérés comme des "acides durs" au sens de Pearson. En conséquence, ils réagissent préférentiellement avec les "bases dures" que sont les ligands à atomes donneurs d'électrons comme l'oxygène ou le fluor. La chimie de complexation de l'uranium en solution aqueuse est ainsi dominée par l'interaction avec des ligands oxygénés.

En solution aqueuse et en condition oxydante, l'uranium est majoritairement à l'état d'oxydation +6 [22], comme le montre le diagramme de Pourbaix présenté en figure 10 ci-dessous :

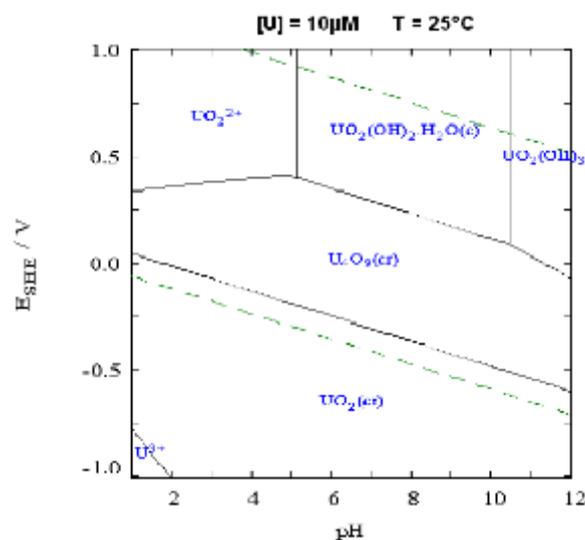


Figure 10 : Diagramme de Pourbaix de l'uranium à $10 \mu\text{M}$ en solution aqueuse à 25°C .

Dans l'eau pure, à pH acide et à faibles concentrations, L'uranium est sous forme UO_2^{2+} . Lorsque le pH augmente, des formes hydroxylées apparaissent telles que: $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ comme le montre la figure suivante [25,26] :

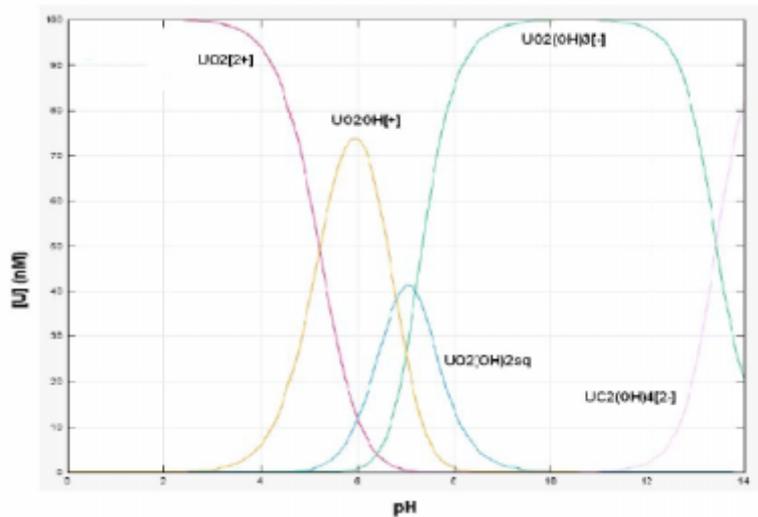


Figure 11 : Diagramme de spéciation de l'uranium à 100 nM dans l'eau pure en fonction du pH. Spéciation théorique obtenue grâce au logiciel JCHESS et la base de données BASSIST

A plus fortes concentrations, des précipités d'hydroxyde d'uranium se forment dans une gamme de pH s'étendant selon la concentration en uranium. Cette gamme est comprise entre pH= 6,5 et 7,5 à 200 nM d'uranium et comprise entre pH = 4 et pH = 11,5 pour 1 mM d'uranium comme présentés dans la figure 12 suivante :

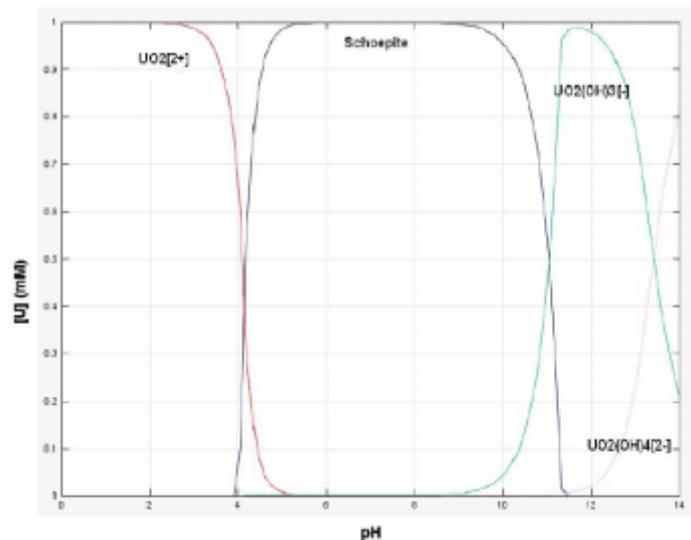


Figure 12 : Diagramme de spéciation de l'uranium à 1mM dans l'eau pure en fonction du pH

8.3. L'uranium dans L'environnement

L'uranium se trouve à l'état naturel dans un certain nombre de minéraux comme la pechblende, l'uranite et dans des roches phosphatées et des granites.

L'uranium est un constituant trace de la croûte terrestre, sa teneur moyenne (3 à 4 ppm) est supérieure à celle de l'argent (100 ppb) ou l'or (10 ppb) [27]. Il existe cependant une grande variabilité de concentration selon les matériaux (jusqu'à 350 ppm pour les roches phosphatées) [28]. La concentration moyenne de l'uranium dans les océans est de 14 nM (3 ppb). Dans les eaux de surface, sa concentration est plus hétérogène allant de quelques nanomolaires à plusieurs milligrammes par litre [29].

L'uranium présent dans l'environnement peut de plus avoir une origine humaine [30], par exemple, l'utilisation en agriculture d'importantes quantités de phosphates naturels qui peuvent contenir de fortes concentrations en uranium. Ceux-ci sont utilisés pour la fertilisation des terres cultivables et pour l'élaboration des compléments alimentaires pour le bétail et ils enrichissent donc les sols agricoles en uranium. Les activités minières et industrielles peuvent également être à l'origine des rejets de déchets dans l'environnement. Les teneurs dans les sols, eaux et végétaux de ces sites sont plus importantes que les teneurs naturelles. L'uranium se complexe avec les autres composants de l'environnement pour donner des espèces plus ou moins solubles et donc plus ou moins mobiles.

9. Europium

9.1. Introduction

L'euporium fut découvert par Paul-Émile Lecoq en 1890, qui a obtenu une fraction concentrée de Samarium-Gadolinium possédant des lignes spectrales n'appartenant ni au samarium ni au gadolinium. Toutefois, la découverte est généralement attribuée au chimiste français Eugène Anatole Demarçay, qui a montré en 1896 que des échantillons de samarium récemment découverts étaient contaminés par un élément inconnu. Après l'euporium fut isolé à état pur en 1901 [31]. Quelles que soient les teneurs en euporium des milieux, les abondances entre les deux isotopes formant l'euporium naturel sont approximativement les mêmes: ^{151}Eu (47,8%) et ^{153}Eu (52,2%). Il existe aussi deux autres isotopes mais artificiels, ^{150}Eu et ^{152}Eu .

9.2. Caractéristique

L'euporium, qui tire son nom du continent européen, est un métal argenté de dureté semblable au plomb et assez ductile, élément relativement mou. Les travaux de recherche ont mis en évidence la très forte réactivité de l'euporium, le plus réactif et le plus rare des lanthanides. Cet élément s'enflamme spontanément à une température allant de 150 à 180 °C

et réagit très violemment au contact de l'oxygène et de l'eau. Refroidit à 1,8 K à une pression de 80 GPa, l'euporium devient supraconducteur [31].

9.3. Application

Les applications commerciales de l'euporium sont :

c. Dans l'industrie, l'euporium sert surtout à activer le phosphore, qui donne la couleur rouge sur les écrans de télévision. On le retrouve aussi dans les écrans des appareils à rayons X, dans les alliages super-conducteurs et dans les lasers, dont il est l'un des matériaux de fabrication.

d. Il est utilisé pour doper certains plastiques afin de faire des lasers.

e. Grâce à sa bonne capacité à absorber les neutrons, son utilisation dans les réacteurs nucléaires a été étudiée. Majoritairement les barres de contrôle des réacteurs nucléaires des sous-marins russes utilisent l'euporium.

f. L'euporium est utilisé en géochimie: il se concentre préférentiellement dans les feldspaths plagioclases calciques (anorthites). Par exemple, les Highlands lunaires (anorthosites) présentent une anomalie positive en euporium par rapport aux autres terres rares, alors que les mers lunaires (coulées basaltiques) sont déprimées en cet élément [32].

g. L'euporium et ses dérivés peuvent être utilisés pour modifier le déplacement chimique de certains noyaux en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), après fixation sélective sur des atomes de type bases de Lewis par exemple. Ceci permet de déterminer des structures moléculaires complexes de produits organiques naturels ou de synthèse [32].

9.4. Effet sur la santé des êtres vivants

L'euporium appartient à la famille des terres rares (lanthanides, scandium et yttrium). Les terres rares ont tous des propriétés comparables, sont essentiellement présents dans deux types de minerais: la monazite et la bastnaésite, sont utilisés en catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescente, ...). On trouve peu d'euporium dans la nature, car il est présent en petites quantités. L'euporium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. L'euporium et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés [31, 32].

9.5. Impact sur l'environnement

L'euporium et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple). L'euporium s'accumule graduellement dans le sol et dans les eaux et, finalement, on va augmenter les concentrations en euporium et en terre rare chez l'homme, les animaux et dans le sol. Chez les animaux aquatiques, l'euporium provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux [33].

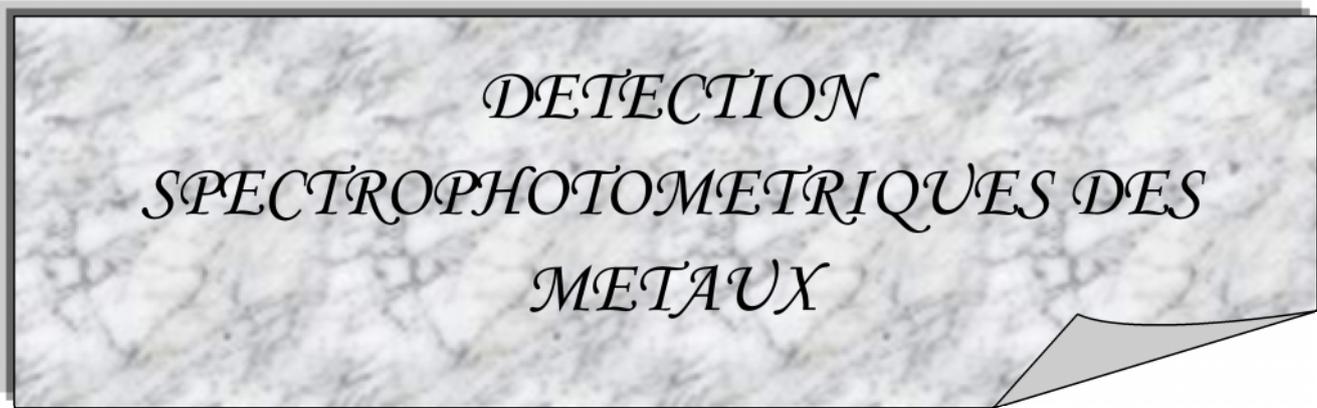
Référence

- 1- ECKENFELDER.WW – Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris, Edition 1982.
- 2- Robert THOMAZEAU- Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris Edition LAVOISIER 1981.
- 3- MG. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé- rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001.
- 4- Gérard Gros Claude, L'eau usage et polluants, Coord tome II INRA, 1999.
- 5- Colas R. La pollution des eaux, coll. « Que dais je ? » P U F, Paris 4eme édition, 1977.
- 6- Thi My Dung Huynh. Impacts Des Métaux Lourds Sur L'interaction Plante/ Ver De Terre/Microflore Tellurique. Université Paris Est. 22 Décembre2009.
- 7- Duverneuil, B.Fnouille et C.Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER 1997.
- 8- Bourrelrier P.H. et Berthelin J., Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Éditions Tec & Doc, Académie des Sciences, Rapport no 42. Lavoisier, Paris, (1998) p 440 .
- 9- Baulig A., Blanchet S., Baeza-Squiban A. et Marano F., Rôle des particules atmosphériques (PM < 2,5 pm) dans l'induction des pathologies respiratoires d'origine inflammatoire. Comparaison avec les particules diesel. Air Pur, 66, Les particules,(2004) 47-48.
- 10- Bargagli R., Trace elements in terrestrial plants: an ecological approach to biomonitoring and biorecovery. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York,(1998) p 324.
- 11- Wright D.A. et Welbourn P., Environmental toxicology. Cambridge Environmental Chemistry series 11. Cambridge University Press, Cambridge, (2002) p 630.
- 12- Sandrine Gombert, Laurence Galsomiès, Catherine Rausch de Trautenberg, Sébastien Leblond, Rémi Losno, Jean-Louis Colin et Bruno Charré . Pollution atmosphérique par les métaux. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie. ISBN 2-86883-805-7. ADEME Éditions. (2005), p 13.
- 13- Annick PICHARD. Cadmium et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS-DRC-01-25590-ETSC-Api/SD – N°00df249. Janvier 2004.
- 14- Baize D. Teneur totale en métaux lourds dans les sols français. Courier de l'Environnement de l'INRA, 22, (1995) 37-46.

- 15- IARC. Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Lyon, International Agency for Research on Cancer, vol 58, (1993) p 119-237.
- 16- Wisniewska-Knypl J.M., Jablonska J. and Myslak Z. Binding of cadmium on metallothionein in man : an analysis of a fatal poisoning by cadmium iodide. *Arch Toxicol*, 28, (1971) p 46.
- 17- Lauwerys R.R. Cadmium. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Paris, Masson, (1990) p 136.
- 18- Davison A.G., Fayers P.M., Taylor A.J., Venables K.M., Darbyshire J., Pickering C.A., Chettle D.R., Franklin D., Guthrie C.J., Scott M.C. Cadmium fume inhalation and emphysema. *Lancet*, 1, (1988) p 667.
- 19- Robert R. Lavwerys –Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 4ème édition. Masson Paris 2003.
- 20- HEBERT C.D., ELWELL M.R., TRAVLOS G.S., FITZ C.J., BUCHER J.R –Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking water and feed to rats and mice. *Fund. Appl. Toxicol.*, 21, 461, 1993
- 21- HOSOVSKI E., VIAKOVIC A., SUNDERIC D.J.-Kidney injuries due to inhalation of copper dust and fumes- Abstracts 23 rd, International Congress on Occupational Health- Montréal, 1990.
- 22- Untereiner Guillaume. Etude de l'impact de bactéries environnementales sur la spéciation de l'uranium en vue de processus de bioremediation. Thèse doctorat, l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement. 25 Novembre 2008. P 39.
- 23- Vitorge P. Chimie des actinides, Techniques de l'ingénieur, Article B3520 (juillet 1999) et formulaire (octobre 1999).
- 24- Weigel F., Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R .The Chemistry of the Actinide Elements, Chapter 5, 2nd edition, Eds. Chapman and Hall, London, (1986), New York.
- 25- Madic C., Genet M. (2001) "Propriétés physiques et chimiques de l'uranium" In: L'uranium, de l'environnement à l'Homme, Chapter 2, Metivier H., IPSN, Eds. EDP Science. pp 43-81.
- 26- Van der Lee J., De Windt L. CHESS Tutorial and cookbook/version 3.0. Users Manuel LHM/RD/02/13, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau (2002).
- 27- Bion L . BASSIST: an applied thermodynamic database for radionuclides chemistry. *Radiochimica Acta*. **91** (2003): 633-638.

- 28-** Plant J.A., Simpson P. R., Smith B., Windley B. F. Uranium ore deposits - products of the radioactive earth. *Reviews in Mineralogy*, (1999) 255-319.
- 29-** Langmuir D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **42 (1978)**: 547-69.
- 30-** agnarsdottir K.V., Charlet L. Uranium behaviour in natural environments. In "Environmental Mineralogy : Microbial interactions, anthropogenic influences. Contaminated land and waste management". Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, **9 (2000)**: 333-377.
- 31-** Paulin R. "Radionucléides naturels" in: *Toxiques Nucléaires*, Galle P., 2^e édition (Masson Ed.) (1997) pp 3-22.
- 32-** C. H. Evans, *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, Kluwer, (1996).
- 33-** A. Lévêque, P. Maestro, *Terres rares, Génie des procédés, Techniques de l'ingénieur*, (1992).

CHAPITRE V



DETECTION SPECTROPHOTOMETRIQUES DES METAUX

I. Détection spectroscopiques des métaux

1. Introduction

La lumière visible ne représente qu'une infime partie du spectre électromagnétisme, mais étant détectable par l'œil humain, elle fut donc un des premiers moyens de caractérisation des composés chimiques [1]. Généralement, la spectroscopie est basée sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le domaine ultra-violet-visible a toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et de connaître sa concentration (analyse quantitative). Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert [1]. Le domaine concerné s'étend de 80 à 800 nm. Le visible va de 400 nm (bleu) à 800 nm (rouge), l'UV proche de 200 nm à 400 nm et l'UV lointain de 10 nm à 200 nm.

2. Principe

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements interne de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopiste, car cette énergie n'est pas quantifiée.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}}$$

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet ou visible, et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [2].

3. Applications

La spectrométrie est appliquée principalement dans deux cas :

- en laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- en analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

L'apparition des bandes d'absorption entre 200 et 400 nm indique clairement la présence de groupements, de fonctions chimiques insaturées ou de groupes d'atomes tels les sulfures et les halogènes. Ce genre de données est nécessaire dans l'identification des entités chimiques avec l'aide de d'autres analyses spectroscopiques, en particulier la spectrométrie IR, la spectroscopie de masse et la résonance magnétique nucléaire (analyse structurale).

En outre, les substances inorganiques ou organiques qui n'absorbent pas dans l'UV et le visible, peuvent réagir avec des chromophores dont on peut aisément suivre leurs concentrations par UV-visible.

Les avantages de la spectroscopie UV-visible sont nombreux :

- un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur la spectrométrie UV-visible,
- une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} M et jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications,
- une sélectivité largement adaptable : il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants,
- une grande précision : les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions,
- la simplicité et la rapidité d'utilisation.

4. Technique et appareillage

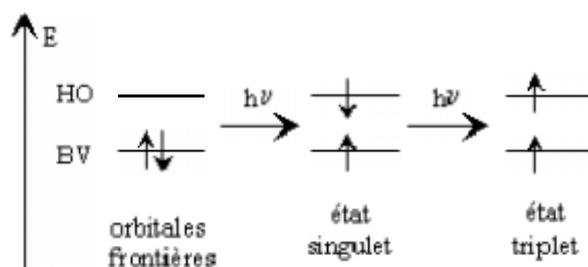
La spectrophotométrie dans l'UV-visible dérive de l'optique classique. Dans le visible, on utilise des lampes à filaments de tungstène et des éléments optiques en verre. Dans l'ultraviolet les lampes sont à décharge sous une pression moyenne d'hydrogène ou de deutérium et les éléments optiques sont en quartz [2]. Les appareils sont généralement à doubles faisceaux (un pour l'échantillon et un pour la référence). Les monochromateurs sont des réseaux plans (ou concave) avec 1200 traits par mm. Le quartz est transparent aux UV. Le verre sera réservé aux mesures dans le domaine visible. Il est nécessaire de faire attention aux solvants car ceux-ci peuvent absorber fortement dans le domaine des ultraviolets.

5. Origine de l'absorption dans le visible et l'ultraviolet

Lorsque une liaison entre deux atomes se forme, il y a formation d'une orbitale moléculaire résultante du recouvrement des orbitales atomiques. Elle possède deux niveaux, un liant plus stable que les orbitales atomiques initiales et un anti-liant moins stable [3]. Chacun ne peut recevoir que deux électrons au plus. A l'état fondamental les électrons des liaisons

occupent les orbitales de plus basses énergies. En prenant pour exemple les composés rencontrés en chimie organique, formés par la combinaison d'atomes légers (H, C, N, O), les transitions ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons σ et π , ou les doublets non-liants n , d'où le terme de spectres électroniques.

L'absorption des photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les orbitales moléculaires (OM) situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités. Quand un électron est promu dans une orbitale d'énergie supérieure par effet d'un photon incident, son état de spin est conservé, du moins dans un premier temps ; c'est l'état singulet. Ensuite, le spin peut se retourner pour donner l'état triplet un peu plus stable (règle de Hund). Chaque transition est caractérisée à la fois par sa longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire, ϵ , à cette longueur d'onde.



Il y a cinq types de transitions :

- ✓ Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- ✓ Transition $\pi \rightarrow \pi^*$
- ✓ Transition $n \rightarrow \pi^*$
- ✓ Transition $n \rightarrow \sigma^*$
- ✓ Transition $d \rightarrow d^*$ (en chimie organique de nombreux composés comportent des électrons engagés dans des orbitales moléculaires « d » conduisant à des transitions de faible absorptivité située dans le domaine visible responsable des colorations.

Sur le plan optique, le spectromètre utilisé dans les domaines ultraviolet ou visible à une conception très voisine d'un spectrophotomètre à infrarouge. Il comporte une source de rayonnement, un dispositif monochromateur, un récepteur et un appareil de mesure ou d'enregistrement. L'échantillon, habituellement placé entre le monochromateur et le récepteur, est donc éclairé en rayonnement monochromatique.

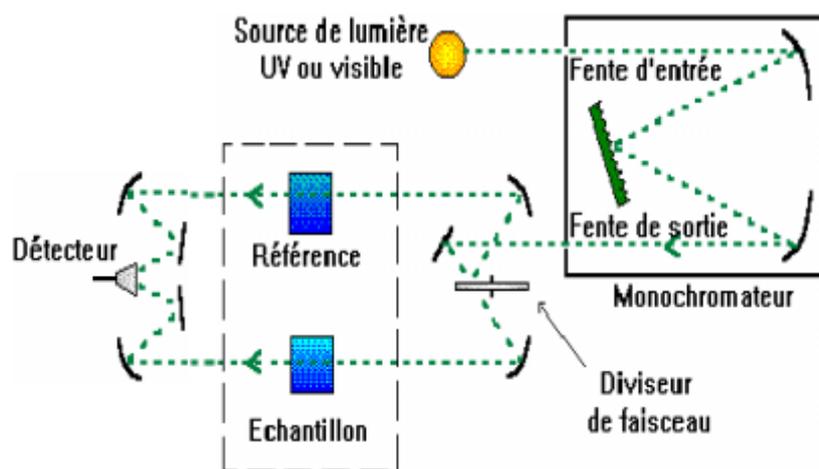


Figure 13 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

II. Les dérivés pyridylazo comme agents chromogéniques dans l'analyse spectrophotométriques UV-visible

1. Introduction

Durant la dernière décennie, l'utilisation des dérivés pyridylazo a connu plusieurs applications dans les dosages spectrophotométriques des métaux [4-7]. Deux dérivés représentatives de cette famille, le 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) et le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR), (figure 14) ont montré une très bonne efficacité et sélectivité vis-à-vis plusieurs métaux de transition. L'objectif de ce paragraphe est de donner un aperçu sur la détection spectrophotométrique des métaux de transition par ces deux dérivés pyridylazo.

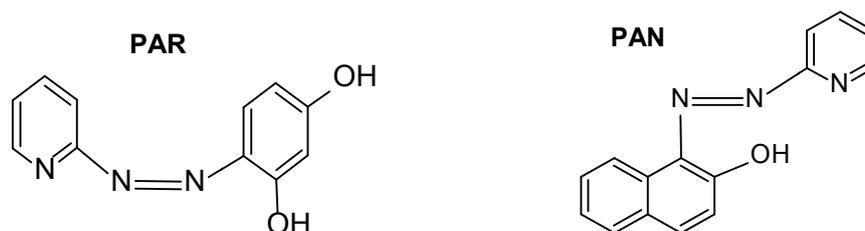


Figure 14 : Structure chimique 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) et de 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN)

2. Utilisation du PAN comme agent chromogénique

Le 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) est un ligand largement utilisés dans la complexation des cations métalliques [5,6]. Il réagit comme agent complexant par le groupement hydroxyde et par l'atome d'azote de la pyridine. L'utilisation de PAN comme agent chromogénique a été proposé par Cheng et Bray [4]. Le PAN forme un complexe rouge

avec le Zn(II), le Cu(II) et le Cd(II). En présence de plusieurs d'autres cations métalliques, l'ajout de l'EDTA peut assurer une complexation sélective avec le PAN sous certaines conditions opératoires. Dans un milieu acide, l'indium forme un chélatant rouge avec le PAN [5]. En outre, des détections spectrophotométriques avec le PAN ont été reportées par Shibata et al, respectivement avec le Mn(II), le Fe(II), le Ga(III), le Hg(II) et l'Y(III) [6]. Les traces des terres rares peuvent être déterminées par complexation avec le PAN en présence de plusieurs métaux étrangers [7]. La chélation des ions Fe(II), Co(II) et Ni(II) est réalisée avec succès par le PAN et les conditions opératoires sont reportés par Puschel et al [8].

En milieu ammoniacal, l'Uranium(VI) forme un complexe rouge-violet avec le PAN [9,10], où il est soluble dans le chloroforme et le dichlorobenzène. Le coefficient d'extinction molaire $\varepsilon = 2,3 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$. L'EDTA et le KCN sont utilisés pour masquer les ions interférents. Une étude comparative d'extraction de Zn(II) par le PAN dans deux milieux différents, le benzène et le méthyle isobutyle acétone est reportée, La chélation de Zn(II) est meilleure dans le méthyle isobutyle acétone en présence des solutions concentrés en sels alcalins et alcalineux terreux [11]. La détermination spectrophotométrique des ions Ni(II), dans l'eau et à des concentrations de l'ordre de quelques $\mu\text{g/l}$, par le PAN est possible [12]. La limite de détection est de $0,077 \mu\text{g/l}$ dans l'eau potable et de $0,34 \mu\text{g/l}$ dans l'eau de mer [12]. La quantification du Rhodium est possible avec le PAN dans le chloroforme avec un coefficient d'extinction $\xi = 1,15 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$ [13,14]. La complexation du rhodium est sélective en présence du platine, or et argent.

Abu Zuhri et al. [15] ont montré que le cérium(III) réagit avec le PAN dans l'éthanol (40%) et à pH=10,2 pour donner un complexe rouge qui a une absorbance maximale à $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$.

La détermination des lanthanides avec le PAN est aussi possible. Le lanthane(III) forme avec la PAN un complexe violet dans l'éthanol (50%) à pH= 9,6 avec un coefficient d'extinction molaire de $0,55 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Dans l'éthanol pur, le coefficient d'extinction devient égal à $8,0 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [16].

3. Utilisation du PAR comme agent chromogénique

Le 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) forme un complexe rouge avec une stœchiométrie (1:1) avec le Cu(II) à un pH qui varie entre 1,5 et 2,5 [17]. La Complexation est sélective en présence des terres rares, le zirconium, le hafnium, le thorium, le gallium et l'aluminium, avec l'ajout de 3% de H_2O_2 . Le thallium réagit avec le PAR et forme un complexe rouge avec une stœchiométrie (1:2) à un pH entre 3,5 et 4,5 et absorbe la lumière à $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ [18].

Subrahmanyam et Eshwar ont introduit le PAR comme agent chromogénique pour le cation de hafnium [19]. Le Hafnium forme un complexe rouge-orange (avec une stœchiométrie 1:1) en présence de l'acide ascorbique et à pH = 2,5. L'inconvénient de cette technique réside dans la présence d'une interférence avec les cations Fe(II), Co(II), Ni(II) et Ti(IV).

La chélation de l'oxyde de vanadium est étudiée par Budevsky et al [20]. La méthode est appliquée pour la détermination quantitative du vanadium dans le pétrole [21], dans l'eau de mer [22] et dans les minerais de cuivre [23].

Le PAR réagit avec le Pb(II) dans les milieux ammoniacales faibles avec la formation d'un complexe rouge ($\epsilon = 4.0 \times 10^4 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) [24,25].

Avec le cation de l'indium, le PAR forme deux complexes soluble dans l'eau [26,27]. Le complexe (In:PAR, 1:2) apparaît approximativement à pH = 6. La détermination de l'indium à pH = 6, est très sensible mais non sélective. Le deuxième complexe (In:PAR, 1:1) apparaît approximativement à pH=3. Avec le deuxième complexe, la détermination de l'indium est peu sensible mais la méthode est sélective.

Pollock et al [28] ont examiné la complexation de l'Uranium(VI) avec le PAR. Un complexe rouge (1:1) se forme à pH = 8. Cette méthode est adéquate avec la loi de Beer-Lamber jusqu'à une teneur en uranium(VI) égale à 7 $\mu\text{g/ml}$.

4. Mécanisme de complexation des métaux de transition par le PAR

Plusieurs chercheurs ont étudié la complexation des métaux par le PAR [29-33], mais rare sont ceux qui ont montré le mécanisme intrinsèque de la complexation. Le PAR présente plusieurs caractéristiques rendant ce dernier très utilisé comme agent chromogénique telles que la présence de plusieurs fonctions chélatantes, une complexation contrôlable par le pH, une grande stabilité des complexes formés et une complexation applicable sur une grande gamme de métaux de transition. Tous les réactions de complexation des métaux avec le PAR dépend du pH du milieu parce que ce dernier est un complexant amphotère. Dans un milieu acide, les protons sont attirés par la pyridine (base de Lewis). Par contre en milieu basique, la dissociation des groupements hydroxydes est très favorisée. Pandey et al [34-36] ont étudié le mécanisme de complexation de certains métaux avec le PAR. Les études ont montré (grâce à des caractérisations spectroscopiques et thermiques) que la coordination avec le PAR se fait sur le doublet libre de l'azote de la pyridine et sur l'oxygène de l'hydroxyde comme l'indique la figure 15 suivante :

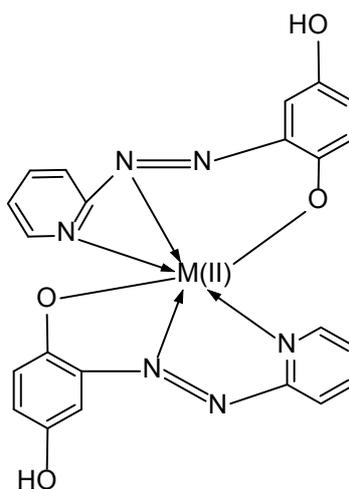


Figure 15 : Structure proposée pour le complexe du PAR avec les métaux types M(II)

III. Complexation des métaux par l'Arzénazo(III)

1. Introduction

Les composés azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arzéneux (AsO_3H_2). En 1941, pour la première fois, a été synthétisé l'Arzénazo(III) qui est une molécule complexe de bis-diazo formée de l'acide chromotrope et de l'acide 3-o-aminophenylearsonique, de nom systématique: Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6 disuphonique -27-bis(azo-2)-phenylarzonique. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et quelques autres éléments par spectrophotométrie UV/visible. L'avantage de l'utilisation de l'Arzénazo(III) réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments. La détermination spectrophotométrique de l'euporium par l'Arzénazo(III) est simple et sélective. L'Arzénazo(III) sodique a montré une grande sensibilité par rapport aux autres analogues, pour la détermination de l'euporium présent dans divers matériaux. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifique, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués [37].

2. Propriétés de l'Arzénazo(III)

L'Arzénazo(III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther

diéthylénique [38]. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na , S , O , Ti(III)) attaquent le réactif; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arzénazo(III) dépend du pH du milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration. A $\text{pH} = 5$ et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

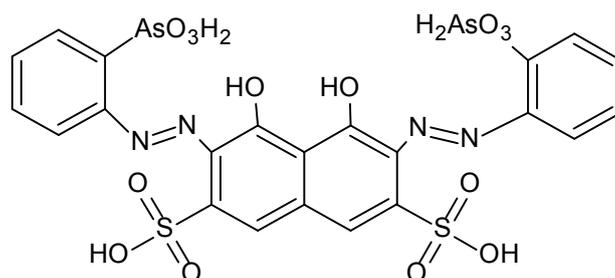
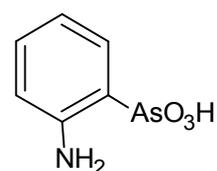
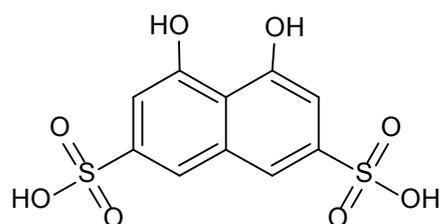


Figure 16 : Structure de l'Arzénazo(III)

3. Réactions de l'Arzénazo(III)

La réaction de l'Arzénazo(III) avec certains éléments donne diverses colorations (tableau 15) [39]. Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphate, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 $\mu\text{g/ml}$ de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 $\mu\text{g/ml}$ ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

Tableau 15: Coloration de divers complexes formés avec l'Arzénazo(III).

Elément	Condition de dosage	Couleur du complexe	Eléments interférents
réactif à blanc	HCl 4 - 10 N	Rosâtre-cramoisie	-
Th	HCl 0,01 – 10 N	Vert	Zr ^I
La et les lanthanides	pH = 3 - 4	Vert	Th, Zr, U, Ca et Cu
Bi	pH = 1,5 - 4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe(III)	pH = 1,5 - 3	Lilas-violet	Plusieurs éléments
Cu	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Ba	pH = 4,5 - 5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH = 4 – 5	Bleu	Plusieurs éléments
Eu	pH = 2,8	Bleu	Plusieurs éléments

Références

- 1- F. Rouessac, A. Rouessac et D. Cruché ; Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes ; Dunod, 6^{ème} édition, Paris (France), (2004).
- 2- Jacek Namiesnik, Piotr Szefer. Analytical Measurements in Aquatic Environments. Edition Taylor & Francis Group, New York (2010) p 263.
- 3- Philippe Galez. Techniques Spectroscopiques. Mesures Physiques Annecy (2008).
- 4- Cheng K.L., Bray R.H. (1955) : Anal. Chem. 27 , 782 .
- 5- Shibata S. Anal. Chim. Acta , 23 , (1960) 434 .
- 6- Shipata S. Anal. Chim. Acta , 25 , (1961) 348 .
- 7- Shibata S. : Anal. Chim. Acta , 28 , (1963) 388 .
- 8- Puschel P., Lassner E., Katzengruber K. Z. Anal. Chem., 223 , (1966) 414 .
- 9- Cheng K.L. Talanta 9, (1962) 739 .
- 10- Baltisherger R. J. Anal. Chem. 36, (1964) 2369 .
- 11- Komarek. J., Horak J., Sommer L. Collect. Czech. Chem. Commun. 39, (1974) 92 .
- 12- Yoshimura K., Toshimitsu Y., dhashi S. Talanta, 27, (1980) 693.
- 13- Stokely J. R., Jacobs W. D. Anal. Chem. 35, (1963) 149.
- 14- Busev A.I., Grossl V.G., Ivanov V.M. Anal. Lett. I, (1968) 267.
- 15- Abu Zuhri A. Z. Monatsh Chem. 57, (1984) 115.
- 16- Abu Zuhri A. Z., Abdelhadi K., Microchem . J. 30, (1984) 231.
- 17- Tataev O.A, Akhmedov S.A, Akhmedov Kh. A. Zh. Analkhim., 24 (1969) 834.
- 18- Dwivedi C.D., Munshi K.N., Dey A.K. Chemist Analyst, 55 (1966) 13.
- 19- Subrahmanyam B., Eshwar M.C. Anal Chem . 47 (1975) 1692 .
- 20- Budevsky O. and Johnova L. Talanta 12 (1965) 291.
- 21- Steinke L. Z.Anal . Chem 233 (1968) 265 .
- 22- Nishimura M., Matsunaga K., Kudo Y., Obara F. Anal . Chem, Acta, 65 (1973) 466.
- 23- Kozlicka M., Wojtowicz M. Z. Anal. Chem., 257 (1971) 191.
- 24- Yadaw A.A., Khopkar S M. Talanta 18, (1971) 833.
- 25- Pollard F.H., Hanson P. Geary W.J. Anal . Chim .Acta, 20 (1959) 26.
- 26- Hagiwara K., Muraki I. Japan Analyst, 10 (1961) 1022 .
- 27- Hnilickova M. Collect . Czech . Chem. Commun.29 (1964) 1424.
- 28- Pollock E.N. Anal . Chem. Acta, 88 (1977) 399.
- 29- Kiril Gavazov, Vanya Lekova and Georgi Patronov. A Ternary Complex of Vanadium(V) with 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol and Thiazolyl Blue and its Application. *Acta Chim. Slov.* 2006, 53, 506–511.

- 30- J. Ghasemi, H. Peyman and M. Meloun. Study of Complex Formation between 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol and Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} Ions in an Aqueous Solution at 0.1 M Ionic Strength. *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 1171-1178.
- 31- Shouxin Ren and Ling Gao. Simultaneous spectrophotometric determination of copper(II), lead(II) and cadmium(II). *Journal of Automatic Chemistry*, Vol. 17, No. 3 (May-June 1995), pp. 115-118.
- 32- Rouhollahi Ahmad; Tavakoli Hossein. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Heavy Metal Ions Using Several Chemometrics Methods: Effect of Different Parameters of Savitzky-Golay and Direct Orthogonal Signal Correction Filters. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 26, No.2, 2007.
- 33- Azizul Isha, Nor Azah Yusof, Mazura Abdul Malik and Hazlina Hamdan. SIMULTANEOUS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Pb(II) AND Cd(II) USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS. *Journal of Physical Science*, Vol. 18(1), 1–10, 2007.
- 34- Fatma Karipcin and Eser Kabalcilar. Spectroscopic and Thermal Studies on Solid Complexes of 4-(2-pyridylazo)resorcinol with Some Transition Metals. *Acta Chim. Slov.* 54, (2007) 242–247.
- 35- G. Pandey and K. K. Narang, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 34, (2004) 291–311.
- 36- G. G. Mohamed, N. E. A. El-Gamel and F. A. Nour El-Dien, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 31, (2001) 347–358.
- 37- S. B. Savin ; *Talanta*, vol. 8, p. 673, (1961).
- 38- S.B. Savin, *Organic reagents of Arsenazo III Group*, Atomizat, Moscow (1971).
- 39- S.B. Savin, *Talanta*. Pergmon Press Ltd. 8 (1961) 673.

CHAPITRE VI

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie expérimentale

I. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Celles-ci concernent:

- ✓ La préparation des extractants phosphoniques utilisées dans notre étude (PEIMPA, PEIPPA, la résine de Merrifield fonctionnalisée par l'acide phosphonique, RM-AP).
- ✓ La caractérisation de ces extractant phosphonique par l'analyse élémentaire, Spectroscopie (^1H , ^{13}C , ^{31}P) RMN, Spectroscopie IRTF et Spectroscopie UV-vis.
- ✓ L'extraction en phase solide des métaux (Cd(II), Cu(II), UO_2^{2+} , Eu(III)), par les extractants phosphoniques rapportées précédemment.

Plusieurs tests d'extractions ont été réalisés, sur la sorption des métaux par les extractants phosphoniques, pour étudier les effets des paramètres opératoires 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 température.

Dans le cas de l'extraction des métaux par la résine RM-AP, une étude de désorption et effectuée sur les résines chargées (saturée en métal).

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

II. Réactifs utilisés

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

- Sulfate de cadmium (CdSO_4), 99,0%, Fluka,
- Nitrates de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) 99,0%, Merck,
- Acétates de cadmium ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$), 99%, Fluka,
- Nitrate d'uranium hexahydraté ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Merck,
- Carbonate d'Europium ($\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$), 99,99%, Merck,
- Chlorures de cuivre ($\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Merck,
- Acide chlorhydrique (HCl), 36%, Reidel de Haen,
- Acide sulfurique (H_2SO_4), 97%, Fluka,
- Hydroxyde de sodium (NaOH), 80 %, Fluka,

- Acide nitrique (HNO_3), 60%, Panreac,
- Acide acétique (CH_3COOH), \cong 99%, Riedel-de Haën,
- Acétate de sodium (CH_3COONa), Riedel-de Haën,
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4), Fluka,
- Chlorure de sodium (NaCl), Panreac,
- 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR), 99%; Fluka,
- Nitrates de sodium (NaNO_3), Merck,
- Arzénazo(III), ($M = 776,36\text{g/mol}$), Merck,
- Nitrate de potassium (KNO_3), Fluka
- Résine de Merrifield (Chloromethyl styrene- divinylbenzene copolymer (S-3% DVB)), Rohm and Haas Company,
- Résine Lewatit TP260, Fluka,
- Acide hyperchlorique (HClO_4), 60%, Merck,
- Ethanol, (99%), Merck,
- L'acide phosphoreux (H_3PO_3) 98%, Across organics,
- Polyethenimine (Lupasol P), (rapport massique: prim, sec, tert amines est respectivement 1, 1.07, 0.77), Masse moléculaire = 75000 g/mole, (BASF).

III. Appareils et instruments utilisés:

- Balance analytique (KERN),
- Potentiomètre muni d'une électrode de pH combinée (Consort C831),
- Spectrophotomètre UV visible (Perkin Elmer, lambda 800),
- Banc vibrant multiposte (Haier platform shaker),
- Agitateur magnétique avec régulateur de température (Kika Werke TC-2),
- Four micro-onde monomode (synthwave 402, Prolabo),
- Spectromètre RMN du solide multi noyaux (Bruker Advance, 400 MHz),
- Spectromètre RMN du liquide (Bruker A.C. 250 MHz),
- Thermoquest C, H, N and S analyser,
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) équipée de l'accessoires ATR (Perkin-Elmer).

IV. Procédures de synthèses d'agents extractants phosphoniques

1. Synthèse de l'acide PolyÉthylèneImineMéthylènePhosphonique

La synthèse de l'acide polyéthylènimineméthylène phosphonique (PEIMPA) est réalisée suivant la réaction de Moedritzer et Irani. Dans un réacteur en quartz, on introduit un mélange d'une solution d'acide chlorhydrique (8,33 ml, 0.1 mol), d'eau distillé (5 ml), de la polyéthylèneimine (Lupasol P) (4,48 g) et l'acide phosphoreux (5,46 g, 78 mmol) (figure 1). Le réacteur est ensuite introduit dans le four micro-onde. Le mélange est soumis à des radiations micro-ondes de puissance 150 W pendant 12 minutes. Ensuite, on ajoute 6 ml de formaldéhyde (78 mmol) et on continue la réaction durant 3 minutes sous les mêmes radiations (figure 17).

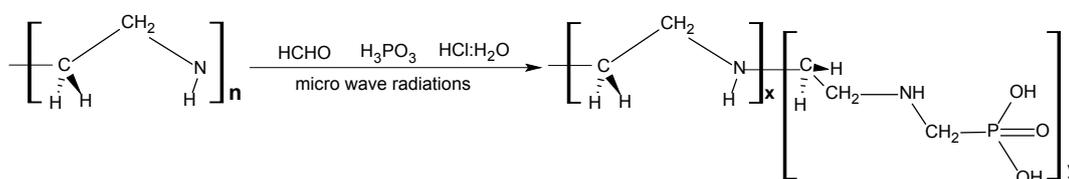


Figure 17: Schéma de synthèse de l'acide polyéthylimineméthylène phosphonique (PEIMPA)

A la fin de la réaction, le produit obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de réactifs (formaldéhyde, Lupasol P, acide phosphoreux et l'acide chlorhydrique) et pour éliminer aussi tout les fragments de polymère soluble dans l'eau. Ainsi, on ne garde que les fragments de polymère de longues chaînes insolubles dans l'eau. Le rendement de la réaction est de 85%.



Figure 18: Four micro-onde monomode (synthwave 402, Prolabo) piloté par ordinateur

Caractérisation de l'acide phosphonique PEIMPA

Le tableau.16 présente les résultats de l'analyse élémentaire de PEIMPA. Le rapport Phosphore/Azote = 0,64, correspond aux indices: $x = 5$ et $y = 9$ (Schémas 1).

Tableau 16: Résultats de l'analyse élémentaire de PEIMPA

Micro-analysis	%C	%H	%N	%O	%P
	30.8121	7.6250	13.2519	29.3535	19.2679

L'étude spectroscopique RMN des noyaux ^1H , ^{13}C et ^{31}P montre les pics spécifiques due aux groupements polyéthylèneimine et le méthyle phosphonique suivant la structure proposée dans le schéma 1.

^1H RMN: δ (ppm): 4.92 (N-CH₂); 2.33 (P-CH₂); 1.6 (N-H).

^{13}C RMN: δ (ppm): 82.16 (N-CH₂); 52.1 (P-CH₂).

^{31}P RMN: δ (ppm): 3.91.

La présence de la fonction acide phosphonique dans le polymère est confirmée par le spectre IRTF. Les bandes caractéristiques des liaisons P-O-C, P-OH et P=O apparaissent respectivement à 1050 cm^{-1} , 2372 cm^{-1} - 2338 cm^{-1} et 1172 cm^{-1} .

Le spectre UV-vis montre l'apparition des bandes caractéristiques à 356 et 286 nm respectivement pour les groupements P=O et N-H.

2. Acide PolyEthylèneIminePhényl PhosphonAmidique

L'acide polyéthylèneiminephényl-phosphonamidique (PEIPPA) est synthétisé à partir de la Lupasol WF commerciale. Un mélange de la Lupasol WF (3.36 g) et un excès de l'oxyde P-dichlorophosphine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$) (0.1 mole, 15ml) est agité sous reflux à une température de $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8 heures, suivie d'une hydrolyse (figure 19). Après, le solide est rincé plusieurs fois avec de l'eau distillé afin d'éliminer les réactifs et les fragments solubles dans l'eau. Ensuite le polymère est séché, broyé et conditionné pour des éventuelles applications dans l'extraction des métaux.

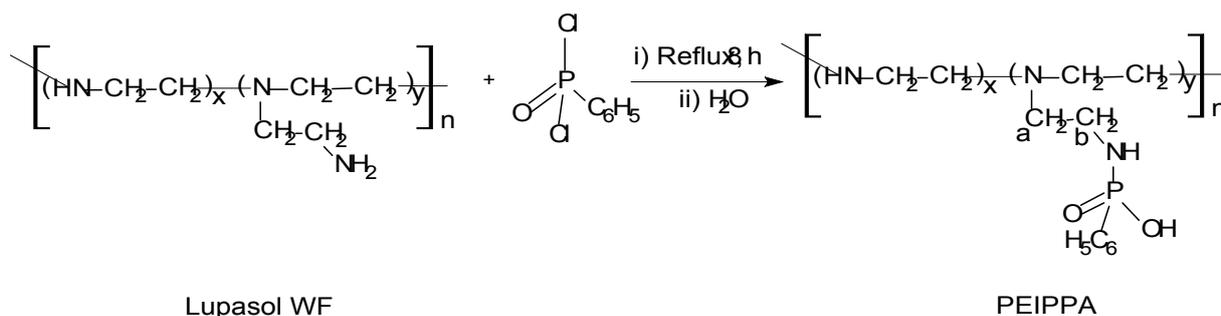


Figure 19: Schéma de synthèse de PEIPPA

Caractérisation du PEIPPA

Le PEIPPA est caractérisé par (^1H , ^{31}P , ^{13}C) RMN. Le spectre montre l'apparition des pics caractéristiques des groupements polyéthylèneimine, phényle et amide qui correspondent à la structure proposée dans la figure 19.

^1H RMN δ (ppm): 2,29 ($-\text{CH}_2$); 2,72(NH); ($-\text{CH}_2$) et un multiplet à 7,5 attribué au groupement phényle (C_6H_5).

^{13}C RMN δ (ppm): 36,5 (^{-13}C); 53 (^{-13}C); et un multiplet à 122-141 pour le C_6H_5 .

^{31}P NMR δ (ppm): 11,50.

Le spectre IRTF montre l'apparition des bandes caractéristique P-OH et P=O à 2341 cm^{-1} , 2324 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} et à 1136 cm^{-1} respectivement. La présence du groupement N-H est confirmée par la présence deux bandes à 1593 cm^{-1} et à 750 cm^{-1} .

Le spectre UV-vis montre une bande intense à 263 nm attribuée au groupe phénylique ($\pi \rightarrow \pi^*$), accompagnée de trois épaulements à 269, 258 et 252 nm attribués respectivement aux chromophores NH ($n \rightarrow \sigma^*$), P-OH ($n \rightarrow \sigma^*$) et P=O ($n \rightarrow \sigma^*$).

3. Résine de Merrifield phosphonée

a - Gréffage de la fonction phosphonique sur une résine de Merrifield

La résine phosphonique, synthétisée via le gréffage de la fonction phosphonique sur la résine de Merrifield suivant la réaction d'Arbuzov (figure 20). Dans la première étape, 20.34 g de résine de Merrifield (S-3%-DVB) est rincé avec de l'acétone, séché, puis elle mise en contact sous reflux, avec un excès de triéthylphosphite (35 mL), pendant 4 heures. Le produit obtenu (phosphonates-PS-DVB) est filtré, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau et de l'acétone, puis séché sous vide (14.26 g). Dans la deuxième étape, un mélange de HBr (33 mL) et Phosphonates-PS-DVB (10.00 g) est agités sous reflux pendant 3 heures. Le produit obtenu (Acide phosphonique-PS-DVB) est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillé et le Dichlorométhane et séché sous vide (8.62 g).

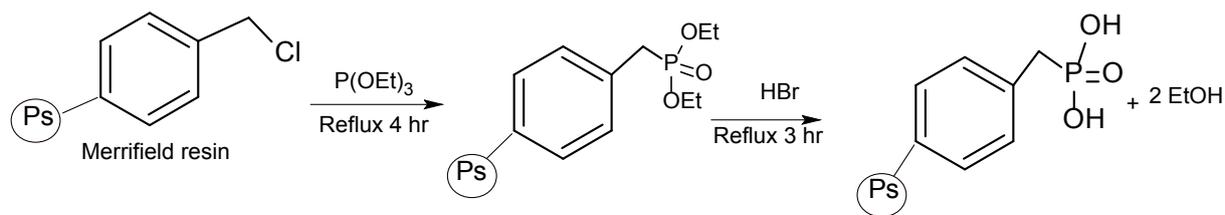


Figure 20: Schémas de gréffage de la fonction phosphonique sur la résine de Merrifield

b - Caractérisation de la résine phosphonique

La structure de la résine de Merrifield phosphonée (RM-AP) est caractérisée par l'analyse élémentaire (C, H et P) et par la spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et IRTF. Les spectres RMN montrent les pics spécifiques du polystyrène et du méthylène phosphonique qui correspond à la structure chimique proposé dans la figure 20.

^1H RMN: δ (ppm): 127,25ppm ; 130,1 ; 137.1 et 138,5, (C-CH₂)

^{13}C RMN: δ (ppm): 36,4 ppm (P-CH₂),

^{31}P RMN: δ (ppm): 17,8 ppm .

La présence de la fonction acide phosphonique est confirmée via la spectroscopie IRTF par l'apparition des bandes

- 1- entre 3000 et 2850 cm^{-1} caractéristique pour la fonction OH
- 2- 1124 cm^{-1} (P=O),
- 3- 1037 cm^{-1} (P-OH)
- 4- 941 cm^{-1} (P-OH)
- 5- et par la disparition de la bande caractéristique des phosphonates à 1023 cm^{-1} (P-OEt).

L'analyse élémentaire (CHP); a donné en %, les résultats suivant:

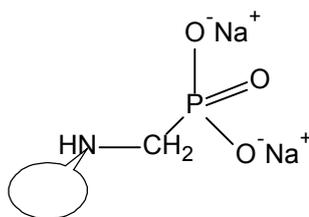
C: 85,31, H: 9,34 et P: 2,35.

4- Extractant commercial

Le seul extractant commercial utilisé, dans ce travail, est la Lewatit TP 206. Cet extractant est un polymère sous forme de bille de couleur crème, commercialisé par la société Fluka. L'extractant est une résine chélatante, échangeuse de cation faiblement acide avec une capacité d'échange importante. Elle est constituée d'une matrice macroporeuse de styrène-(divinyle-benzène) fonctionnalisée par le groupement acide amino-méthyle phosphonique. Le diamètre des particules (billes) de cette résine varie de 0,4 à 1,25 mm.

La résine commerciale est stable le domaine de température allant de -10 °C à 85 °C, à 110 °C, elle peut perdre environ 60% de son poids (décomposition).

Dans ce travail la résine Lewatit TP 260 est utilisée sous sa forme di-sodique (schéma 1)



Styrène-divinylbenzène

Schéma 1 : Structure de la résine Lewatit TP 260 (di-sodique)

V. Extraction des métaux par les extractants phosphoniques

1. Extraction des ions Cd(II) par les polymères PEIMPA et PEIPPA

L'extraction des ions Cd(II) à partir d'une solution aqueuse est réalisée dans des erlenmeyers de 25 ml. Un volume bien déterminé de la solution de Cd(II) (5 ml) est mis en contact avec une quantité, pesée sur balance analytique ($\cong 0,0100$ g), de l'acide phosphonique (PEIMPA ou PEIPPA), pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH initial, vitesse d'agitation, ajout d'ion commun, ...etc. La détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre le maximum d'extraction (équilibre) se fait par une étude cinétique. A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées par filtration et les valeurs de pH à l'équilibre sont déterminées. Le reste du Cd(II) non extrait (phase aqueuse) est dosé par spectrophotomètre UV-vis.

L'effet du pH initial de la solution est étudié en imposant à la solution, avant extraction, un pH bien déterminé par l'ajout de volumes nécessaires de solutions HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). L'effet de concentration initiale en Cd(II) est étudié dans l'intervalle de concentration 0,5 mM à 15 mM, quelque soit l'acide phosphonique utilisé. Tandis que les autres paramètres opératoires sont maintenues constants.

2. Extraction des ions Cu(II) par le polymère PEIMPA

L'extraction du cuivre(II), à partir d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre, est réalisée dans des erlenmeyers de 25 ml. Un volume de 5 ml de la solution de Cu(II) est mis en contact, sous une forte agitation sur un banc vibrant (250 tpm), avec environ 0,0100 g de l'acide phosphonique, PEIMPA (pesée avec précision sur une balance analytique), pendant un temps nécessaire à l'équilibre. L'étude d'extraction est suivie par l'étude de l'influence des paramètres opératoires suivants:

➤ L'effet du pH initial sur la rétention des ions Cu(II) est étudié à des pH entre 1,1 et 5,9. Le pH est ajusté par l'ajout d'une solution diluée de H₂SO₄ ou de NaOH. Toutes les autres conditions opératoires sont maintenues constantes.

- Les études cinétiques sont réalisées pour deux concentrations de Cu(II), (31.75 et 63.5 mg/l). Un volume de la phase aqueuse (5.0 ml) est mélangé avec 0,0100 g de l'acide PEIMPA dans des erlenmeyers de 25ml pendant des temps variables
- L'effet de la concentration initiale en Cu(II) est étudié en la faisant varier de 5,0 à 254 mg/l
- L'effet de la force ionique du milieu aqueux sur la rétention de Cu(II) par le PEIMPA est suivi par avec l'addition, dans la phase aqueuse, des quantités mesurées de Na₂SO₄ ou de NaCl.
- L'effet de la nature du sel de cuivre sur la sorption de Cu(II), en milieu aqueux, est suivi par l'utilisation de 5,0 ml des solutions des sels CuSO₄ et CuCl₂ à différentes concentration.

3. Extraction des ions Cd(II) par la résine de Merrifield phosphonée

La sorption des ions Cd(II) est réalisée dans des erlenmeyers de 25ml. Un volume de 5ml de la solution de Cd(II) est mis en contact avec environ 0,0300 g de la résine fonctionnalisée pendant le temps nécessaire à l'équilibre sous des conditions fixées de pH initial, temps d'agitation, concentration initial en Cd(II).....etc. A la fin de chaque test d'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées et la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

L'étude d'extraction est suivie par l'étude de l'influence des paramètres opératoires suivants:

- L'effet du temps de contact est étudié sur un mélange de 5 ml d'une solution de CdSO₄ (10⁻³M) avec environ 0,0300 g de la résine phosphonique, sous des agitations à des temps différents.
- L'influence de la concentration initiale est examinée en faisant varier la concentration en Cd(II) de 10⁻³ mol/l à 10⁻² mol/l).
- L'effet du pH initial de la phase aqueuse est également suivi. Dans différents erlenmeyers, on introduit 5 ml d'une solution de Cd(II) de concentration 10⁻³ mol/l) et à un pH ajusté par l'ajout de H₂SO₄ ou de NaOH.
- L'effet de la force ionique est suivit par l'ajout à la solution des Cd(II) des quantités mesurées des sels Na₂SO₄, NaCl, et CH₃COONa.
- De la même manière, l'influence de la température est réalisée en suivant l'extraction de Cd(II) à différentes température 20, 30, 40, 50 et 60 °C.

➤ L'étude de l'éluion du Cd(II) chargé sur la résine après extraction est réalisée par le lavage de résine chargée par des solutions de HCl à différentes concentrations (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 et 2,5 mol/l).

4. Extraction des ions uranyl par la résine de Merrifield phosphonée

L'étude de la sorption des ions UO_2^{+2} par la résine de Merrifield phosphonée (RM-AP) est examinée en extraction liquide - solide. Une masse d'environ 0,0300g de l'extractant est mise en contact avec 5 ml d'une solution d'uranyle dans des erlenmeyers de 25 ml. Le mélange est soumis à une agitation sur un banc vibrant pendant un temps bien déterminé. Après l'extraction, l'agent chélatant est séparé par une filtration et la valeur du pH à l'équilibre est déterminée. La concentration en ions uranyle est déterminée (avant et après la sorption) par spectrophotométrie UV-vis, par l'utilisation de L'arzenazo(III) comme agent complexant à pH = 2. L'absorption maximal du complexe UO_2^{+2} -Arzenazo(III) est mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 651 \text{ nm}$.

L'étude d'extraction est suivie par l'étude de l'influence des paramètres opératoires suivants:

➤ L'étude cinétique de sorption des ions UO_2^{+2} par la résine phosphonique RM-AP est suivie, sur deux concentrations initiales en uranyle, 0,3 et 0,5 mmol.L⁻¹, et à température ambiante.

➤ L'effet du temps de contact sur la sorption des ions UO_2^{+2} par la résine RM- AP est étudié en faisant varier le temps d'agitation de 5 à 180 minutes pour quatre concentrations d'uranyle différentes, 0,3, 0,5, 1,0 et 5,0 mmol.L⁻¹.

➤ L'effet du pH initial sur la sorption est étudié en le variant de 1,0 à 6,0. Les valeurs du pH sont ajustées par l'ajout des quantités nécessaires des solutions diluées de HCl ou de NaOH (0,01 M).

➤ L'étude de l'effet de la concentration initiale UO_2^{2+} sur sa rétention par la résine RM-AP est effectuée dans l'intervalle [720 - 3240 mg.L⁻¹].

➤ L'effet de la force ionique est étudié par l'ajout, à la solution d'uranyl, de quantités mesurées d'électrolytes NaCl et Na₂SO₄.

➤ L'effet de la température sur la sorption des ions UO_2^{+2} , en milieu nitrate, est étudié en faisant des extractions aux températures allant de 20°C à 70 °C.

➤ L'éluion de la résine RM-AP est examinée en utilisant les agents éluant suivant: l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO₃), l'acide hypochlorique (HClO₄) et l'acide acétique (CH₃COOH) à une concentration constante (2,0 mol.l⁻¹). 5,0 ml de la solution

d'acide est mise en contact avec environ 0,0300 g de résine RM-AP utilisée (résine saturée en UO_2^{+2}). Le mélange est soumis à une agitation de 250 tpm, pendant 120 min. Après, la solution aqueuse est filtré et la concentration des ions UO_2^{+2} en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrique UV-vis.

5. Extraction des ions Eu(III) par la résine de Merrifield phosphonée

L'extraction en phase solide de l'euporium(III) en solution aqueuse est réalisée dans des erlenmeyers de 25ml. Un volume de 4 ml de la solution d'euporium(III) est mis en contact avec une quantité d'environ 0,0300 g, de la résine phosphonique pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH, agitation....etc. A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées et la teneur de l'Eu(III) en phase aqueuse est déterminée par Uv-visible.

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de l'Eu (III) par la résine phosphonique, on a étudié l'influence des paramètres opératoires suivants:

➤ L'étude de l'effet de la concentration initiale en Eu(III) sur sa rétention par la résine RM-AP est effectuée en faisant des tests d'extraction à partir de solutions avec des concentrations différentes.

➤ L'effet du pH initial est effectué sur des solutions d'euporium de concentrations 10^{-3} M et des pH différents par l'ajout de HNO_3 ou de NaOH .

➤ L'effet de la force ionique est suivi sur des solutions d'Eu (III) de mêmes concentrations initiales mais contenant des quantités différentes de sel NaN_3 .

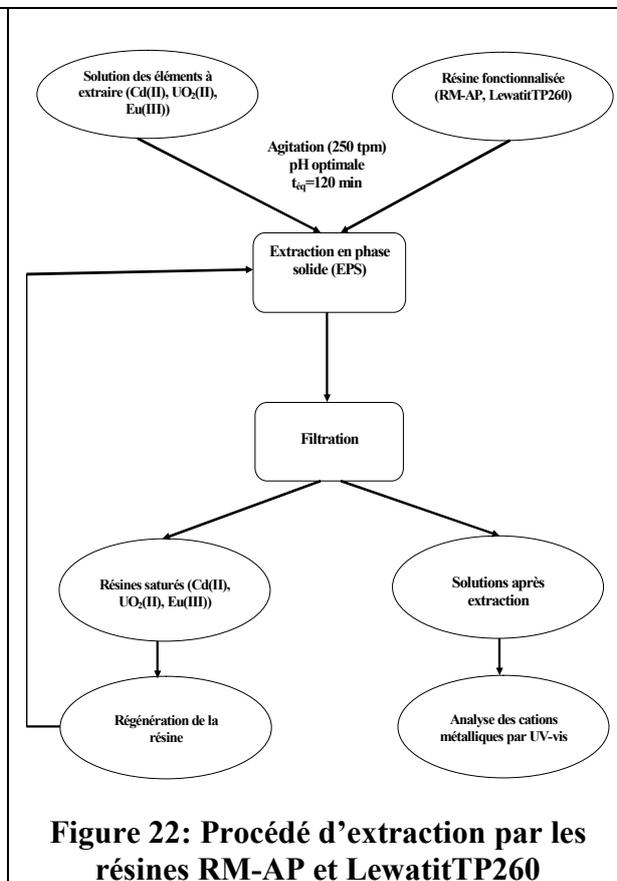
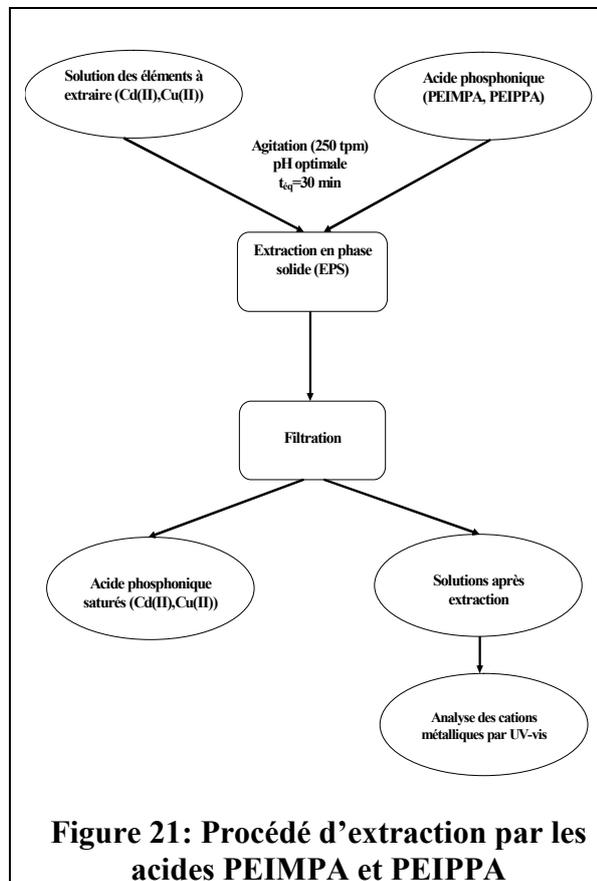
➤ L'étude de l'éluion de Eu(III) chargé sur la résine est réalisée par l'utilisation de 4 ml de solutions des sels et acides Na_2SO_4 , NaCl , Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, EDTA, H_2SO_4 et HCl à la même concentration (0,1 M).

6. Extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 260 en milieu acétate

L'extraction en phase solide des ions Cd(II) , en milieu acétate, par la résine Lewatit TP260 est réalisée par le mélange de 0,06 g de résine avec 5 ml d'une solution de Cd(II). Le mélange subit une agitation de 250 tpm, pendant le temps nécessaires à l'équilibre. Le pH est fixé à la valeur optimale. A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par filtration. Des prélèvements ont été faits avant et après l'extraction pour quantifier le Cd(II) par spectrophotomètre UV-vis.

L'étude d'extraction est suivie par l'étude de l'influence des paramètres opératoires suivants:

- L'étude de l'effet du pH initial sur la rétention de Cd(II) a été réalisée sur une concentration en $[Cd(II)] = 10^{-3}$ M, Le pH de la phase aqueuse avant extraction est ajusté de 1,05 à 6,2 par ajout de H_2SO_4 ou NaOH
- L'étude de l'effet du temps de contact est réalisé à des temps allant de 3 jusqu'à 180 minutes sur deux concentrations en Cd(II), $0,5 \cdot 10^{-3}$ M et 10^{-3} M
- L'influence de la concentration initiale sur la rétention des ions Cd(II) est effectuée par la variation de la concentration initiale en cadmium(II) sur une quantité constante de Lewatit (0,0600 g), tandis que les autres conditions opératoires restent constantes.
- L'influence de la température sur l'extraction de Cd(II), en milieu acétate par la Lewatit TP260 a été étudiée sur une concentration initiale de $[Cd(II)] = 2,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$, dans un intervalle de température allant de 293 K à 324 K.
- La désorption de la résine Lewatit via les ions cadmium(II), est étudiée en présence des agents éluants HCl, HNO_3 , $HClO_4$, CH_3COOH et Na_2CO_3 à la concentration $2,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. 5,0 ml de la solution de l'agent éluant est mise en contact avec environ 0,0600 g de résine Lewatit TP 260 chargé de Cd(II) (résine utilisée). Le mélange est agité sur un banc vibrant pendant 2 heures.



VI. Préparation des solutions

1. Préparation de solutions mères de Cadmium(II) à 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 6,4025 g de sulfate de Cadmium hydratée ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 8,6102 g de nitrate de Cadmium mono-hydratée ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 6,825 g d'acétate de cadmium $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$. On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

2. Préparation d'une solution mère de sulfate de cuivre 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 200 ml, on introduit 4,9922 g de sulfate de cuivre (CuSO_4). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

3. Préparation d'une solution mère de Nitrate d'uranyl à 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 1,4100 g de Nitrate d'uranyl hexa-hydraté ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

4. Préparation d'une solution d'euprium(III) à 10^{-2} M

Dans un bécher de 200 ml, une masse de 0,1660 g de carbonates d'euprium ($\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$) est dissoute dans le minimum d'acide nitrique concentré (HNO_3). On dilue cette solution dans un peu d'eau distillé (volume total inférieur à 20 ml). Cette solution est ensuite neutralisé avec de la soude caustique (NaOH) jusqu'à avoir un pH neutre (volume total inférieur à 35 ml). On laisse reposer, puis la solution neutre est transvasée dans une fiole jaugée de 50 ml. On laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

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

Dans une fiole jaugée de 200 ml, on introduit une masse égale à 0,0430 g de 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR). On ajoute 100 ml d'éthanol pour solubiliser le composé organique. Dans un bécher, on dissout une masse de 8,00 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 une fiole jaugée de 200 ml. Le volume est complété avec de l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge. Cette préparation nous donne une solution de PAR de concentration $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Enfin, le pH de la solution est ramené à 5,5 par l'ajout de solution diluée de HClO_4 ou de NaOH.

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

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

VII. Dosage des métaux (Cd(II), Cu(II), $\text{UO}_2(\text{II})$, Eu(III)) par UV-vis

1. Dosage de l'ion Cd(II)

Plusieurs solution de Cd(II) à différentes concentrations sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de Cd(II) (0,1 mol/l). De chaque solution, 100 μl sont prélevés et mis dans des tubes à essai avec 2 ml de la solution de PAR (pH = 5,5) et on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}} = 520$ nm) Par spectrophotométrie UV-Visible.

2. Dosage de l'ion Cu(II)

Plusieurs solution de Cu(II) à différentes concentrations (entre $4 \cdot 10^{-4}$ M et $7 \cdot 10^{-3}$ M) sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de Cu(II) (0,1 mol/l). Dans chaque solution, on ajoute le complexant diethyldithiocarbamate de sodium et on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}} = 449$ nm) Par spectrophotométrie UV-Visible.

3. Dosage de l'ion uranyle

Plusieurs solution de UO_2^{2+} à différentes concentrations (de 10^{-4} M à 10^{-3} M) sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de UO_2^{2+} (0,01 mol/l). De chaque solution, 100 μl sont prélevés et mis dans des tubes à essai avec 2 ml de la solution tampon (pH = 2,0), puis, on ajoute 120 μl de la solution d'arsénazo(III)

4. Dosage de l'ion Eu (III)

Diverses solution d'Eu(III) à différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère de l'Eu(III) ($1,0 \cdot 10^{-3}$) M. de chaque solution on prélève 100 μl qu'on met dans des tubes à essai avec 1 ml de la solution tampon de pH=2,8 et 100 μl d'arzenazoIII et on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}} = 654 \text{ nm}$) Par spectrophotométrie UV-Visible.

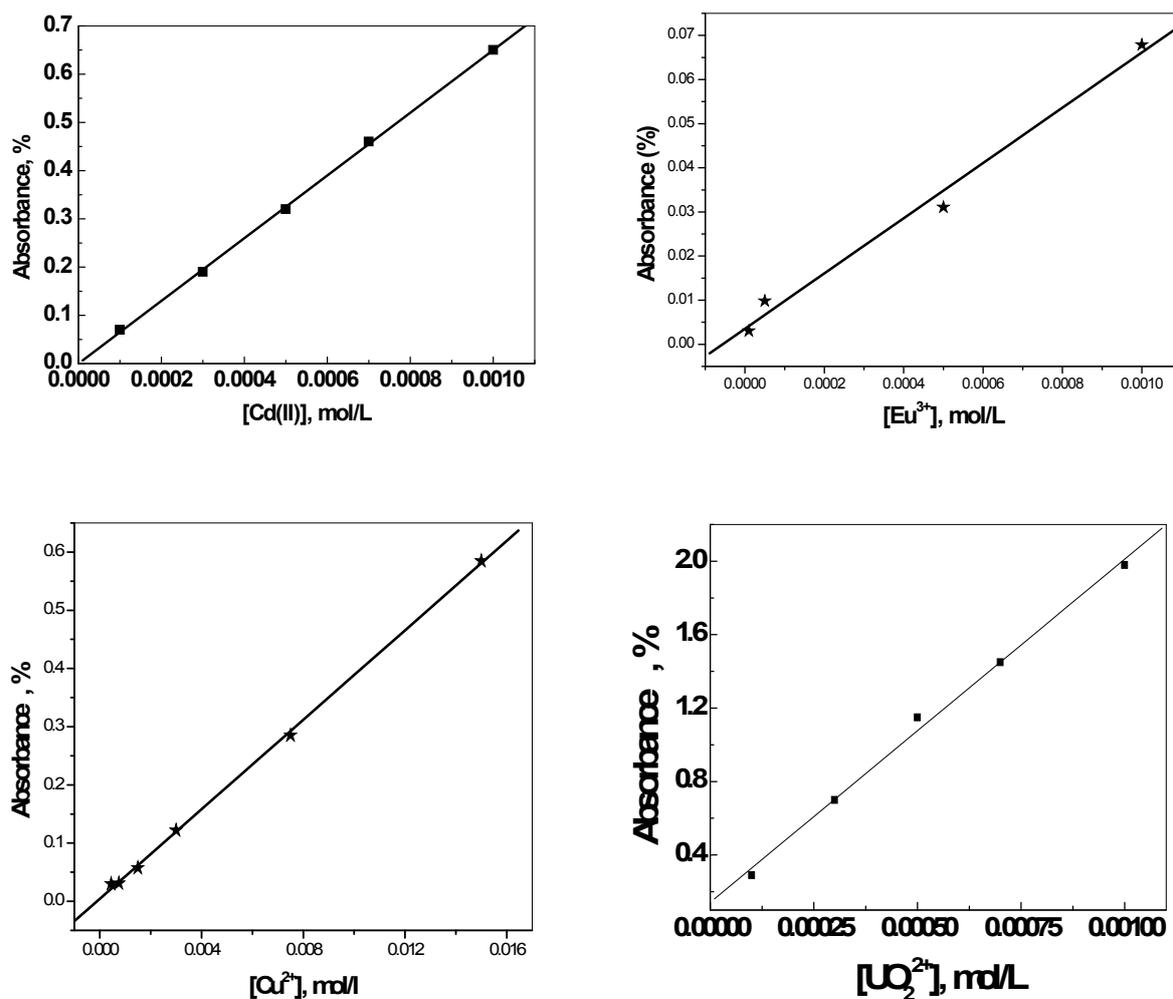


Figure 23: Courbe d'étalonnages des métaux étudiés

Tableau 17: Les équations de régression et les coefficients de corrélation des courbes (droites) d'étalonnage

Métaux	λ_{max} , nm	Equation de régression	R
Cd(II)	525	Abs = 650 [Cd ²⁺] + 5,55112.10 ⁻¹⁷	0,999
Cu(II)	486	Abs = 38,45157 [Cu ²⁺] + 0,00423	0,999
UO ₂ ²⁺	651	Abs= 1865,77 [UO ₂ ²⁺] + 0,1348	0,998
Eu(III)	654	Abs = 62,57492 [Eu ³⁺] + 0,00355	0,989

CHAPITRE VII

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.

I. Extraction de Cd(II) par les polymères PEIMPA et PEIPPA

Dans cette partie, deux extractants, l'acide polyéthylèneimine phosphonique et l'acide polyéthylèneimine phénylphosphonamidique sont utilisés, dans une extraction phase solide, du cation Cd(II) à partir d'une solution synthétique de sulfate de cadmium(II). Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique est menée.

1. Effet de pH de la solution

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse sur la rétention de Cd(II) a été réalisée en variant le pH de 1,5 à 6,5 par l'ajout soit d'une solution d'acide sulfurique ou de la base NaOH. La figure 1 montre l'évolution de la capacité de sorption de Cd(II) (mg/g) en fonction du pH. Cette figure montre que:

- Les deux extractants se comportent de la même manière, l'efficacité des deux extractants augmente avec la diminution de l'acidité de la phase aqueuse d'un pH = 1,5 à un pH = 4,0 pour l'extractant PEIMPA et d'un pH = 1,8 à un pH = 3,9 pour l'extractant PEIPPA,
- La meilleure sorption est observée à pH = 4,0 pour le PEIMPA (13,30 mg/g) et à pH proche (3,5) avec le PEIPPA (17,78 mg/g),
- A des pH supérieurs à 4,0 pour le PEIMPA et 3,9 pour le PEIPPA, l'efficacité de ces deux extractants diminue.

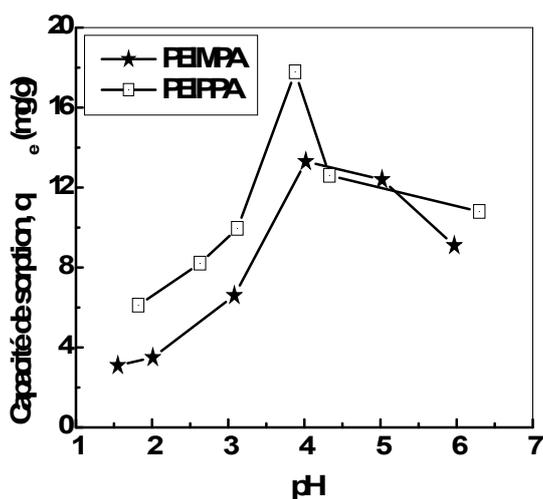


Figure 1: Effet du pH initial sur la sorption de Cd(II) par les acides PEIMPA et PEIPPA. $[Cd(II)]_0 = 1,0$ mM, $V_{sol} = 5$ ml, $W = 0,0100$ g.

Ces constatations peuvent être attribuées soit au comportement des deux extractants vis-à-vis le changement du pH en phase aqueuse ou au comportement du cation Cd(II) (apparition de nouvelles espèces de Cd(II)) en phase aqueuse à des pH différents.

a- Comportement des extractants

✓ En milieux acides, Les doublets électroniques (doublets libres) des atomes d'azote des fonctions amines secondaires et tertiaires et du groupement P=O sont plus protonés, ce qui les rend insensible à une possible coordination avec le cation Cd(II),

✓ En milieux acides, l'acidité des groupements P-O-H est bloquée par la présence d'un acide plus fort (H_2SO_4), rendant ainsi impossible un éventuel échange cationique entre les H^+ de l'extractant et le Cd(II) de la phase aqueuse.

b- Comportement du cation Cd(II)

Le diagramme de prédominance des espèces tracé à l'aide du logiciel MEDUSA (figure 2), montre qu'à des $pH \geq 7,3$ le cadmium se présente sous la forme d'hydroxyde, une forme neutre, stable et insensible à une extraction par échange cationique.

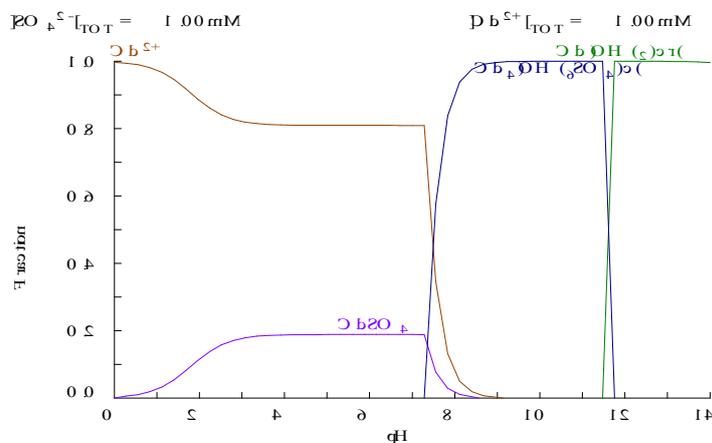


Figure 02: Diagramme de prédominance des espèces de Cd(II) en solution aqueuse réalisé à l'aide de logiciel MEDUSA

1. Effet du temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isothermes ainsi que sa nature et puisque la sorption est un procédé de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle de facteur limitant.

L'étude consiste à la mise en contact de 5,0 ml d'une solution de Cd(II) ($[Cd(II)]_0 = 1,0$ mM), avec 0,0100 g de polymères (PEIMPA ou PEIPPA) et de soumettre le mélange à une forte agitation pendant des temps bien déterminés. La figure 3 représente l'évolution de la capacité de sorption (q_t) en fonction du temps.

Dans les deux isothermes d'adsorption, la capacité de rétention de Cd(II) sur les polymères (PEIMPA et PEIPPA) augmente rapidement avec le temps. L'équilibre est atteint après environ 30 minutes. Le temps de demi-sorption $t_{1/2}$, est inférieur à 3 min. Les capacités de sorption en ions Cd(II) pour les deux polymères, PEIMPA et PEIPPA sont respectivement $q_e = 11,5$ et $18,1$ mg/g. La rétention des ions Cd(II) sur le PEIPPA est plus importante que celle sur le PEIMPA.

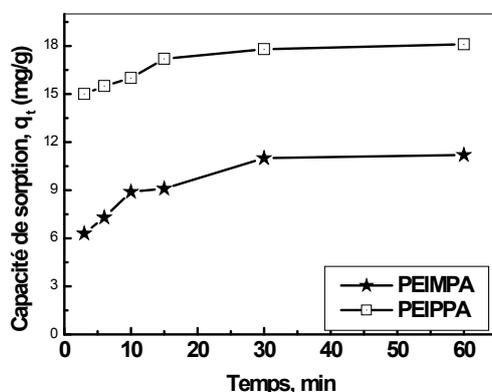


Figure 3: Effet du temps de contact sur la sorption des ions Cd(II) par PEIMPA et PEIPPA ; $[Cd(II)]_0 = 1$ mM, $W = 0.010$ g, $V_{sol} = 5$ ml, $pH_i = 3,7 - 3,9$

3. Effet de la concentration initiale en Cd(II)

L'influence de la concentration initiale de Cd(II) a été étudiée en variant les concentrations initiales de Cd(II) en phase aqueuse de 0,5 mM à 15 mM. La figure 4 montre la variation de la capacité de sorption des ions de Cd(II) en fonction de la concentration initiale sur les polymères PEIMPA et PEIPPA, respectivement. La quantité retenue de Cd(II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et atteint des valeurs maximales de 42,3 mg/g et 62,5 mg/g, respectivement sur PEIMPA et PEIPPA. Ces capacités de rétention sont très importantes si on les compare avec celles données pour d'autres polymères tels que l'imine diacétique ($q_{max} = 31,4$ mg/g) [2], le 2-aminothiophénole imprégné sur amberlite XAD-2 ($q_{max} = 21,4$ mg/g) [3], le 2-amino-phénol imprégné sur amberlite XAD-2 ($q_{max} = 3,42$ mg/g) [4], l'acide chromotrope imprégné sur amberlite XAD-2 ($q_{max} = 9,34$ mg/g) [5],

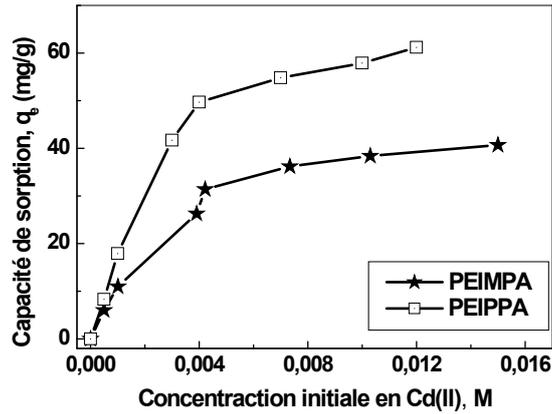


Figure 4: L'influence de la concentration initiale sur l'extraction de Cd(II) par les polymères PEIMPA et PEIPPA, pH = 3 - 4, W = 0,010 g, V_{sol} = 5ml, Φ = 250 tpm.

4. Etude cinétique de sorption des ions Cd(II)

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de sorption des ions Cd(II) par les polymères PEIMPA et PEIPPA, nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de la diffusion intra-particule.

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (1)$$

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

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

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

$$q_t = K_3 \sqrt{t} + C \quad (3)$$

où k_1 (1/min), k_2 (g/mg.min) et K_3 (g/mg. min^{0.5}) sont les constantes de vitesse de chaque modèle, q_t and q_e sont les quantités de Cd(II) adsorbés (mg/g), respectivement au temps t et à l'équilibre.

a- modèle du pseudo premier ordre

La figure 5 représente le tracé logarithmique du pseudo premier ordre de la cinétique d'extraction de Cd(II) par le PEIMPA et le PEIPPA, respectivement. On remarque clairement que les données expérimentales diffèrent par rapport aux données théoriques que prévoit le modèle et les coefficients de corrélation (R) sont très faibles (tableau 1). Ce résultat montre que le modèle du pseudo premier ordre (Lagergren) n'est pas applicable.

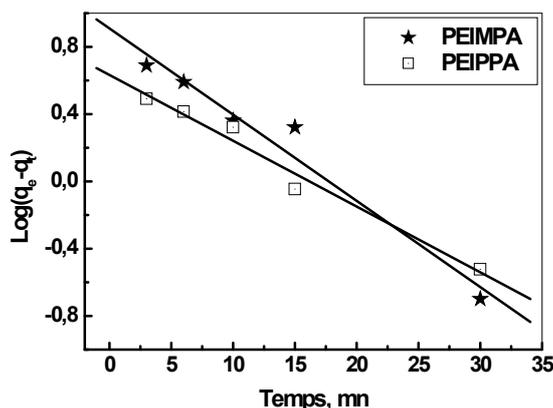


Figure 5: Application du modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique de sorption des ions Cd(II) par les polymères PEIMPA et PEIPPA: $[Cd(II)]_0 = 1\text{mM}$, $W = 0,0100\text{ g}$, $V_{\text{sol}} = 5\text{ml}$.

b- modèle du pseudo second ordre

Avec ce modèle (pseudo second ordre) les résultats présentés dans la figure 6, montre clairement que les données expérimentales coïncident avec ceux attendus. Les coefficients de corrélation (R) sont égaux à 0,999 pour les deux extractants. Les valeurs théoriques (calculées) de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) sont égales à $q_{e, \text{calc}} = 11,8\text{ mg/g}$ avec le PEIMPA et $q_{e, \text{calc}} = 18,4\text{ mg/g}$ avec le PEIPPA, ces valeurs, aussi sont très proches de ceux trouvées expérimentalement (11,4 mg/g pour le PEIMPA et 18,2 mg/g pour le PEIPPA). Les constantes de vitesse pour ce modèle sont assez élevées indiquant une rétention rapide des ions Cd(II) sur les deux polymères (voir tableau.1). Donc, et comme conclusion, on peut admettre que la cinétique de d'adsorption des ions Cd(II) sur les deux extractants est représentée par une cinétique du pseudo second ordre.

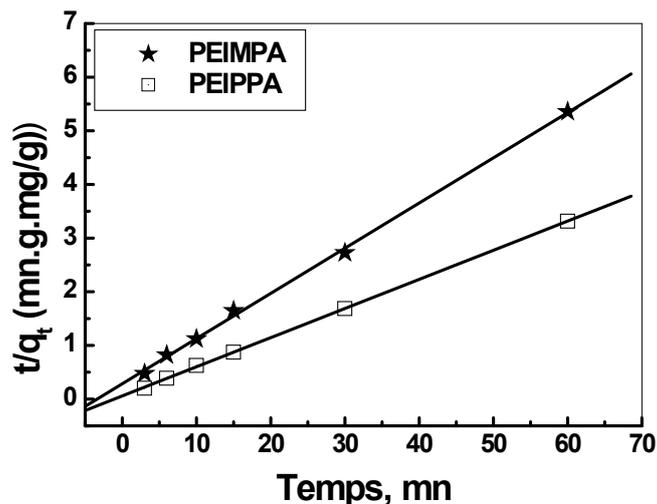


Figure 6: Application du modèle de pseudo second ordre de sorption des ions Cd(II) par le PEIMPA et PEIPPA, $[Cd(II)]_0 = 1 \text{ mM}$, $W = 0,010\text{g}$, $V_{\text{sol}} = 5 \text{ ml}$

c- Application du modèle de Morris–Weber

De la figure 7 suivante, on constate que les deux courbes ne passent pas par l'origine, en plus les données expérimentales ne répondent pas à la forme linéaire de la diffusion intra-particulaire. Donc on peut dire que la diffusion intra-particule n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Cd(II) par les deux extractants. En outre, on constate que chacun des deux courbes présente deux paliers. Le premier palier (1^{ère} étape) est attribué à une diffusion des ions Cd(II) au sein des macro-pores des polymères, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion des ions dans les micropores des polymères [6].

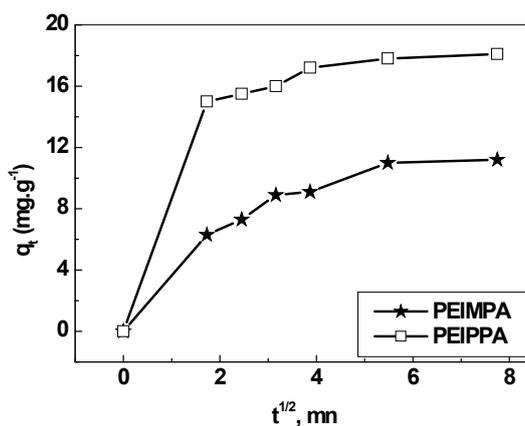


Figure 7: La diffusion intra-particulaire des ions Cd(II) dans les polymères PEIMPA et PEIPPA, $[Cd(II)]_0 = 1,0 \text{ mM}$, $W = 0,0100 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\text{pH} = 3,6$, $\text{Ø} = 250 \text{ tpm}$.

Tableau 1: Les données cinétiques de sorption de Cd(II) par le PEIMPA et le PEIPPA

Extractant	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre	Diffusion intra-particule
PEIMPA	R = 0,964 q _e , ca = 8,21 mg/g k ₁ = 0,118	R = 0,999 q _e , cal = 11,87 mg/g k ₂ = 0,028	R = 0,830 q _e , cal = 10,14 mg/g k ₃ = 0,789
PEIPPA	R = 0,977 q _e , cal = 14,29 mg/g k ₁ = 0,09	R = 0,999 q _e , cal = 18,42 mg/g k ₂ = 0,053	R = 0,815 q _e , cal = 17,16 mg/g k ₃ = 0,487

5. Etude de la diffusion des ions Cd(II)

La diffusion des ions métalliques de la phase liquide (solution) vers la phase solide (extractant) inclut plusieurs étapes [7] :

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

Les modèles cinétiques pour ces trois étapes de processus de sorption seront examinés par la suite, tout en supposant un mécanisme d'échange cationiques ($\text{Cd}^{+2} \leftrightarrow \text{H}^+$) qui est exprimé par les équations de Nernst – Planck [8,9] :

- Si la diffusion externe (diffusion à travers le film liquide) est l'étape limitante dans le processus de sorption, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation 4 :

$$-\ln(1 - F) = Kt \quad (4)$$

- Si le processus de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particule, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation 5 :

$$-\ln(1 - F^2) = Kt \quad (5)$$

Dans les équations 4 et 5, la constante cinétique, k est défini par l'expression 6 :

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (6)$$

➤ Si la réaction chimique avec les groupes fonctionnels des polymères contrôle le processus de diffusion, l'expression 7 est envisagée :

$$3 - (1 - F^2)^{3/2} - 2F = Kt \quad (7)$$

où D_r est le coefficient de diffusion et r_0 est le rayon moyen des particules des polymères supposées sphériques (0.5 mm).

L'étude de la diffusion des ions Cd(II) en milieu nitrates est effectuée à température ambiante avec les deux extractants, le PEIMPA et le PEIPPA. Les résultats expérimentaux sont exprimés par le rapport de l'avancement de la sorption F en fonction du temps.

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

La figure 8 suivante, montre le tracé linéaire du modèle de diffusion externe des ions Cd(II) sur les deux polymères (PEIMPA et PEIPPA). Les deux tracés de diffusion externe ne s'appliquent pas convenablement dans notre cas. Les valeurs des facteurs de corrélations obtenus sont faibles ($R = 0,939$ et $0,934$) pour le PEIMPA et le PEIPPA, respectivement. Ce qui était prévisible compte tenu de la vitesse d'agitation optimale appliquée ($\Phi = 250$ tpm) lors des expérimentations.

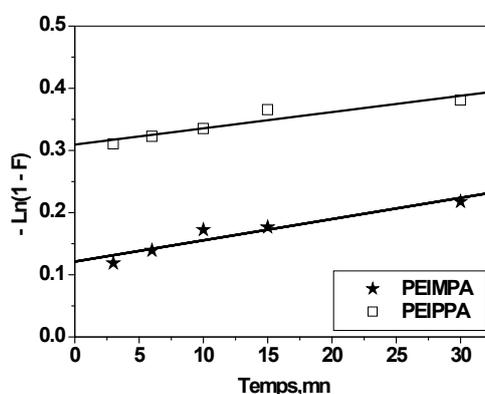


Figure 8: Le Tracé de diffusion externes des ions Cd(II) sur le PEIMPA et le PEIPPA à température ambiante, $[Cd(II)]_0 = 1,0$ mM, $W = 0,0100$ g, $V = 5$ ml, $pH = 3-4$, $\Phi = 250$ tpm.

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

De même l'expression de diffusion intra-particulaire donne des résultats avec plus de désaccord avec nos résultats expérimentaux (figure 9). Quelles que soit la nature de l'extractant utilisé, les droites tracées expérimentalement présentent des coefficients de

corrélations (R) très faibles, $R = 0,901$ et $0,938$ pour le PEIMPA et le PEIPPA, respectivement.

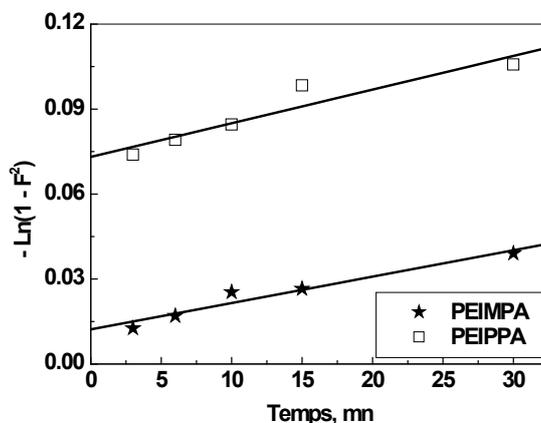


Figure 9: Le modèle de diffusion intra-particulaire de Cd(II) sur le PEIMPA et le PEIPPA à température ambiante, $[Cd(II)]_0 = 1,0$ mM, $W = 0.0100$ g, $V = 5$ ml, $pH = 3-4$, $\varnothing = 250$ tpm.

c- Cas d'une diffusion par réaction chimique

L'étude a montré que l'expression du régime chimique (éq. 7) s'applique très convenablement à nos données expérimentales. Les coefficients de corrélations sont proches de l'unité (voir tableau 2). Donc, on peut conclure que l'application d'une agitation optimale (très forte) a permis de négliger les limitations diffusionnelles au cours de l'extraction des ions Cd(II) par le PEIMPA et le PEIPPA.

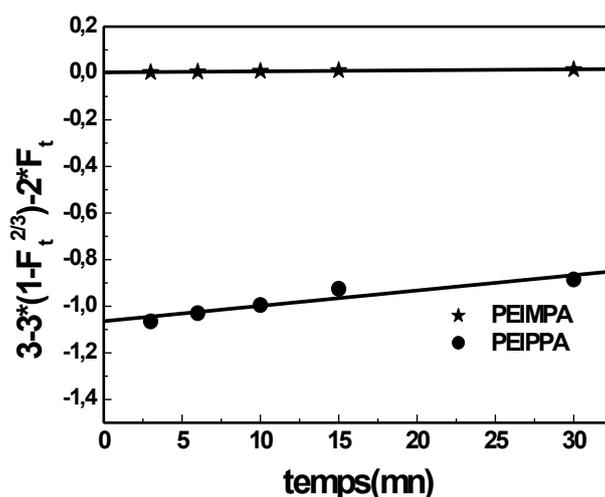


Figure 10: Diffusion par réaction chimique des ions Cd(II) sur le PEIMPA et le PEIPPA à température ambiante, $[Cd(II)]_0 = 1,0$ mM, $W = 0,0100$ g, $V = 5$ ml, $pH = 3-4$, $\varnothing = 250$ tpm.

Tableau 2: Paramètres cinétique, équations et coefficients de régression de l'adsorption des ions Cd(II) sur les polymères PEIMPA et PEIPPA

Paramètres	Extractant	
	PEIMPA	PEIPPA
K (min ⁻¹)	0,0004356	0,00659
D _r 10 ⁷ , (cm ² min ⁻¹)	1,1045	16,71
coefficients de régressions (R)	0,974	0,963

6. Isotherme d'adsorption des ions Cd(II)

Dans cette étude, deux modèles d'adsorption sont testés: l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.

L'isotherme de Langmuir est basée sur la supposition de formation d'une monocouche d'ions Cd(II) à la surface de l'extractant solide. L'expression linéaire de ce modèle est donnée par la relation 8 [10]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (8)$$

où q_m (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant et K_L (L/mol) est le coefficient de la chaleur d'adsorption. q_m et K_L peuvent être déterminés à partir de l'équation de la droite qui donne C_e/q_e en fonction C_e .

Le modèle d'adsorption de Freundlich est régit par l'équation linéaire 9 suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

où K_F et n sont les constantes de Freundlich. K_F et n sont des indicateurs de la capacité et l'intensité d'adsorption, respectivement.

D'après la figure 11 on voit que l'isotherme d'adsorption des ions Cd(II), respectivement sur le PEIMPA et le PEIPPA peut être représentée par une isotherme de Langmuir, les données théoriques se rapprochent des données expérimentales (voir tableau 3). Les coefficients de corrélations sont égaux à 0,99 pour les deux extractants. Concernant le modèle de Freundlich, on remarque que les données théoriques du modèle sont loin des données expérimentales (figure 12). Les facteurs de corrélations des équations linéaires sont très faibles quelle que soit l'extractant utilisés.

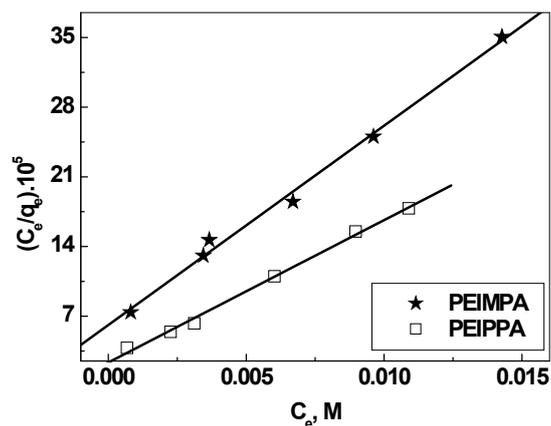


Figure 11: Tracé de la forme linéarisée de l'équation de Langmuir pour l'extraction de Cd(II) sur les polymères PEIMPA et PEIPPA: $W = 0,0100$ g, $V = 5$ ml, $pH = 3-4$, $\emptyset = 250$ tpm.

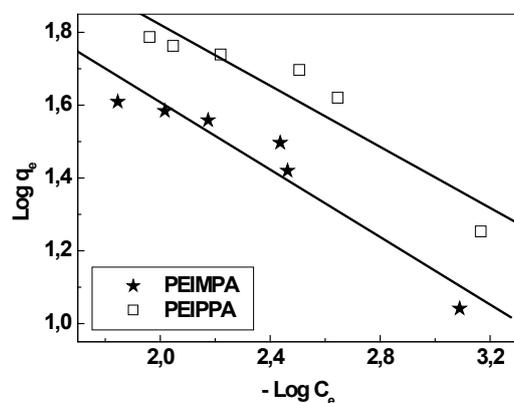


Figure 12: Tracé de la forme linéaire de l'équation de Freundlich pour l'extraction de Cd(II) sur les polymères PEIMPA et PEIPPA: $W = 0,010$ g; $V = 5$ ml, $pH = 3-4$, $\emptyset = 250$ tpm.

Tableau 3: Paramètres calculés des isothermes de Langmuir et de Freundlich

Extractant	Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich
PEIMPA	$R^2 = 0,995$ q_m (calc.) = 45,13 mg/g $K_L = 0,002225$	$R^2 = 0,962$ $K_F = 416,562$ $n = 1,947$
PEIPPA	$R^2 = 0,988$ q_m (cal.) = 72,30 mg/g $K_L = 0,002013$	$R^2 = 0,906$ $K_F = 889,119$ $n = 1,825$

II. Extraction de Cu(II) par le polymère PEIMPA

Dans cette partie, l'extractant acide polyéthylèneimine phosphonique (PEIMPA) est utilisé, dans une extraction phase solide, pour la sorption du cation Cu(II) à partir d'une solution synthétique de sulfate de cuivre(II). A fin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique est menée.

1. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'effet du pH sur le l'extraction des ions Cu(II) a été effectué en préparant des solutions de Cu(II) à des pH qui varient entre 1,1 et 5,9. Le volume de la solution de Cu(II) traité à chaque fois est égal à 5,0 ml. Ce volume est mis en contact avec 0.0100 g de PEIMPA sous forte agitation magnétique. Les figures 13, et 14 montrent respectivement l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption de Cu (II) en fonction du pH initial. Ces deux courbes montrent que le rendement et la capacité de rétention en Cu(II) diminue avec la diminution du pH. Ce résultat est attribué à une compétition entre les ions métalliques et les protons du milieu acide à se fixer sur les atomes d'oxygènes et d'azotes du polymère.

La meilleure rétention des ions Cu (II) est obtenue dans l'intervalle de pH allant de 4,5 à 5,9. Ce résultat est du probablement à la présence déprotonation des fonctions acide phosphonique, des doublets électroniques libres sur les atomes d'oxygène et d'azotes qui sont des très bons ligands de coordination pour les ions Cu(II) [11].

Pour des pH > 6, les ions de Cu(II) se précipitent sous forme d'hydroxydes Cu(OH)₂.

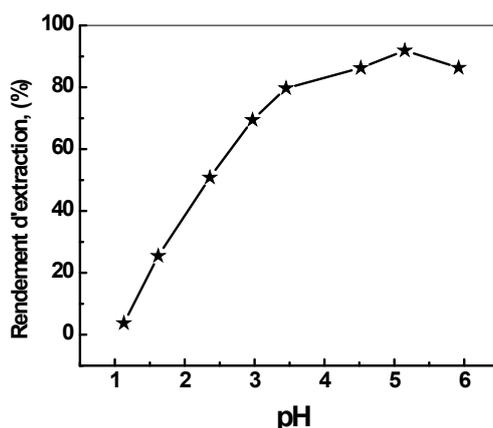


Figure 13: Effet du pH initial sur le rendement d'extraction des ions Cu(II) par le PEIMPA. V = 5 ml, W = 0,0100 g, [Cu²⁺]_{initiale} = 31,75 mg/g, t = 20 mn

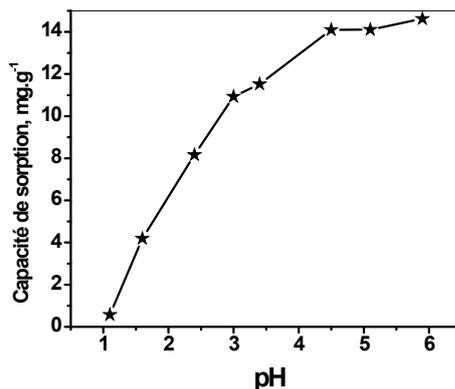


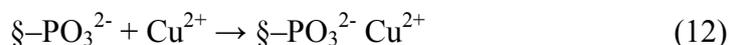
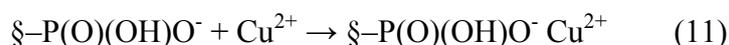
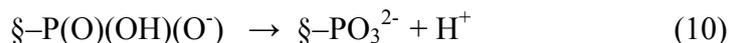
Figure 14: Effet du pH initiale sur la capacité de rétention des ions de Cu(II) par le PEIMPA. V = 5 ml, W = 0,0100 g, [Cu²⁺]_{initiale} = 31,75 mg/g, t = 20 min

Les mesures des pH de la solution aqueuses, avant (pH initiale) et après l'extraction (pH à l'équilibre) sont données dans le tableau 4.

Tableau 4: La variation du pH de la solution aqueuse avant et après l'extraction

pH initiale	13	1.62	2.36	2.97	3.45	4.52	5.15	5.92
pH à l'équilibre	10	1.33	1.82	2.11	3.00	2.93	2.99	2.98

L'extraction des ions Cu(II) par le PEIMPA dépend des interactions physico-chimiques qui s'exercent entre les cations Cu(II) et les groupements fonctionnels (chargés ou non) de PEIMPA. Ces interactions peuvent être schématisées par la série des équilibres chimiques suivants :



Ce mécanisme de sorption peut être confirmé par plusieurs paramètres:

(i) Le pH de la solution aqueuse diminue dès le contact avec le PEIMPA. Aussi, Les résultats montrent que le pH diminue avec l'avancement de l'extraction, traduit par la migration des protons H⁺ des groupements fonctionnels de l'extractant (O=P-OH) vers la phase aqueuse. Ce qui induit la présence d'un échange cationique entre la phase aqueuse (riche en ions de Cu(II)) et les groupements fonctionnels acides du PEIMPA (riche en H⁺).

(ii) Le PEIMPA contient plusieurs groupements fonctionnels chélatants $-NH$ et $-N(R)_2$. Ces groupements coordonnent les cations de $Cu(II)$ sur leurs doublets électroniques libres, alors que les groupement acide $(-P(O)(OH)_2)$ forment des liaisons avec $Cu(II)$ après la libérations de leurs protons dans la phase aqueuse. Cette dernière opération fait diminuer le pH de la phase aqueuse. L'extraction des ions de $Cu(II)$ est une combinaison entre les processus de chélation et d'échanges cationiques [12].

2. Effet de temps de contact

L'influence du temps de contact sur le rendement d'extraction et sur la capacité de sorption (mg/g) de $Cu(II)$ est étudiée sur deux solutions de $Cu(II)$, respectivement 31,75 et 63,5 mg/L, à température ambiante (figure 15). Dans les deux isothermes d'adsorption, la capacité de rétention de $Cu(II)$ sur le polymère PEIMPA augmente rapidement avec le temps; après, l'équilibre est atteint lentement à environ 20 minutes. Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) est atteint au bout de 4 minutes. La capacité de sorption de $Cu(II)$ pour les solutions de $[Cu(II)] = 31,75$ mg/L et 63,5 mg/L est 14,62 et 20,32 mg/g, respectivement.

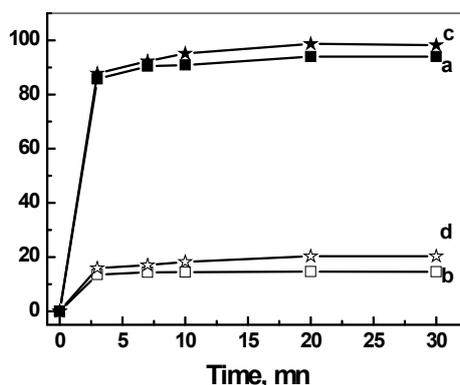


Figure 15: Effet du temps de contact sur la sorption de $Cu(II)$ par le PEIMPA: $[Cu(II)] = (31,75$ mg/L): a- Rendement, (%); b- Capacité de rétention (q), mg/g, $[Cu(II)] = (63,50$ mg/L): c- Rendement, (%); b- Capacité de rétention (q), mg/g, $w = 0.0100$ g, $V = 5$ ml et $pH_{initial} = 5,9$

La figure 15 montre que le processus de sorption de $Cu(II)$ peut être séparé en trois étapes [13]. La première étape ($0 < t < 3$ mn) présente une cinétique de sorption très rapide due au gradient de concentration important établi entre la solution et la surface de l'extractant, de la disponibilité des sites fonctionnels sur la surface du PEIMPA, en outre, la force motrice à la première étape est remarquable, paramètre indispensable pour empêcher les limitations diffusionnelles au tour de la phase solide. Durant la deuxième étape ($3 < t < 20$ min), la

cinétique de sorption devient lente ce qui est probablement dû à la présence des limitations diffusionnelles et l'apparition de plusieurs mécanismes de sorption [14]. Dans la troisième étape ($t > 20$ min), le processus de sorption atteint l'équilibre. Ces données expérimentales ont montré que la cinétique de sorption des ions de Cu(II) sur le PEIMPA est très rapide et qu'un rendement de sorption de 90 % est atteint après $t = 20$ mn (temps d'équilibre).

3. Effet de la concentration initiale en cuivre(II)

L'étude de la capacité de sorption de Cu(II) sur le polymère PEIMPA est effectuée par la variation de la concentration initiale en cuivre(II) sur une masse constante de PEIMPA (0,0100 g). La sorption des ions Cu(II) est estimée en (%) et en q_e (mg/g).

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 16. Les isothermes montrent que la rétention de Cu(II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cu(II) dans l'intervalle de 63,5 à 190,5 mg/L. La capacité maximale de rétention déterminée expérimentalement est $q_{\max} = 85,69$ mg/g.

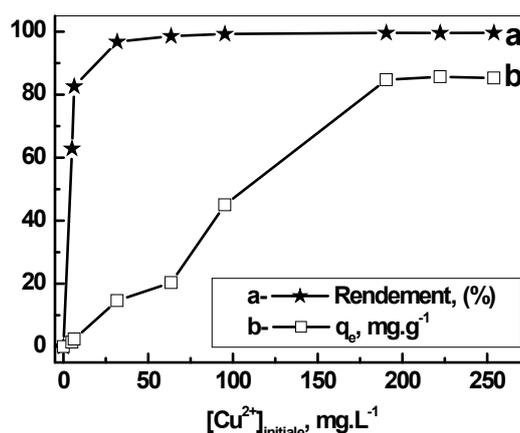


Figure 16: L'effet de la concentration initiale en Cu(II) sur la sorption de Cu(II)
a: rendement d'extraction, (%), b: Capacité de rétention, (mg/g), $V = 5$ mL, $m = 0,0100$ g, pH
initiale = 5,9

La valeur trouvée de la capacité de sorption de Cu(II) par le PEIMPA (85,69 mg/g (1,35 mmol/g) montre que notre acide est plus efficace que plusieurs autres extractants cités dans la littérature (tableau 5) :

Tableau 5: Comparaison de la capacité de sorption des ions de Cu (II) par certains matériaux sorbants

Sorbent	q_{\max} (mg/g)	Référence
Dowex 50X8-200	66,08	[15]
Kaolinite	10,79	[16]
SiaL2(0.38)	12,7	[17]
oil shale wastes	23,86	[18]
Schiff's base (salen I)	0,39	[19]
Neocuproïne	0,94	[20]
Quinone derivative	0,36	[21]
Quinalizarin- XAD-2	3,15	[22]
Bicine- functionalized- XAD-4	27,9	[23]
resorcinarene derivative - XAD-16	68,5	[24]
GMA-co-EGDMA	75,56	[25]
PEIMPA	85,69	

4. Etude cinétique de la sorption des ions Cu(II)

L'application des modèles cinétique est indispensable pour définir le mécanisme de sorption et d'évaluer la performance de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention. Trois modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude: le modèle pseudo-premier ordre (éq. 1), le modèle pseudo-second ordre (éq. 2) et le modèle de second ordre (éq. 10).

L'expression linéaire du modèle du second ordre est :

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + K_3 t \quad (10)$$

où k_3 (g/mg.min) est la constante de vitesse dans ce modèle.

Dans cette étude, la cinétique de sorption de Cu(II) est réalisée à deux concentrations de Cu(II) différentes 31,75 et 63,5 mg/l, respectivement. Les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 6, sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations 1, 2 et 10.

Tableau 6 : Paramètres cinétiques de sorption de Cu(II) sur le PEIMPA selon les trois modèles cinétiques

Modèles cinétiques	Paramètres	[Cu(II)] = 31.75 mg/L	[Cu(II)] = 63.5 mg/L
pseudo-premier-ordre	q (cal.)	1,02	20,31
	q (exp.)	14,62	20,32
	k_1	0,1089	$4,86 \cdot 10^{-4}$
	r	0,78909	0,99931
pseudo-second-ordre	q (cal.)	14,70	20,75
	q (exp.)	14,62	20,32
	k_2	0,2003	$4,85 \cdot 10^{-2}$
	r	0,99988	0,99978
second-ordre	q (cal.)	< 0	20,35
	q (exp.)	14,62	20,32
	k_3	0,9152	$1,379 \cdot 10^{-4}$
	r	0,90292	0,99843

Le tableau 6 montre que le coefficient de corrélation du pseudo-second-ordre (> 0.999) est meilleur par rapport à ceux du pseudo-premier-ordre et second-ordre, pour la sorption du Cu(II) sur le PEIMPA à deux concentrations différentes. On peut conclure que le pseudo-second-ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption des ions Cu(II) sur le PEIMPA, et surtout à faible concentrations en cuivre. Ces données cinétique nous ramènent à dire que la réaction chimique est l'étape déterminante dans le processus de l'adsorption. Ce constat est une preuve supplémentaire sur la présence d'un échange cationiques entre les ions Cu(II) et les protons acide du PEIMPA, qui est renforcé par la présence des doublets libres sur les atomes N et O à la surface du polymère [26,27]. Le tableau 6 montre aussi que la constante de vitesse k_2 , diminue de 0,2003 à $4.85 \cdot 10^{-2} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, lorsque la concentration en Cu(II) augmente de 0.1 mM à 1,0 mM, cette diminution est due probablement à la présence de limitation diffusionnelle.

5. La diffusion intra-particulaire des ions Cu(II)

L'examen de la diffusion intra-particulaire des ions Cu(II) au sein des pores de PEIMPA est étudié par le modèle de Morris-Weber (eq. 3).

La forme linéaire de ce modèle qui donne la capacité de sorption de Cu(II), q_e en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) est représenté dans la figure 17. De la courbe, on peut supposer que la diffusion intra-particulaire des ions de Cu(II) au sein des pores du PEIMPA suit deux étapes. La première étape est attribuée à la diffusion des ions de cuivre au sein des macropores, alors que la deuxième étape représente la diffusion des ions dans les micropores

[28]. Les valeurs de la constante de diffusion et le coefficient de corrélation (k_3 et r) sont présentés dans le tableau 7. Le non passage de la partie linéaire de la courbe par l'origine, indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus de sorption des ions de Cu(II) sur le PEIMPA.

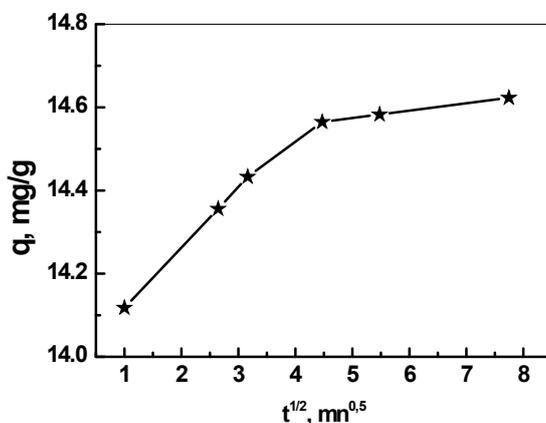


Figure 17 : La capacité de sorption des ions de Cu(II) sur le PEIMPA en fonction de la racine carrée du temps, $[Cu(II)]_{initiale} = 31,75$ mg/l, $W = 0,0100$ g, $V = 5$ mL, $pH_{initial} = 5,9$

Tableau 7 : Les paramètres cinétiques de modèle de Morris-Weber

	K_3 (mg/g.min ^{0,5})	r
Etape 1	0,13003	0,995
Etape 2	0,0177	0,999

6. Isotherme d'adsorption des ions Cu(II) sur le PEIMPA

La figure 18 suivante, montre l'isotherme d'adsorption des ions Cu(II) sur le PEIMPA. On Remarque que la capacité d'adsorption des ions de Cu(II) augmente avec l'augmentation de la concentration en métal jusqu'à la saturation de l'extractant.

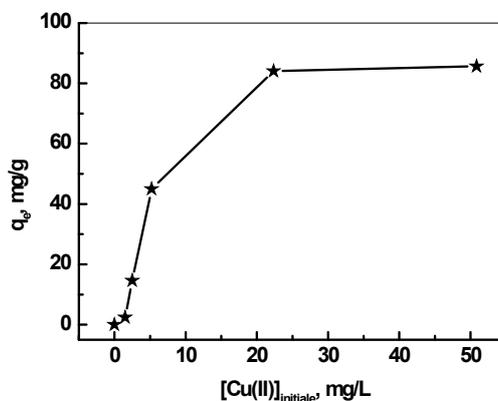


Figure 18: Isotherme d'adsorption des ions Cu(II) sur le PEIMPA
 $V = 5$ mL, $W = 0,0100$ g, $t = 20$ min, $pH = 5,9$

Pour mieux interprétés ces données expérimentales, les modèles de Langmuir et Freundlich sont utilisés (Equation 8 et 9).

La figure 19 suivante, montre que le modèle de Langmuir (C_e/q_e en fonction C_e) est le plus en accord avec nos données expérimentales, dans l'intervalle de concentration entre 5,2 à 83,5 mg/l, avec un coefficient de corrélation très important ($R > 0,998$), contrairement à celui trouvé pour le modèle de Freundlich ($R = 0,902$). Ces résultats indiquent la formation d'une monocouche homogène des ions de Cu(II) sur la surface de PEIMPA. La capacité de sorption maximale calculée est 89,6 (mg/g). Elle est comparable avec celle trouvée expérimentalement (85,69 mg/g).

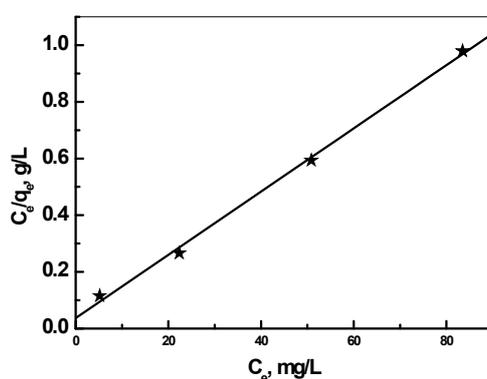


Figure 19: L'isotherme d'adsorption de Langmuir des ions Cu(II) sur le PEIMPA
 $V = 5 \text{ mL}$, $W = 0,0100 \text{ g}$, $t = 20 \text{ min}$

7. Effet de la force ionique

L'influence de la force ionique sur l'extraction de Cu(II) par le PEIMPA est suivi en variant la concentration des électrolytes NaCl et Na_2SO_4 de 0,0 à 0,206 mol/L et de 0,0 à 0,026 mol/L, respectivement. La figure 20 suivante, montre que la sorption de Cu(II) par le PEIMPA est fortement influencée par la force ionique de la phase aqueuse.

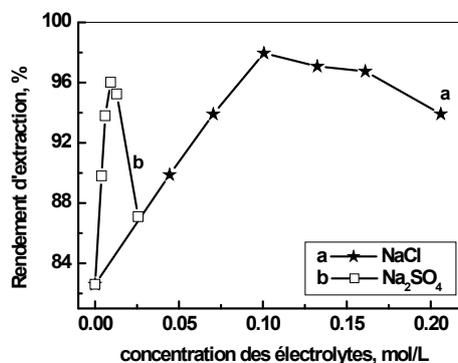


Figure 20: Effet de la force ionique avec NaCl et Na_2SO_4 sur la sorption de Cu(II)
 $V = 5,0 \text{ mL}$, $W = 0,010 \text{ g}$, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{initiale}} = 0,5 \text{ mM}$, $t = 20 \text{ min}$

La force ionique de la solution peut influencer la sorption des ions Cu(II) de deux manière [29,30] :

- La présence des électrolytes influe sur le potentiel superficiel de l'adsorbant, qui provoque par la suite un changement des facteurs de rétention,
- La force ionique de la solution donne naissance à une compétition de sorption entre les cations des électrolytes et les ions Cu(II) sur l'extractant.

La figure 20 montre que le rendement d'extraction de Cu(II) augmente respectivement avec l'augmentation la concentration en Na₂SO₄ de 0,0 à 0,01 mol/l et de 0,0 à 0,1 mol/l pour le NaCl. Le rendement d'extraction atteint un maximum entre 96 et 98%. Après, le rendement d'extraction des ions Cu(II) diminue lorsque la concentration en Na₂SO₄ varie de 0,01 à 0,02 mol/l et de 0,1 à 0,2 mol/l pour le NaCl.

L'augmentation de la capacité de rétention de Cu(II) sur le PEIMPA peut être attribuée à deux facteurs :

- ✓ La présence des électrolytes dans la phase aqueuse diminue la solubilité des ions Cu(II) et par la suite favorise leurs rétentions en phase solide,
- ✓ Les électrolytes provoquent une élution in-situ de polymères phosphonique via les espèces indésirables et donc augmente le nombre de sites accessibles [31].

L'effet négatif de la présence de ces deux sels peut être expliqué par une compétition entre les ions Na⁺ et les ions Cu²⁺ et à une éventuelle adsorption de Na⁺ sur le polymère le rendant ainsi positif ce qui provoque une répulsion entre le polymère et les cations Cu(II).

8. Régénération de l'extractant PEIMPA

La régénération du PEIMPA est suivie en milieux acides diluées. Dans le premier stade (0,1 g) de PEIMPA est mise en contact avec une solution de Cu²⁺ (31,75 mg/l) durant une heure, puis la solution est filtrée, séchée et par la suite la quantité retenue est déterminée. Après, l'élution du PEIMPA est réalisée avec une solution HCl 1 mol/l, durant une heure.

Cette étude nous a permis de constater que:

- ✓ le rendement d'élution est au tour de ~100%,
- ✓ Le PEIMPA reprend sa couleur d'origine (marron clair),
- ✓ La spectroscopie infrarouge (FTIR) montre un spectre similaire à celui du PEIMPA avant utilisation. Ceci montre la possibilité de régénérer le PEIMPA après l'avoir utilisé dans l'extraction des ions de Cu(II).

III. Extraction de Cd(II) par la résine de Merrifield fonctionnalisée

Dans cette partie de thèse, une résine de Merrifield fonctionnalisée par un chélatant phosphonique est utilisée dans l'extraction phase solide du cation Cd(II) à partir d'une solution synthétique de sulfate de cadmium(II). A fin d'optimiser les conditions d'extraction, l'étude paramétrique suivante est menée.

1. Effet du pH initial

Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de Cd(II) présentes en solution et sur les propriétés complexantes de notre extractant phosphonique (RM-AP). L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de Cd(II) a été réalisée en variant le pH de la phase aqueuse, entre 1,7 et 5,2. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures 21 et 22 suivantes :

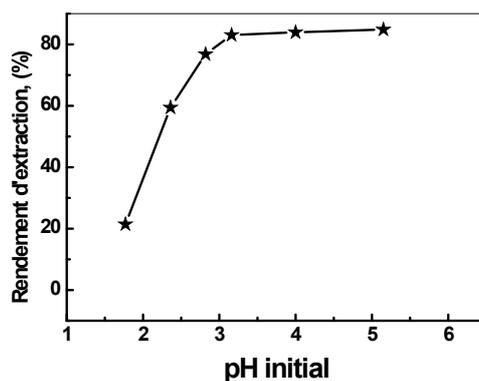


Figure 21: Effet du pH sur le rendement d'extraction du Cd(II) par la résine phosphonique.
W= 0,0300 g, [Cd(II)]_i=1,0 mM, V = 5 ml, Φ = 250 tpm, t = 180 min

La figure 20 montre que le rendement de l'extraction de Cd²⁺ par la RM-AP augmente rapidement dans l'intervalle de pH [1,7 - 3,2], puis il devient constant à un maximum égal à 84% et à un pH compris entre 3,2 et 5,2.

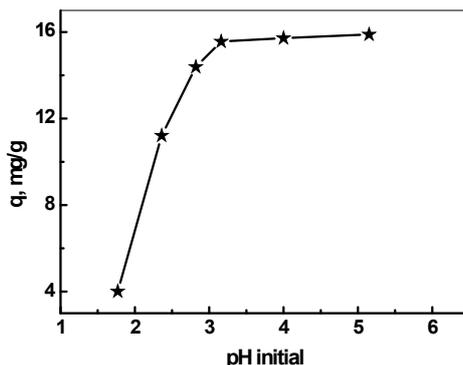


Figure 22: effet du pH sur la capacité de sorption du Cd(II) par la RM-AP.
 $m = 0,0300$ g, $[Cd(II)]_i = 1,0$ mM, $V = 5$ ml, $\Phi = 250$ tpm, $t = 180$ min

De la figure 22, on remarque que la capacité de sorption de Cd^{2+} par la résine RM-AP augmente rapidement avec l'augmentation du pH de 1,7 à 3,2. La capacité de sorption maximal, $q_{max} = 15,8$ mg/g, est obtenue à un pH = 5,2.

L'extraction des ions Cd^{+2} par RM-AP a montré la présence de deux domaines complètement différents.

- ✓ L'extraction de Cd^{+2} en milieu acide ($1,77 < pH < 3,16$) :

Dans ce cas, le milieu est riche en protons H^+ , donc la déprotonation des groupements fonctionnels accessibles (P-OH) est difficile. La même chose pour la formation des liaisons dative avec les doublets libres du groupement phosphoryle (P=O). On peut conclure que la complexation et/ou l'échange cationiques des ions Cd^{+2} sur les groupements fonctionnels du RM-AP sont faibles et limités.

- ✓ L'extraction de Cd^{+2} en milieu moins acide ($3,16 < pH < 5,15$) :

Dans ce cas, la prédominance des espèces Cd^{+2} , $CdSO_4$ devient importante (voir le diagramme d'hydrolyse de Cd^{+2} , fig.22). Ces deux espèces présentent un caractère acide (selon Lewis), donc la formation des liaisons dative est possible avec les groupements phosphoryles (P=O) qui possèdent un caractère basique (selon Lewis), d'où, la rétention des ions Cd^{+2} est meilleure dans ce type de milieu.

A $pH \geq 7$ et dans nos conditions opératoires, le Cadmium précipite sous forme d'hydroxyde ($Cd(OH)_2$).

2. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'extraction de Cd^{+2} par RM-AP est suivie e réalisé jusqu'à 180 minutes. Les figures 23 et 24, représentes respectivement le rendement

d'extraction et la capacité de rétention. L'évolution de l'extraction de Cd^{+2} , peuvent être divisées en trois paliers. La sorption de Cd^{+2} est rapide durant la première étape (entre $0 \leq t \leq 15$ mn), ceci est expliqué par la grande disponibilité de sites actifs sur la surface de l'extractant, qui permet une rétention rapide et importante de Cd^{2+} dès les premières minutes de contact. Au cours du deuxième palier, ($15 < t < 180$ min), la vitesse d'extraction diminue très lentement. Dans cette étape, la chélation des ions Cd^{+2} est réalisée au sein des micropores [6], où les limitations diffusionnelles deviennent importantes. A $t \geq 180$ min, notre résine phosphonique se sature et l'équilibre de sorption est atteint.

La figure 24 montre que la capacité de sorption de Cd^{+2} augmente avec la concentration initialement introduite en Cd(II) . Les capacités de sorption à l'équilibre sont 9,02 et 17,93 mg/g pour $[\text{Cd}^{+2}]_0 = 0,5$ et $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, respectivement.

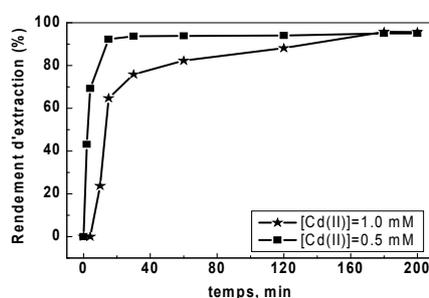


Figure 23: Evolution du rendement d'extraction de Cd(II) par RM-AP en fonction du temps de contact; $V = 5$ ml, $W = 0,0300$ g, $\Phi = 250$ tpm, $\text{pH}_i = 5,0$

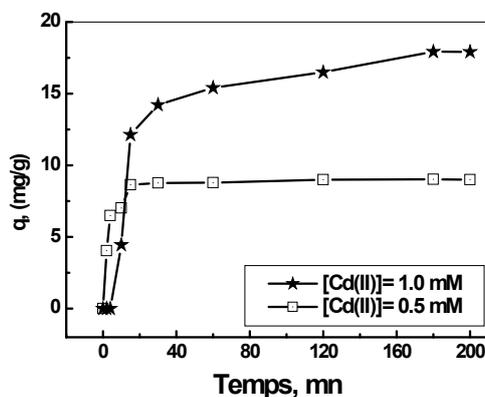


Figure 24: Evolution de la capacité de rétention de Cd(II) par RM-AP via le temps de contact, $V = 5$ ml, $m = 0,0300$ g, $\Phi = 250$ tpm, $\text{pH}_i = 5,0$

3. Effet de la concentration initiale en Cd(II)

L'influence de la concentration initiale en Cd(II) a été étudiée en variant les concentrations entre $0,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l et $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l. La figure 25 donne l'évolution de la

capacité de rétention et du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en ion Cd^{2+} .

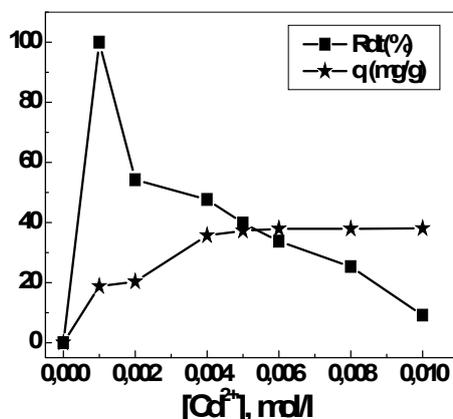


Figure 25: Effet de la concentration initiale de Cd(II) sur la capacité de sorption et le rendement d'extraction, $V = 5 \text{ mL}$, $W = 0,0300 \text{ g}$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$, $\text{pH}_i = 5,0$

De la figure 25, on remarque que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cd(II), à titre d'exemple, La capacité de sorption double lorsque la concentration est multipliée par cinq. Cette figure montre aussi que la capacité maximale de sorption est égale à 37,9 mg/g atteinte à une concentration égale à $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. A des concentrations en $\text{Cd}^{2+} \leq 0,001 \text{ mol/l}$, l'extraction des ions Cd^{2+} est quantitative (Rdt = 100%).

4. Etude cinétique de la sorption des ions Cd(II)

L'étude cinétique de l'extraction des ions Cd^{2+} est suivit par les deux modèles, modèle du pseudo premier ordre (éq. 1) et modèle du pseudo second ordre (éq. 2). Les concentrations initiales en Cd^{2+} étudiées sont respectivement 0,5 et 1,0 mM. A partir du tracé logarithmique de l'équation du modèle du pseudo premier ordre (figure 26), on constate clairement une différence entre le tracé théorique et les données expérimentales. Le tableau 8 montre une faible valeur du coefficient de corrélation ($R = 0,80$ et $0,88$ respectivement pour $[\text{Cd}^{2+}] = 0,5$ et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$). En plus, les valeurs de la capacité de sorption de Cd(II) ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales (9,02 et 17,93 mg/g).

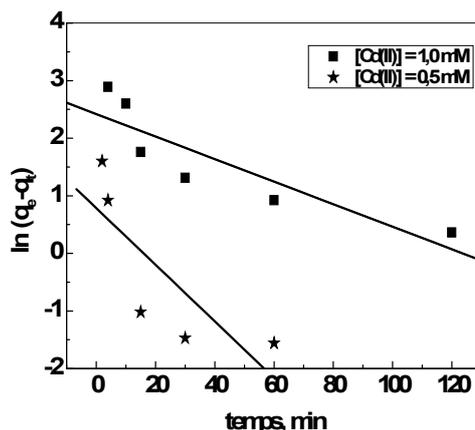


Figure 26: Tracé du pseudo premier ordre pour l'extraction de Cd(II) par la résine fonctionnalisée, $V = 5$ ml, $W = 0,0300$ g, $\Phi = 250$ tpm, $pH_i = 5,0$

Tableau 8: les paramètres cinétique du pseudo premier ordre

Paramètres	$[Cd^{2+}] 10^{-3} \text{ mol/l}$	
	0,5	1,0
K_1 (min^{-1})	0,050	0,020
coefficients de régressions (R)	0,80	0,88
q_e , (théo), (mg/g)	02,20	12,43

Concernant, le pseudo second ordre, on remarque que Le modèle permet de représenter assez fidèlement les résultats expérimentaux. La majorité des points sont alignés sur les droites quelle que soit la concentration en Cd^{+2} étudiée.

Les coefficients de corrélation obtenus sont acceptables (voir tableau 9), ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire le mécanisme de l'extraction de Cd^{2+} par la résine RM-AP. Aussi, les capacités de sorption de Cd(II), q_e , trouvées sont très proches aux celles trouvées expérimentalement (tableau 9).

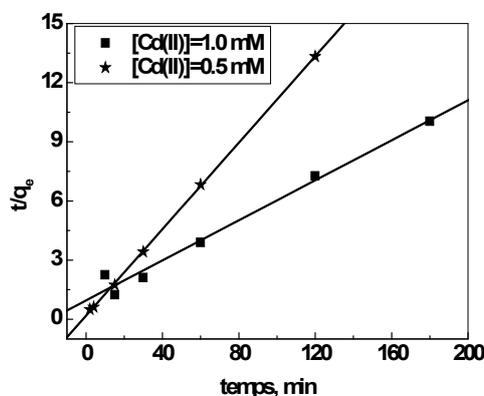


Figure 27: Tracé du pseudo second ordre pour la cinétique d'extraction de Cd(II) par RM-AP, $V = 5$ ml, $W = 0,0300$ g, $\Phi = 250$ tpm, $pH_i = 5,0$

Tableau 9: Paramètres cinétiques du pseudo second ordre

Paramètres	[Cd ²⁺], mM	
	0,5	1,0
K ₂ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	1,6442	0,00262
coefficients de régressions (R)	0,999	0,991
q _{es} (théo), (mg/g)	09,09	20,00
q _{es} (exp), (mg/g)	9,02	17,93

5. Etude de la diffusion des ions Cd(II) dans la résine RM-AP

Afin de d'identifier l'étape déterminante dans la diffusion des ions Cd(II) dans la résine RM-AP, nous avons considéré les trois modèles diffusionnelles déjà décrit, la diffusion externe (équation 4), la diffusion interne (équation 5) et diffusion par réaction chimique (équation 7).

L'application de l'équation 4 (diffusion externe), pour deux concentrations initiales en Cd(II), donne les résultats présentés sur la figure 28 suivante :

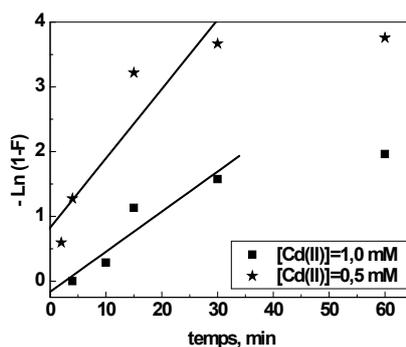


Figure 28: Evolution de $\{-\ln(1-F)\}$ en fonction du temps, $V = 5$ ml, $W = 0,030$ g, $\Phi = 250$ tpm, $pH_i = 5,0$

De cette figure, on remarque qu'il y a une divergence entre les données expérimentales et le tracé linéaire, les coefficients de corrélation sont faibles (voir tableau 10).

L'application de l'équation 5 (diffusion interne), pour deux concentrations initiales en Cd(II), donne les résultats présentés sur la figure 29 suivante :

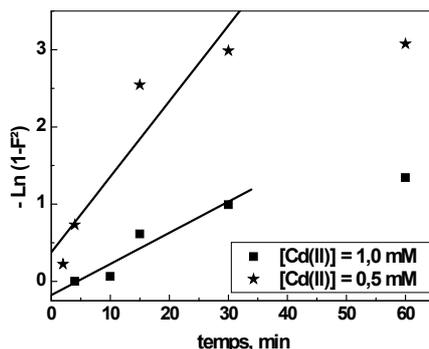


Figure 29: l'évolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps $V = 5$ ml, $W = 0,030$ g, $\Phi = 250$ tpm, $\text{pH}_i = 5,0$

La figure 29, montre une légère compatibilité entre les données expérimentales et le tracé linéaire, en cinétique initiale ($t < 30$ min). En plus, les coefficients de corrélations obtenus sont acceptables (tableau 10), donc les limitations diffusionnelles internes sont beaucoup plus prédominantes que les limitations externes. Ceci est spécifique aux extractants sous forme de résines, ou la surface accessibles présente des sites actifs dans les micropores.

Des résultats similaires ont été trouvée lors de l'application de la même résine dans la sorption de l'ion uranyle [32], l'ion europium [33] et lors de sa fonctionnalisation par l'acide ethylenediamino-tris(méthylènéphosphonique) [34].

L'application de l'équation 7 (réaction chimique), pour deux concentrations initiales en Cd(II), donne les résultats présentés sur la figure 30 suivante :

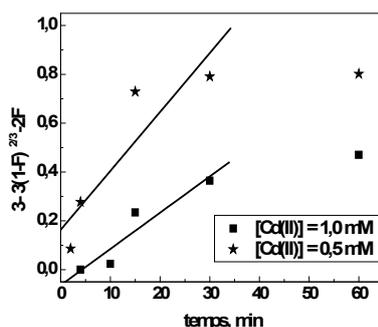


Figure 30: Evolution de la relation $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps, $V = 5$ ml, $W = 0,030$ g, $\Phi = 250$ tpm, $\text{pH}_i = 5,0$

La modélisation selon le processus chimique montre que les résultats expérimentaux s'éloignent du tracé linéaire (figure 30), ce qui prouve que le régime chimique est rapide et que la cinétique de rétention dépend uniquement de la diffusion des ions Cd(II) de la solution aqueuse vers les sites actifs de l'extractant.

Tableau 10: Paramètres cinétiques de la diffusion de Cd(II) dans la résine RM-AP

[Cd ²⁺], mM	-ln(1-F) = Kt		-ln(1-F ²) = Kt		3-3(1-F) ^{2/3} -2F = Kt	
	K, (min ⁻¹)	R	K, (min ⁻¹)	R	K, (min ⁻¹)	R
0,5	0,106	0,925	0,098	0,932	0,024	0,900
1.0	0,062	0,941	0,040	0,951	0,015	0,945

L'équation 6 permis de calculer les valeurs du coefficient de diffusion (D_r) données, pour les deux concentrations initiales en Cd(II), dans le tableau 11.

Tableau 11: Les coefficients de diffusion

Paramètres	[Cd ²⁺].10 ⁺³ mol/l	
	0.5	1.0
K, min ⁻¹	0,098	0,040
D_r 10 ⁵ , cm ² .min ⁻¹	2,485	1,014

6. Isotherme d'adsorption des ions Cd(II)

Dans ce travail, deux isothermes d'adsorption sont appliquées, l'isotherme de Langmuir (équation 8) et l'isotherme de Freundlich (équation 9).

a- Isotherme de Langmuir

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 12.

D'après le graphique présenté ci-dessous (Figure 31), On remarque que la capacité de sorption maximale trouvée théoriquement $q_m = 38,211$ mg/g est presque égale à celle trouvée expérimentalement $q_e = 37,927$ mg/g. En plus le coefficient de corrélation est très proche de l'unité (voir tableau 12). Donc, on peut conclure que l'adsorption du Cd(II) sur cette résine se fait suivant le modèle de Langmuir.

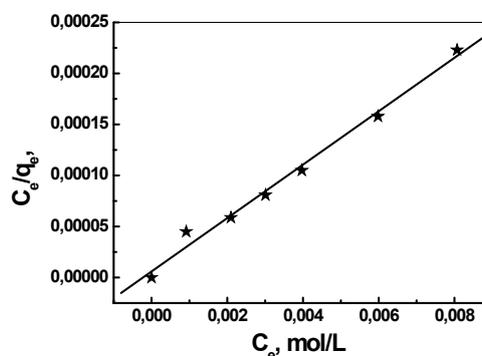


Figure 31: Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cd(II) par la résine RM-AP
 $V = 5$ ml, $W = 0,030$ g, $\Phi = 250$ tpm, $pH_i = 5,0$

b- Isotherme de Freundlich

De la figure suivante, on remarque que la relation de Freundlich s'applique nettement moins bien à nos données. La valeur du coefficient de corrélation est faible ($R = 0,830$).

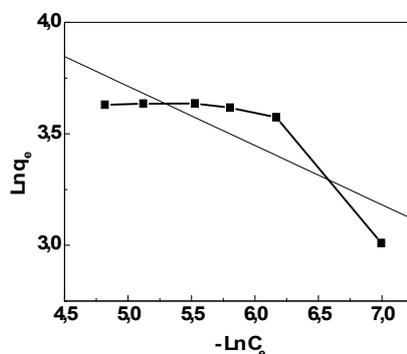


Figure 32: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Cd(II) par la résine RM-AP, $V = 5$ ml, $m = 0,0300$ g, $\Phi = 250$ tpm, $pH_i = 5,0$

Tableau 12: Les paramètres calculés des isothermes d'adsorption

	q_{max} , (mg/g)	K_L , (l/mol)	K_F	n	R
Isotherme de Langmuir	38.211	0,0441	-	-	0,995
Isotherme de Freundlich	-	-	154,740	0.266	0,830

7. Effet de la température

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 RM-AP. Cette étude est réalisée en effectuant des extractions aux températures 20, 30, 40, 50 et 60 °C. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures 33 et 34 suivantes :

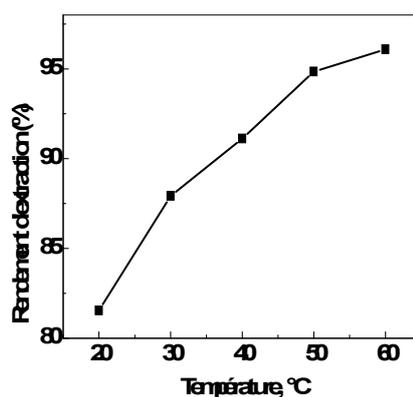


Figure 33: L'effet de la température sur le rendement d'extraction de Cd(II) par la résine RM-AP, $[Cd(II)]_i = 10^{-3}$ mol/l, $W = 0,030$ g, $V = 5$ ml, $pH_i = 5,0$, $\Phi = 250$ tpm

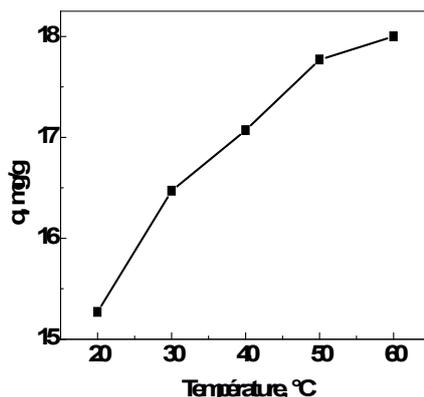


Figure 34: l'effet de la température sur la capacité de sorption de Cd(II) par la résine RM-AP $[Cd(II)]_i = 10^{-3}$ mol/l, $W = 0,030$ g, $V = 5$ ml, $pH_i = 5,0$, $\Phi = 250$ tpm

Les deux figures précédentes montrent que l'augmentation de la température favorise l'extraction de Cd(II) par la résine phosphonique dans nos conditions opératoires. D'après la figure 33, on note que le rendement d'extraction passe de 81,5% à 96,1% lorsque la température augmente de 20 à 60 °C. De même, la capacité de sorption augmente de 15,3 à 18,0 mg/g avec la même augmentation de température.

Cette augmentation peut être attribuée au gonflement de la résine sous l'action de la chaleur, ce gonflement provoque l'augmentation de la surface spécifique et la porosité de la résine fonctionnalisée. Ces deux Variations induisent deux avantages :

- ✓ L'augmentation du taux d'extraction par adsorption,
- ✓ Rendre le groupement $(O=P(OH)_2)$ plus libre pour pouvoir :
 - ❖ Complexer par échange cationique et/ou par solvation plus de Cd(II),
 - ❖ Augmenter l'hydrophilie de la résine.

On peut aussi expliquer cette augmentation dans l'efficacité de l'extraction par l'augmentation de la vitesse de diffusion de l'ion Cd(II) à partir de la phase aqueuse vers les sites actifs de la résine sous l'effet de l'augmentation de la température.

L'application des relations thermodynamique, permis de calculer les grandeurs ΔH , ΔS et ΔG . Pour un équilibre chimique, l'équation de l'enthalpie libre à une température T est donnée par les deux expressions 11 et 12 :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

$$\Delta G = -RTL\ln K_d \quad (12)$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

où R: constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_d est le coefficient de distribution de Cd(II) entre les deux phases, aqueuse et solide.

Le K_d est défini par la relation 14 :

$$K_d = \frac{\overline{\text{Cd(II)}}}{\text{Cd(II)}_{\text{aq}}} \quad (14)$$

Les résultats obtenus, de l'étude de l'influence de la température sur le processus de sorption, sont présentés dans la figure 35 sous forme de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

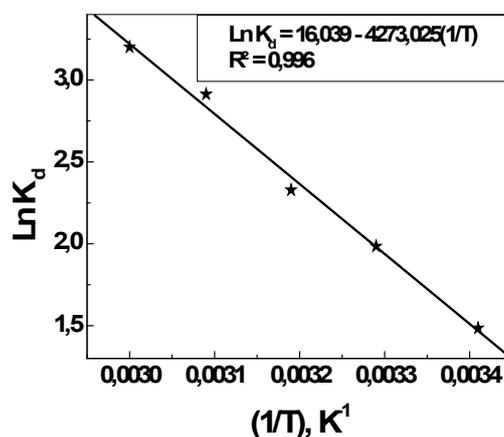


Figure 35: l'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ lors de l'extraction de Cd(II), $[\text{Cd(II)}]_i = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $m = 0,030 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\text{pH}_i = 5,0$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$

Les valeurs de ΔH et ΔS sont calculées à partir de l'équation linéaire de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (fig. 35), et sont données dans le tableau 13 suivant :

Tableau 13: Grandeurs Thermodynamiques de sorption de Cd(II) par la résine RM-AP

	ΔH , (kJ/mol)	ΔS , (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)				
Température (K)	-	-	293	303	313	323	333
Valeurs	+35,53	+133,34	-3,57	-4,90	-6,24	-7,57	-8,90

La valeur positive de ΔH montre le caractère endothermique de l'extraction.

Les valeurs de ΔG de la sorption de Cd(II) par la résine fonctionnalisée diminuent de -3,57 à -8,90 kJ/mol quand la température augmente de 20 à 60 °C (tableau 13). Ceci confirme

que l'extraction de Cd(II) est favorisée à des températures plus élevées. Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'extraction est spontané.

8. Effet de la force ionique

L'extraction d'un ion métallique à partir d'une solution réelle est souvent influencée par la présence d'éléments interférents. La majorité de ces éléments interférents résulte des traitements acide et/ou basique de la matrice contenant le métal, et sont des sels d'acides et de bases fortes, tels que Na_2SO_4 et le NaCl .

L'effet de la force ionique de la phase aqueuse sur la sorption de Cd(II) est étudié en utilisant séparément trois sels différents, le sulfate de sodium, le chlorure de sodium et l'acétate de sodium à des concentrations qui varient de 0,1 à 0,7 mol/l.

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 36 et 37 suivantes:

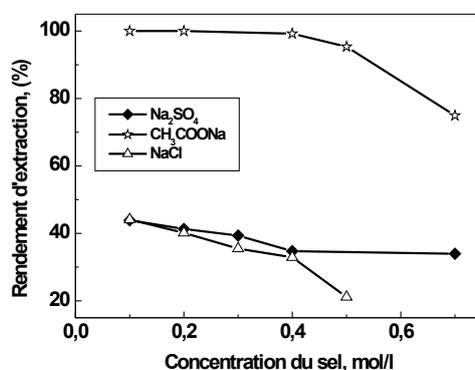


Figure 36: Evolution du rendement d'extraction de Cd(II) en fonction de la concentration de, $W = 0,030$ g, $V = 5$ ml, $\text{pH}_i = 5,0$, $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0$ mM

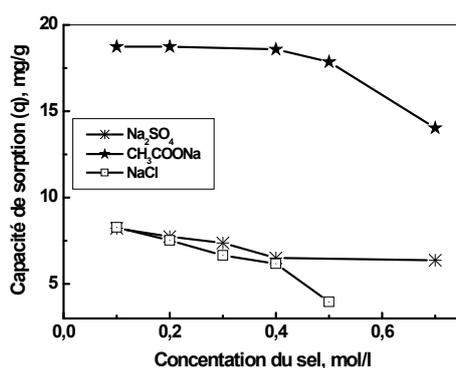


Figure 37: Variation de la capacité de rétention de Cd(II) en fonction de la concentration de sel, $W = 0,030$ g, $V = 5$ ml, $\text{pH}_i = 5,0$, $[\text{Cd}^{2+}]_i = 10^{-3}$ mol/l

Les résultats présentés dans ces figures montrent que le rendement d'extraction, ainsi que la capacité de rétention de Cd(II) diminuent avec l'augmentation de la concentration en

Na_2SO_4 et de NaCl dans l'intervalle $[0,1 - 0,7 \text{ mol/l}]$. Par contre, l'ajout de CH_3COONa ne devient gênant qu'à partir d'une concentration égale à $0,4 \text{ mol/l}$. Cet effet est attribué à la compétition entre les cations de Na^+ apportées par l'ajout du sel et le Cd(II) dans la formation de liaisons avec les sites actifs de la résine.

9. Etude de l'éluion des ions Cd(II) via la résine RM-AP

L'étude de la désorption des ions de Cd(II) retenus sur la résine RM-AP est réalisée par l'acide HCl comme éluant. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 38.

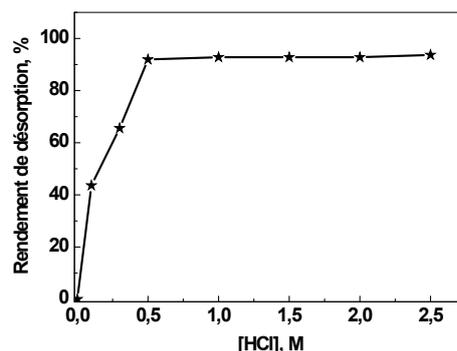


Figure 38: l'effet de concentration de l'éluant sur la désorption de Cd(II)
 $V_{\text{HCl}} = 5 \text{ ml}$, $m_{\text{résine chargée}} = 0,030 \text{ g}$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$, $t = 120 \text{ min}$

La figure 38, montre qu'une solution de HCl $1,0 \text{ M}$ est suffisante pour l'éluion de plus de 92% de Cd(II) retenu sur la résine RM-AP. Le rapport entre le volume aqueux (solution acide) et la masse de la résine chargée est pris égale à $166,67 \text{ ml/g}$.

IV. Extraction des ions UO_2^{2+} par la résine RM-AP

Dans cette partie, la résine de Merrifield fonctionnalisée par l'acide phosphonique est utilisée dans une extraction phase solide, du cation uranyle (UO_2^{2+}) à partir d'une solution synthétique de nitrate d'uranyle. A fin d'optimiser les conditions d'extraction, l'étude paramétrique suivante est menée.

1. Effet de vitesse d'agitation

La figure 39 montre l'évolution du rendement d'extraction des ions UO_2^{2+} en fonction de la vitesse d'agitation. On remarque que le taux d'extraction des ions UO_2^{2+} augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, \emptyset , de 50 à 250 tpm. La rétention maximale d'uranyle est obtenue à $\emptyset = 250$ tpm (figure 39). A cette vitesse d'agitation, la cinétique initiale de sorption est rapide et l'équilibre de sorption est atteint après environ 90 minutes d'agitation. Alors qu'avec une faible vitesse d'agitation ($\emptyset = 50$ tpm), la cinétique de sorption des ions uranyle est lente et l'équilibre nécessite plus de temps ($t_{\text{eq}} > 180$ mn).

Une grande vitesse d'agitation produit une grande homogénéisation du milieu ce qui induit un meilleur contact entre la phase aqueuse et la phase solide de la résine RM-AP, ce contact augmente la concentration des ions UO_2^{2+} au tour de la surface externe des particules solides, donc un gradient de concentration important au voisinage de la surface de solide. Ce gradient de concentration favorise une diffusion optimale des ions métalliques, donc une rétention rapide et importante [35]. Inversement, lors d'une faible vitesse d'agitation ($\emptyset = 50$), le contact solide/liquide est minimale, donc la diffusion des ions métalliques est lente et par conséquent, une faible capacité de rétention et une cinétique de sorption lente. Dans la suite de cette étude, une vitesse d'agitation égale à 250 tpm est maintenue pour tous les isothermes de sorption des ions UO_2^{2+} sur la résine de RM-AP.

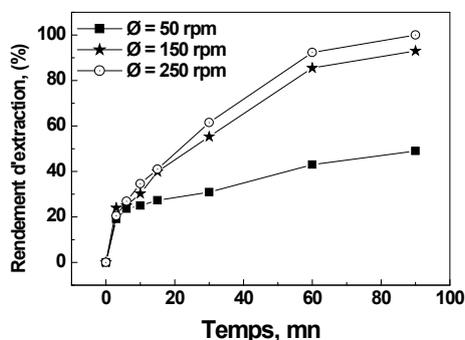


Figure 39: Effet de la vitesse d'agitation sur la sorption des ions UO_2^{2+} sur la résine RM-AP à température ambiante. $W = 0,030$ g, $V = 5$ mL, $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,0$ mmol.L⁻¹

2. Effet du pH initial

La valeur du pH de la phase aqueuse joue un rôle très important sur la sorption des ions UO_2^{2+} sur un agent chélatant tel que le RM-AP, en effet le pH influe sur le comportement chimique des groupements fonctionnels accessibles de la résine chélatantes ainsi que sur la nature des espèces présentes en solution à un pH donné. L'étude de l'efficacité de la rétention des ions uranyles en fonction du pH va ainsi définir le pH optimal du processus de sorption sur le RM-AP. L'effet de pH de la solution aqueuse sur l'extraction des ions UO_2^{+2} est examiné dans l'intervalle de pH de 1,0 à 6,0, avec la mise en contact de 5 mL de solution d'uranyle (5.0 mmol.L^{-1}) avec 0.0300 g de résine RM-AP.

La figure 40 montre respectivement :

- la variation de la capacité de sorption,
- le rendement d'extraction des ions UO_2^{+2} en fonction du pH.

La quantité adsorbée de l'uranium ainsi que le rendement d'extraction, augmente en fonction du pH et atteignent des maximums de 96.8 mg/g et 48.8% à $\text{pH} = 3,6$. A des pH supérieurs, on remarque une diminution dans l'efficacité de l'extraction. Ceci peut être attribué à la présence d'espèces d'uranium polynucléaires plus stables, formés par des hydrolyse de types $[(\text{UO}_2)_p(\text{OH})_q]^{(2p-q)+}$ [36].

A des pH faibles ($\text{pH} < 3.6$), il y a plus d'ions H^+ libre en solution et une grande concentration en ions H^+ provoque :

- ✓ Une diminution du degré d'ionisation de l'extractant rendant ainsi l'échange ionique impossible,
- ✓ La protonation des atomes solvatants tels que l'azote et l'oxygène du groupement P=O bloque toute possibilité de former des liaisons datives (coordination) avec l'ion en solution,
- ✓ L'apparition d'une compétition de sorption entre les protons H^+ et les ions UO_2^{+2} ,
- ✓ L'apparition de charges positives sur l'extractant qui résultent de l'adsorption des ions H^+ sur la surface de l'extractant solide, ce qui empêche l'approche des ions UO_2^{2+} .

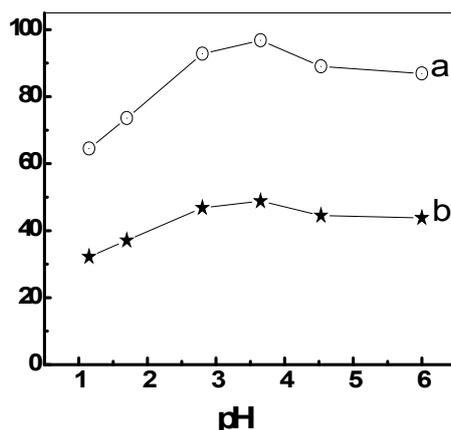


Figure 40: Effet du pH sur (a) la capacité de sorption et (b) le rendement d'extraction des ions UO_2^{+2} (%), $[\text{UO}_2^{+2}] = 5.0 \text{ mmol.L}^{-1}$, $W = 0.030 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

3. Effet du temps de contact

Des études antérieures de sorption des ions métalliques ont montrés que le temps de contact est un paramètre clé dans le processus de sorption. L'effet du temps de contact est étudié pour quatre concentrations différentes en uranyle ($0,3$, $0,5$, $1,0$ et $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$). La figure 41 suivante, représente l'évolution de la capacité de sorption et le rendement d'extraction des ions UO_2^{+2} en fonction du temps. On remarque que le processus de rétention est très influencé par la concentration initiale. L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la quantité adsorbée des ions UO_2^{+2} .

La cinétique de sorption est rapide dans la première étape ($0 < t < 60 \text{ mn}$) pour une concentration initiale en UO_2^{+2} inférieure à $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, après la cinétique devient lente, traduit par la diminution du gradient de concentration entre la solution et la surface de solide. Quand la concentration initiale en UO_2^{+2} est inférieure à $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, l'extraction est quantitative (100%) et le processus de sorption se termine au bout de 120 min de contact. Dans le cas où la concentration en $[\text{UO}_2^{+2}] = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, nous remarquons que le taux de rétention est important dans les premières minutes et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant la saturation. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre résine RM-AP [37]. En outre, le nombre des ions uranyles est important, donc nécessite un temps de contact élevé ($t_{\text{eq}} > 180 \text{ mn}$) pour atteindre l'équilibre. Les résultats obtenus montrent l'existence de deux phases; la première rapide et la deuxième lente. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres de l'extractant au début du processus de sorption et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

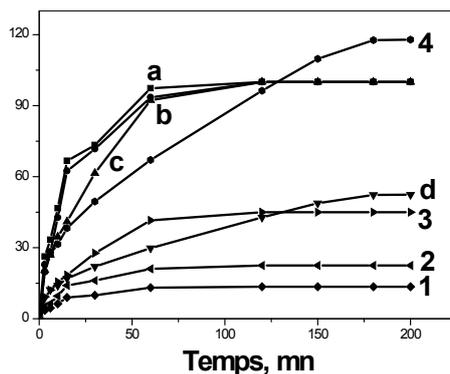


Figure 41: effet du temps de contact sur la sorption des ions UO_2^{2+} sur la RM-AP à différentes concentrations initiales.

- Taux de rétention (%) : a-0.3 mmol.L⁻¹, b- 0.5 mmol.L⁻¹, c- 1.0 mmol.L⁻¹, et d- 5.0 mmol.L⁻¹
 - Capacité de rétention, q_t (mg.g⁻¹) 1- 0.3 mmol.L⁻¹, 2- 0.5 mmol.L⁻¹, 3- 1.0 mmol.L⁻¹, 4- 5.0 mmol.L⁻¹. W = 0.030 g, V = 5 mL, pH = 3.6, \emptyset = 250 tpm.

4. Effet de la concentration initial d'uranyle

La figure 42, suivante, montre le changement dans la capacité de rétention des ions UO_2^{2+} sur la résine RM-AP en variant la concentration initiale de l'ion uranyle de 720 - 3240 mg.L⁻¹. La sorption, q (mg.g⁻¹) augmente de 43,6 à 152,2 mg.g⁻¹ lorsque la concentration initiale passe de 720 à 3240 mg.L⁻¹. Ce résultat est dû à l'augmentation de la force motrice de la solution aqueuse.

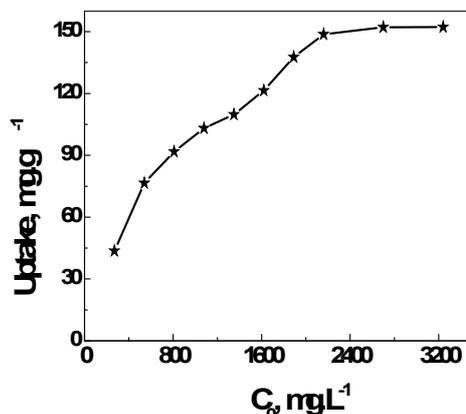


Figure 42: Effet de la concentration initiale sur la sorption des ions UO_2^{2+} par la résine RM-AP, W = 0,030 g, V = 5 ml, pH = 3,6, \emptyset = 250 tpm.

On remarque que la résine RM-AP présente la meilleure capacité de rétention (152,2 mg.g⁻¹) à pH = 3,6. Cette valeur est supérieurs à celles d'autres agents chélatants comme: le PEI-greffé sur la silice (52,4 mg/g) [38], l'amine-gel de silice (35,9 mg/g) [39], MX-80 bentonite (32,4 mg/g) [40], gel de silice (amorphe) (72,9 mg.g⁻¹), la goethite synthétique (65,9 mg.g⁻¹) [41], le

poly[dibenzo-18-crown-6] imprégné avec la L-valine ($67,5 \text{ mg.g}^{-1}$) [42], la Termoksid (T-5) (73 mg.g^{-1}) [43], l'orange xylenol-silice (10 mg.g^{-1}) [44], la lignine phosphorée ($62,1 \text{ mg.g}^{-1}$) [45], l'acide éthylènediamino tris(méthylènéphosphonique) greffé sur résine de polystyrène ($41,76 \text{ mg.g}^{-1}$) [34] et l'acide Polyéthylèneiminephenylphosphonamidique ($39,66 \text{ mg.g}^{-1}$) [46].

5. Etude cinétique de l'adsorption des ions UO_2^{2+}

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de sorption des ions UO_2^{+2} par la résine RM-AP, nous avons testé les modèles cinétiques : le pseudo-premier ordre (équation 1), le pseudo-second ordre (équation 2) et la diffusion intra-particulaire (équation 3) pour analyser nos résultats expérimentaux.

L'application du modèle du pseudo-second ordre est représentée dans la figure 43, il apparaît clairement que les données expérimentales coïncident avec le tracé théorique. Le facteur de corrélation obtenu est élevé ($R \geq 0,999$). La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) est égale à $q_{e(\text{calc})} = 14,37 \text{ mg.g}^{-1}$. Elle est très proche de la valeur trouvée expérimentalement ($15,5 \text{ mg.g}^{-1}$). La constante cinétique de ce modèle montre une rétention assez rapide ($k = 0.0066 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Donc la cinétique d'adsorption des ions UO_2^{+2} par La résine RM-AP peut être représentée par une cinétique du pseudo-second-ordre.

Le coefficient de corrélation (R) pour le pseudo-premier ordre varie entre 0.982 et 0.991, les capacités de sorption calculées (voir tableau 13) ne correspondent pas aux données expérimentales trouvées. Tous ces résultats nous ramènent à dire que la cinétique de sorption des ions UO_2^{+2} n'est pas régit par le modèle de Lagergren.

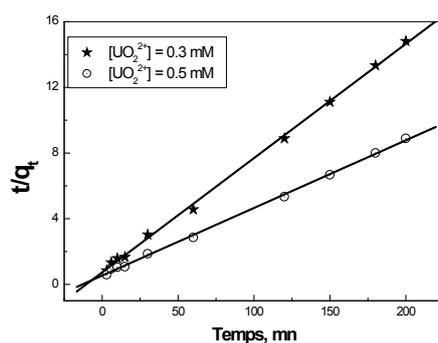


Figure 43: Application du modèle pseudo-second-ordre pour la sorption des ions UO_2^{+2} sur la résine RM-AP, $W = 0,030 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\text{pH} = 3,6$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

L'application du modèle de la diffusion intra-particulaire est représentée dans la figure 44. De cette figure on constate que les courbes ne passent pas par l'origine quelle que soit la concentration initiale en ions uranyles. Donc on peut dire que la diffusion intra-particule n'est

pas l'étape limitante dans le processus de sorption. En plus, les deux courbes peuvent être divisées en trois paliers ce qui indique que le processus de sorption est contrôlé par plusieurs mécanismes (la diffusion externe, la diffusion intra-particule, l'adsorption...). La valeur du facteur de corrélation obtenu est faible par rapport à celle obtenue avec le pseudo-second ordre (tableau 14).

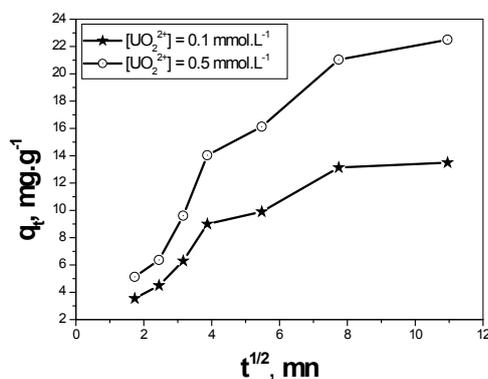


Figure 44: La diffusion intra-particulaire des ions uranyles par la résine RM-AP à différentes concentrations initiales, $W = 0,030$ g, $V = 5$ ml, $\text{pH} = 3,6$, $\varnothing = 250$ tpm

Tableau 14: Constantes des modèles cinétiques de la sorption des ions UO_2^{+2}

$[\text{UO}_2^{2+}]$ initiale	Pseudo-premier-ordre	Pseudo-second-ordre	Diffusion intra-particulaire
0,3 mM $q_{\text{exp}} = 13,5$ mg/g	$Y = 2,54208 - 0,0566 t$ $R = 0,982$ q_e (calc) = 12,71 mg.g ⁻¹ $k_1 = 0,0566$	$Y = 0,72988 + 0,06961 t$ $R = 0,999$ q_e (calc) = 14,37 mg.g ⁻¹ $k_2 = 0,0066$	$Y = 2,87598 + 1,12306 t^{1/2}$ $R = 0,933$ q_e (calc) = 11,57 mg.g ⁻¹ $k_3 = 1,12306$
0,5 mM $q_{\text{exp}} = 22,5$ mg.g ⁻¹	$Y = 2,97476 - 0,04268 t$ $R = 0,991$ q_e (calc) = 19,58 mg.g ⁻¹ $k_1 = 0,04268$	$Y = 0,53365 + 0,04121 t$ $R = 0,999$ q_e (calc) = 24,27 mg.g ⁻¹ $k_2 = 0,0021$	$Y = 3,62235 + 1,96248 t^{1/2}$ $R = 0,943$ q_e (calc) = 18,82 mg.g ⁻¹ $k_3 = 1,96248$

6. Etude de diffusion des ions UO_2^{+2}

L'étude de la diffusion des ions UO_2^{2+} sur la résine RM-PA, en milieu nitrates, est menée à température ambiante et à deux concentration initiale en ions UO_2^{2+} , 0,3 et 0,5 mmol.L⁻¹. Les données expérimentales sont comparées à ceux prévues par les modèles de diffusion externe (équation 4) et de diffusion interne (équation 5)

L'application de ces deux modèles montre que les données cinétiques sont beaucoup mieux représentées par le modèle de la diffusion intra-particulaire, dans l'étape initiale ($t \leq 60$ mn) (Figure 45). Les résultats montrent, aussi, que la constante de vitesse (k) et le coefficient de diffusion (D_f) diminuent lorsque la concentration initiale en ions UO_2^{2+} augmente (Voir tableau 15). On peut dire que lorsque la concentration initiale augmente, le processus de sorption sera de plus en plus contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Les valeurs obtenues

pour les coefficients de diffusion, D_r (tableau 15), montrent que l'étape d'adsorption proprement dite est fortement rapide par rapport à la cinétique de diffusion ($10^{-9} < D_r < 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [47].

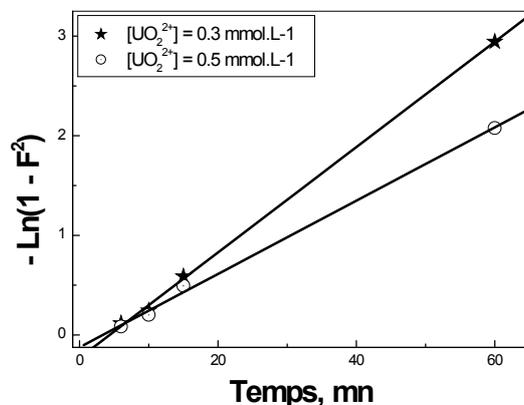


Figure 45: Le tracé linéaire de la diffusion intra-particule des ions UO_2^{+2} dans la RM-AP. $W = 0,030 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\text{pH} = 3,6$ et $\emptyset = 250 \text{ tpm}$

Tableau 14: Les paramètres cinétiques de la diffusion des ions UO_2^{+2} dans la résine RM-AP

$[\text{UO}_2^{2+}]$, mmol.L^{-1}	Diffusion externe, éq. 4	Diffusion intra-particule, éq. 5
0,3	$k = 0,059 \text{ min}^{-1}$	$k = 0,053 \text{ min}^{-1}$
	$R = 0,998$	$R = 0,999$
	-	$D_r = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
0,5	$k = 0,043 \text{ min}^{-1}$	$k = 0,037 \text{ min}^{-1}$
	$R = 0,994$	$R = 0,998$
	-	$D_r = 0,94 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

7. Isotherme d'adsorption des ions UO_2^{+2}

Dans cette partie du travail, l'adsorption des ions uranyles par la RM-AP est représentée par deux modèles : l'isotherme de Langmuir (équation 8) et l'isotherme de Freundlich (équation 9). D'après la figure 46, il apparaît clairement que les données expérimentales sont en accord avec ceux attendus théoriquement par l'isotherme de Langmuir. Le facteur de corrélation est de 0,992. La valeur théorique de la capacité de rétention maximale (q_{max}) est de 161 mg/g, elle est proche de la valeur expérimentale qui est de l'ordre de 144 mg/g.

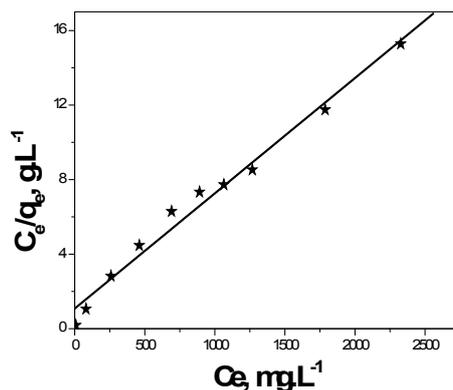


Figure 46: Le tracé de Langmuir pour l'adsorption des ions UO_2^{+2} sur la RM-AP
 $W = 0,030$ g, $V = 5$ mL, $\text{pH} = 3,6$ et $\varnothing = 250$ tpm

Tableau 16: Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich

q_m (exp.), mg.g^{-1}	Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich
143,42	$C_e/q_e = 1,07921 + 0,00619 C_e$ $R = 0,992$ q_m (calc.) = $161,55 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L = 0,0057$	$\text{Ln}q_e = 3,29855 + 0,22608 \text{ Ln}C_e$ $R = 0,990$ $K_F = 27,07$ $n = 4,42$

Pour le modèle de Langmuir, il est aussi utile de calculer le facteur R_L selon l'expression ci-dessous:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (11)$$

avec K_L : constante de Langmuir et C_0 : la concentration initiale en uranyle.

R_L qui est la constante d'équilibre adimensionnelle [48], nous renseigne sur le phénomène d'adsorption. Les valeurs de R_L calculées ($0,051 \leq R_L \leq 0,394$), montre que l'adsorption des ions UO_2^{+2} sur la résine RM-AP est favorable à températures ambiantes [48].

8. Effet de la température

a- Efficacité de l'extraction en fonction de la température

L'effet de la température sur la sorption des ions UO_2^{+2} en milieu nitrate est étudié sur une concentration initiale de $[\text{UO}_2^{+2}] = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, tandis que les autres paramètres sont restés constants ($\text{pH} = 3,6$, $V = 5$ ml, $w = 0,030$ g, $\varnothing = 250$ tpm). La détermination des paramètres thermodynamiques: l'enthalpie libre (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) est déterminée comme reportée auparavant (chapitre V). La figure 47 montre l'évolution du rendement d'extraction (%) et de la capacité de sorption (q_t) des ions UO_2^{+2} sur la résine

RM-AP, en fonction de la température. On constate que la capacité de sorption ainsi que le rendement d'extraction augmente de $94,02 \text{ mg.g}^{-1}$ à $185,9 \text{ mg.g}^{-1}$ et de $47,4\%$ à $93,72\%$, respectivement, lorsque la température passe de 293 K à 344 K . Ce résultat montre que le processus de sorption des ions UO_2^{+2} sur la résine de RM-AP est endothermique. L'augmentation de la température provoque la dilatation et l'expansion de la résine MR-AP qui rendra plus libre les sites chélatants [49]. En plus la diffusion (externe et interne) des ions UO_2^{+2} devient plus rapide à des températures plus élevées.

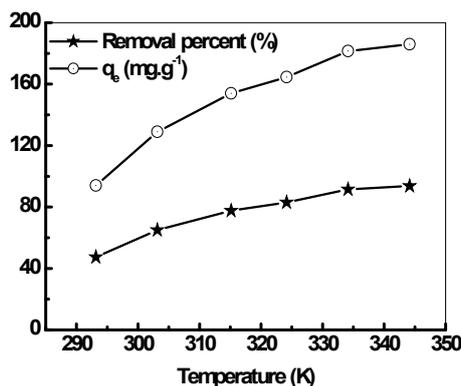


Figure 47: Effet de la température sur la sorption des ions UO_2^{+2} dans RM-AP, $[\text{UO}_2^{+2}] = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,6$, $W = 0,030 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\text{Ø} = 250 \text{ tpm}$

b- Calcul des paramètres thermodynamiques

Les valeurs de ΔH et ΔS sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln D$ en fonction de $1/T$ (éq. 13 et figure 48). La droite obtenue a une pente égale à $3731,04$ et un coefficient de corrélation, $R = 0,990$. Les résultats mentionnés dans le tableau 17 indiquent une valeur positive de ΔH , montrant ainsi que le processus de sorption des ions UO_2^{+2} dans la RM-AP, est endothermique. La valeur positive de ΔS , indique que le désordre des ions UO_2^{+2} augmente au cours de la sorption. La valeur négative de l'enthalpie libre (ΔG) montre que le processus de sorption est spontané même à température ambiante. En plus, la diminution de ΔG de $-11,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (20 °C) à $-19,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (71 °C) montre que la sorption est beaucoup plus favorisée à température élevée.

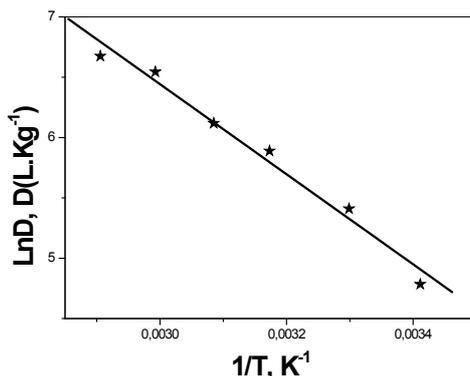


Figure 48: Variation de LnD en fonction de $1/T$ au cours de la sorption des ions UO_2^{2+} sur la résine RM-AP, $[\text{UO}_2^{+2}] = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{pH}=3,6$, $W = 0,030 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\varnothing = 250 \text{ tpm}$

Tableau 17: Les paramètres thermodynamiques de la sorption des ions UO_2^{+2} sur RM-AP

T (K)	D, L.kg ⁻¹	ΔG , kj.mol ⁻¹	ΔH , kj.mol ⁻¹	ΔS , j.mol ⁻¹ .K ⁻¹	R
293	119,64	-11,96			
303	223,67	-13,43			
315	360,98	-15,19	+31.03	+146.64	0.990
324	454,19	-16,51			
334	695,40	-17,97			
344	792,41	-19,44			

9. Effet de la force ionique

Dans le but de tester la capacité de rétention de notre résine fonctionnalisée vis-à-vis les ions UO_2^{2+} en présence des électrolytes NaCl et Na_2SO_4 , nous avons mené plusieurs tests d'extraction en présence, en phase aqueuses, de différentes quantités de sels considérés. La concentration de chaque sel varie de 0,0 à 2,0 mol.L⁻¹. La figure 49 montre que le rendement d'extraction des ions UO_2^{+2} diminue lorsque la concentration en électrolytes (NaCl et Na_2SO_4) augmente, quelque soit la nature du sel. Comme précédemment, ce résultat peut être expliqué par une compétition entre les cations Na^+ et UO_2^{+2} . En effet, pour une concentration élevée en électrolytes, les sites actifs sont stabilisés par les cations de l'électrolyte et par la suite les forces d'attractions électrostatiques deviennent faibles, et par conséquent le rendement d'extraction diminue [50].

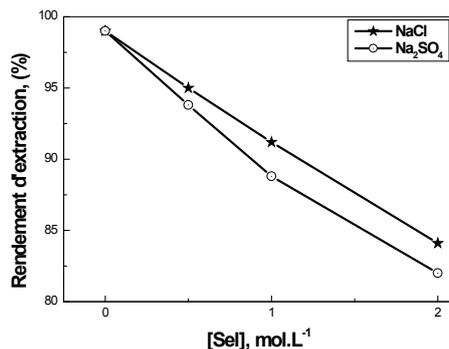


Figure 49: Effet de NaCl et Na₂SO₄ sur la sorption des ions UO₂⁺² sur la résine RM-AP, [UO₂⁺²] = 1 mmol.l⁻¹, W = 0,030 g, V = 5 ml, Ø = 250 tpm

10. Régénération de la résine RM-AP

L'éluion des ions uranyle sorbés sur la résine RM-AP est réalisée par les agents éluants suivants : l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO₃), l'acide perchlorique (HClO₄) et l'acide acétique (CH₃COOH) à des concentrations constantes (2,0 mol.L⁻¹). La figure 50 montre que le rendement d'éluion maximale (24,4%) est obtenu avec le HCl, alors que la désorption des ions UO₂⁺² est négligeable (1,6) lors de l'utilisation de l'acide acétique.

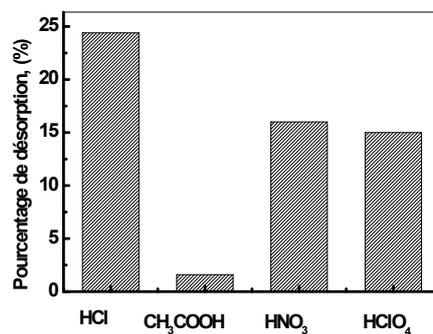


Figure 50: Elution de la résine RM-AP en présence par différents agents éluants, W = 0,030 g; V_{sol} = 5 ml; Ø = 250 tpm

V. Extraction des ions Eu(III) par la résine RM-AP

Dans cette partie, la résine de Merrifield fonctionnalisée par l'acide phosphonique est utilisée dans une extraction, en phase solide, de l'Eu(III) à partir d'une solution synthétique de nitrate d'euprium(III). A fin d'optimiser les facteurs opératoires de l'extraction, l'étude paramétrique suivante est menée.

1. Effet du pH initial

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de l'Eu(III) a été réalisée en variant le pH initial, de la phase aqueuse, entre 1,2 et 7,2. La figure 51 montre que le rendement d'extraction est très sensible au changement de pH. Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à une valeur de 6,6. A des valeurs de $\text{pH} > 6,6$, le rendement de l'extraction diminue. L'extraction des ions Eu^{3+} est défavorisée dans des milieux très acides ($\text{pH}_{\text{initiale}} < 1,9$). Donc, pour avoir des extractions avec des bons rendements, il est préférable de travailler dans des milieux moins acides sans dépasser le $\text{pH} = 6,6$.

A $\text{pH} \geq 5,9$, la figure 52, montre l'apparition du complexe $[\text{Eu}(\text{OH})_3]$ neutre, soluble en phase aqueuse et très stable dans nos conditions de travail. La formation de ce complexe rend l'extraction de Eu(III) par échange cationique impossible ce qui entrainera une diminution dans le rendement d'extraction. Expérimentalement cette diminution n'est devenue visible qu'à partir d'un $\text{pH} = 6,6$, après que le pourcentage de l'espèce $[\text{Eu}(\text{OH})_3]$ a dépassé 50%.

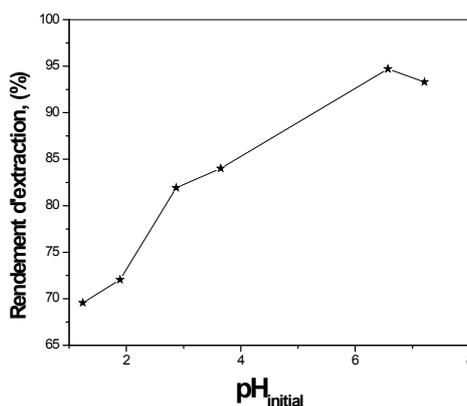


Figure 51: Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'extraction. $W = 0,030$ g, $V = 4$ ml, $[\text{Eu}^{+3}] = 10^{-3}$ mol.l⁻¹, $t = 120$ mn et $\Phi = 250$ tpm

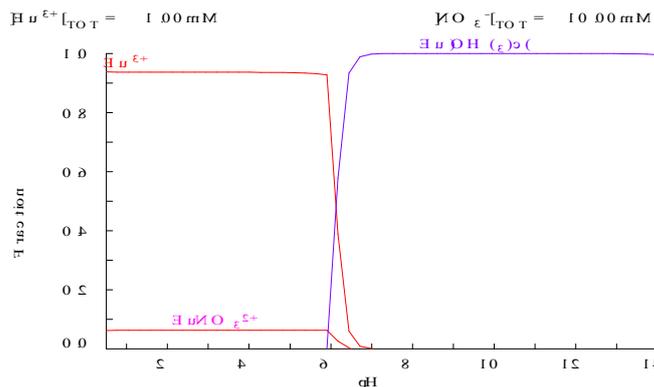


Figure 52: Prédominance des espèces de l'Eu(III) en solution aqueuse d'après le logiciel MEDUSA

2. Effet du temps de contact

La figure 53 montre l'évolution de la capacité de sorption des ions Eu(III) à deux concentrations différentes, 10^{-3} mol/l et $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. D'après cette figure, on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 120 minutes quelque soit la concentration en europium(III). La capacité de sorption est égale à 14,3 mg/g à une concentration en Eu(III) = $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l et passe à 28,4 mg/g (presque le double) lorsque la concentration en Eu(III) = $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'extraction passe par deux phases; une première phase rapide et une deuxième lente. Ceci résulte de la grande disponibilité des sites actifs libres de l'extractant au début du contact entre les deux phases et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

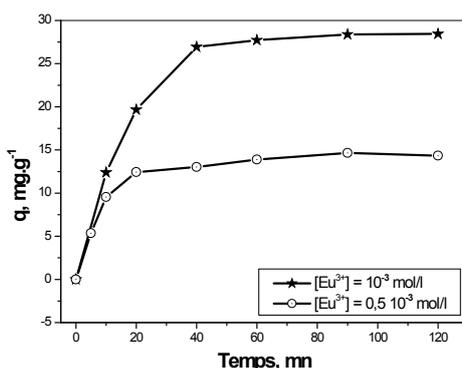


Figure 53: Effet du temps sur la capacité de rétention de l'Eu(III). $V = 4$ ml, $W = 0,030$ g, $\Phi = 250$ tpm, $pH_{initial} = 4,5$

3. Effet de la concentration initiale en Eu(III)

L'effet de la concentration initiale en Eu(III) a été étudié en variant les concentrations initiales d'Eu(III) de $9,30 \cdot 10^{-5}$ à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Tandis que tous les autres paramètres

opératoires sont maintenus constants. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 54 suivante :

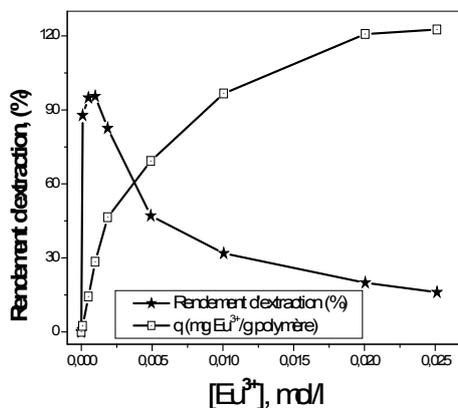


Figure 54: Evolution de la capacité de rétention et du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en Eu(III). $V = 4$ ml, $W = 0,030$ g, $\Phi = 250$ tpm, $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,5$

Le processus de rétention est très influencé par la concentration initiale en europium (III). L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la capacité de sorption. D'après la figure 54, nous remarquons que le taux de rétention est important même à faibles concentrations et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant une saturation. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre extractant. La capacité de sorption maximale $q_{\text{max}} = 122,6$ mg/g est atteinte à la concentration initiale en Eu(III) = 0,025 M.

4. Cinétique de sorption des ions Eu(III)

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de sorption des ions Eu(III) par La résine MR-AP, nous avons considéré deux modèles cinétiques, le pseudo-premier ordre (équation 1) et le pseudo-second ordre (équation 2) pour analyser nos résultats expérimentaux. La figure 55 montre que la cinétique de l'adsorption de l'Eu³⁺, sur le polymère phosphonique est adéquate avec l'expression de Lagergren (équation 1). Le coefficient de corrélation (R) de la droite obtenue pour le tracé de Lagergren est égal à 0,996 alors que la constante de vitesse $k_1 = 0,06637$ mn⁻¹.

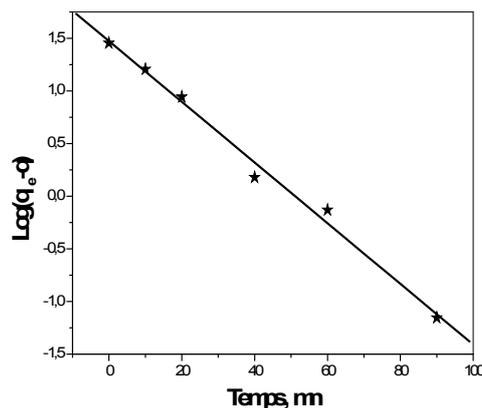


Figure 55: Le tracé de Lagergren pour l'adsorption de l'Eu(III) sur la résine RM-AP, $V = 4$ ml, $W = 0,03$ g, $\Phi = 250$ tpm, $pH_{\text{initial}} = 4,5$

5. Etude de la diffusion des ions Eu^{3+}

L'adsorption dans les résines échangeuses d'ions peut être considérée comme une réaction en phase liquide - solide qui inclut plusieurs étapes :

- i.- la diffusion des ions de la solution à la surface de la résine,
- ii.- la diffusion des ions à l'intérieur des pores de la résine,
- iii.- la réaction chimique entre les ions et les groupes fonctionnels de la résine.

Dans le but de déterminer l'étape déterminante dans le processus d'extraction de l'Europium(III) par la résine modifiée et en se basant sur les résultats obtenus dans l'étude cinétique, trois formules ont été utilisées (équations 4, 5 et 7).

L'application de l'équation 4, pour deux concentrations initiales et différentes d'Eu(III) dans la phase aqueuse, donne les résultats résumés dans la figure 56 et le tableau 18.

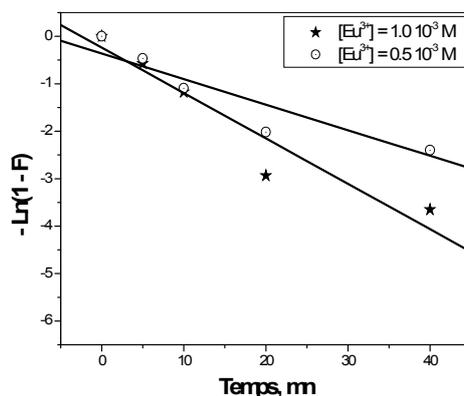
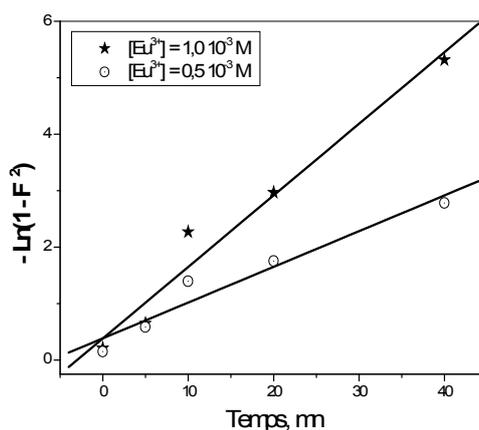


Figure 56: L'évolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps, $V = 4$ ml $W = 0,030$ g, $\Phi = 250$ tpm, $pH_{\text{initial}} = 4,5$

Tableau 18: Paramètres cinétique, équations et coefficients de régression de l'adsorption de l'euprimum(III) sur la résine RM-AP

Paramètre	[Eu ³⁺]	
	0,5 10 ⁻³ M	1,0 10 ⁻³ M
K (min ⁻¹)	0,05389	0,09566
équations de régressions	Y = - 0,05994 t	Y = - 0,09432 t
coefficients de régressions ®	0,93618	0,9547

La figure 57 montre le tracé linéaire du modèle de diffusion interne et le tableau 19 présente les paramètres cinétiques et les équations de régressions de l'adsorption des ions Eu(III) par la résine RM-AP.

**Figure 57:** L'évolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps, $V = 4$ ml, $W = 0,030$ g, $\Phi = 250$ tpm, $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,5$ **Tableau 19:** Paramètres cinétique, équations et coefficients de régression de l'adsorption de l'euprimum(III) sur la résine RM-AP

Paramètre	[E u ³⁺]	
	0,5 10 ⁻³ M	1,0 10 ⁻³ M
K (min ⁻¹)	0,06326	0,12673
$D_r \cdot 10^5$ (cm ² min ⁻¹)	1,6	3,2
équations de régressions	Y = 0,06326 t	Y = 0,12673 t
coefficients de régressions	0,97136	0,98273

Après avoir testé ces deux modèles de diffusion et d'après les coefficients de corrélations des deux droites des figures 56 et 57, on peut conclure que c'est la diffusion à travers les particules de la résine RM-AP qui contrôle le processus d'adsorption de l'Eu(III) dans nos conditions de travail.

Par contre, la modélisation selon le processus chimique montre que les résultats expérimentaux s'éloignent du tracé linéaire (figure 58), ce qui prouve que le régime chimique est rapide et que la cinétique de rétention dépend uniquement de la diffusion des ions Eu(III) de la solution aqueuse vers les sites actifs de l'extractant.

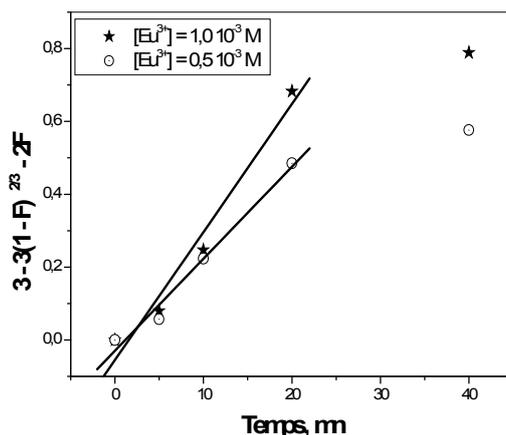


Figure 58: L'évolution de $3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F$ en fonction du temps, $v = 4$ ml, $W = 0.030$ g, vitesse d'agitation = 250 tpm, $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,5$

Tableau 20: Paramètres cinétique, équations et coefficients de régression de l'adsorption de l'euporium(III) sur le polymère phosphonique

Paramètre	[E u ³⁺]	
	0,5 10 ⁻³ M	1,0 10 ⁻³ M
K (min ⁻¹)	0,01397	0,02003
équations de régressions	Y = 0,02526 t	Y = 0,03514 t
coefficients de régressions (R)	0,99091	0,98496

6. Isotherme d'adsorption des ions Eu³⁺

La modélisation de l'adsorption des ions Eu³⁺ par le RM-AP est suivit par deux modèles: l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.

Dans le cas du modèle de Langmuir, les constantes d'adsorption sont déterminées graphiquement en traçant la variation du rapport C_e/q_e en fonction de C_e . La courbe obtenue (figure 59) est une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $\{1/(q_m K_L)\}$.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (8)$$

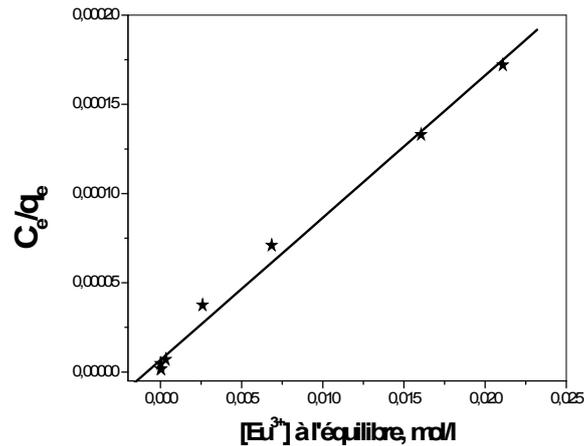


Figure 59: Le modèle de Langmuir appliqué à l'extraction des ions Eu^{3+} par la résine RM-AP. Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéaire de l'équation 8 est 0,996. La valeur de q_m et de K_L sont déterminées graphiquement et sont respectivement 125,3 mg/g et $1,98 \cdot 10^{-9}$ l/mol. On remarque que la capacité maximale de sorption trouvée en appliquant le modèle de Langmuir est presque égale à celle trouvée expérimentalement (122,6 mg/g). L'expression mathématique du modèle de Freundlich est linéarisé selon l'équation 9.

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (9)$$

K_F et n peuvent être déterminés graphiquement de la droite $\text{log } q_e$ en fonction de $\text{log } C_e$. L'application de l'équation linéarisée de Freundlich aux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la concentration à la rétention des ions Eu (III) sur la résine phosphonique donne la figure 60 suivante:

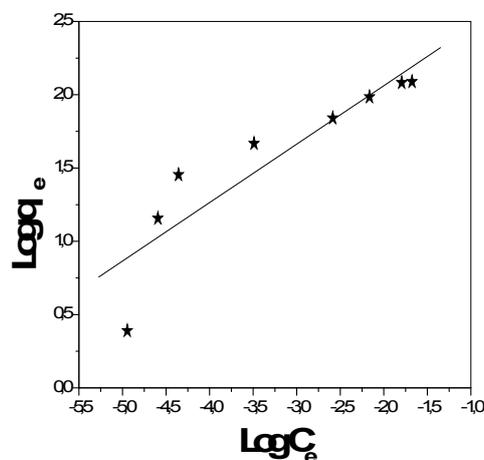


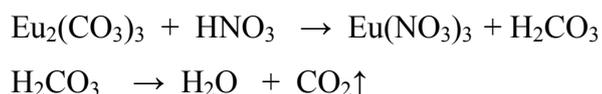
Figure 60: L'expression linéaire de l'isotherme de Freundlich

Le coefficient de corrélation ne dépasse pas 0.904. Les valeurs de n et K_f sont déterminées graphiquement de la figure 60 et sont respectivement 2,51 et 723,15 mg/g.

La comparaison entre les deux coefficients de corrélations montre que le modèle de Langmuir décrit mieux la sorption de l'Eu(III) sur la résine RM-AP. En plus, le modèle de Freundlich prédit une capacité de sorption très grande (723,15 mg/g) par rapport à ce que nous avons trouvé expérimentalement (122,6 mg/g).

7. Effet de la force ionique de la phase aqueuse

Le sel d'euprium qu'on a utilisé dans ce travail est le $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$. C'est un sel très stable, pur et insoluble dans l'eau. Pour pouvoir solubiliser les ions Eu(III) en phase aqueuse, une attaque par une quantité minimale d'acide nitrique concentré est réalisée. La réaction de transformation est donnée comme suit:



L'excès de l'acide nitrique est neutralisé par le NaOH pour produire en phase aqueuse, avec le nitrate d'euprium(III), le nitrate de sodium.

A fin de voir l'effet de la présence de ce sel sur l'extraction de l'Eu(III), nous avons fait une étude pour voir le comportement de notre extractant vis-à-vis de l'Eu(III) en présence de quantités déterminées de nitrate de sodium (NaNO_3).

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 61 suivante :

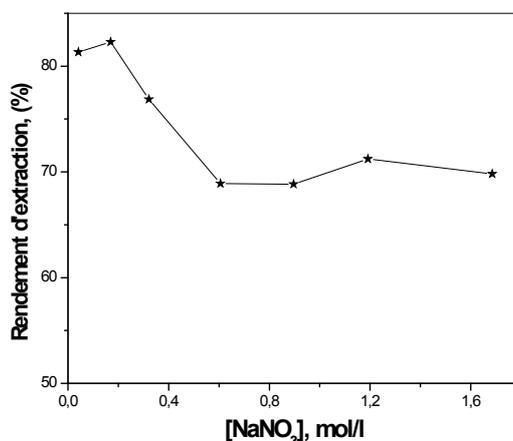


Figure 61: Variation du rendement d'extraction de l'Eu(III) en fonction de la concentration de NaNO_3 en phase aqueuse. $W = 0,030$ g, $V = 4$ ml, $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,5$, $[\text{Eu}^{+3}] = 10^{-3}$ M

La figure précédente, montre que le rendement d'extraction :

- augmente légèrement en présence de NaNO_3 dans le domaine des concentrations [0,0418 - 0,1697 M] de 81,33 à 82,28 %,
- décroît de 82,28 à 68,89 dans le domaine de concentration de NaNO_3 [0,1697 – 0,6056 M],
- puis se stabilise autour de 69 % dans l'intervalle de concentration de NaNO_3 [0,6056 - 1,6853 M].

L'augmentation du rendement d'extraction est attribuée à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse par la présence de NaNO_3 . En effet, l'ajout des ions nitrates (ion commun) favorise le déplacement de l'équilibre d'extraction vers la formation de plus en plus de complexes d'Eu(III) dans la phase solide pour neutraliser les charges superficielles (principe de Le Chatelier). A une concentration de $\text{NaNO}_3 > 0,1697$ M, et malgré la présence de plus d'ions NO_3^- , la concentration des cations Na^+ libre devienne plus importante et entrent en compétition avec les cations Eu^{3+} provoquant la diminution du rendement d'extraction de Eu^{3+} . A une concentration en NaNO_3 comprise entre 0,6056 et 1,6853 M, un équilibre, entre les deux phénomènes, s'établit et le rendement d'extraction reste constant.

8. Etude de l'élution de l'Eu(III) par différents sels et acides

a- Effet de la nature de l'éluant

La plupart des métaux dont la sorption dépendent du pH peuvent être élués à l'aide d'acides dilués (chlorhydrique, sulfurique, nitrique) ou de solutions salines diluées ou concentrées. Après avoir saturé la résine en Eu(III), une étude de la possibilité de régénérer la résine est effectuée. Pour l'élution de l'Eu(III), on a choisis de tester les acides HCl, H_2SO_4 et les sels $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaCl, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 à des concentrations égales à 0,1 M et suivant le même mode opératoire. 4 ml d'une solution d'éluant sont ajoutés à 0,03 g de résine saturée en Eu(III). Le mélange est agité pendant 2 heures. Après ce temps, on sépare les deux phases et on dose le métal présent dans la phase aqueuse.

Le rendement de l'élution est calculé en utilisant la relation 15 suivante :

$$\text{Rdt} = \frac{\text{Concentration de l'Eu(III) en phase aqueuse après élution}}{\text{Concentration de la solution d'euporium initialement traitée}} \times 100\% \quad (15)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 62 suivante :

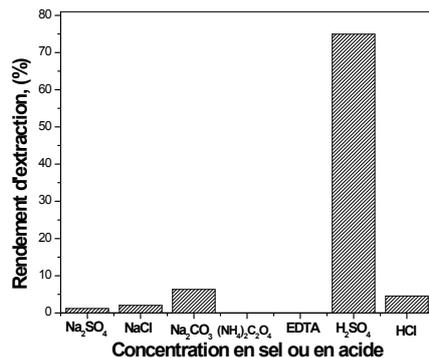


Figure 62: Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution

D'après le diagramme ci-dessus, on remarque que dans les mêmes conditions opératoires, c'est l'acide sulfurique qui est le meilleur éluant avec un pourcentage de récupération au tour de 75% en une seule étape. L'EDTA et l'oxalate d'ammonium n'ont aucun effet sur le complexe Eu(III) –RM-AP.

b- Effet de la concentration de l'éluant

Après avoir montré que l'élution est meilleur avec l'acide sulfurique, l'étude suivante s'intéresse à l'effet de la concentration de cet acide sur l'élution de l'euporium(III). Le mode opératoire est le suivant: Dans des erlenmeyers on introduit 0,03 g.de résine saturée en Eu(III) avec 4 ml d'acide H₂SO₄ de concentration déterminée, on soumit chaque mélange à une forte agitation pendant 120 minutes. A la fin, on dose l'Eu(III) élué dans la phase aqueuse.

Les résultats de cette étude sont résumés dans la figure 63 suivante :

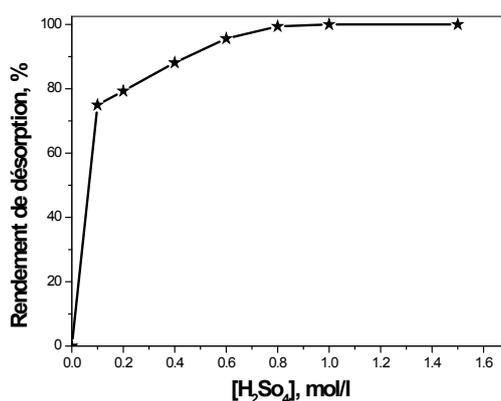


Figure 63: Effet de la concentration de l'éluant sur l'élution de l'euporium(III)
De cette figure, on remarque que dans nos conditions de travail une concentration en acide sulfurique égale à 1,0 M est suffisante pour récupérer la totalité de l'euporium(III) sorbé sur la résine RM-AP.

VI. Extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 260 en milieu acétate

Dans cette partie, la résine Lewatit TP260 est utilisée, dans une extraction phase solide, du cadmium(II) à partir d'une solution synthétique d'acétate de cadmium(II). A fin d'optimiser les conditions d'extraction, l'étude paramétrique suivante est menée.

1. Effet du pH initial

L'étude de l'effet de pH initial sur la rétention de Cd(II) a été réalisée en variant sa valeur entre 1,05 et 6,2. La figure 64 montre l'évolution du rendement d'extraction de Cd(II) en fonction du pH. Les résultats expérimentaux montrent que le rendement de rétention en Cd(II) diminue avec la diminution du pH. Ce constat est attribué à une compétition d'échange cationique entre les ions de Cd(II) avec les protons sur les atomes basiques d'oxygènes et d'azotes du Lewatit TP260, qui sont plus stables en milieu acides, donc peu accessibles aux ions métalliques. Le meilleur rendement de rétention de Cd (II) est obtenu à pH= 4,0. A des pH supérieurs à 4,0, on remarque une diminution de l'extraction de Cd(II) qui est due à la formation des hydroxydes de Cadmium(II) stables dans la phase aqueuse.

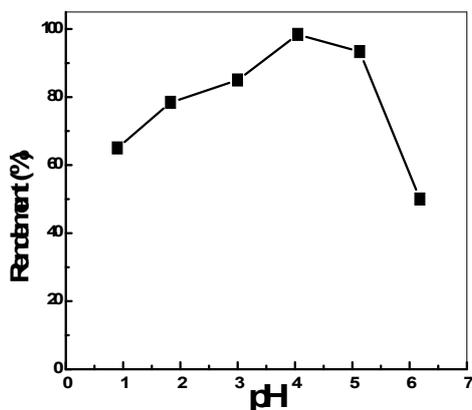


Figure 64: Effet du pH initial sur la rétention de Cd(II) par la Lewatit TP260.
[Cd(II)]₀ = 1,0 mM, V_{sol} = 5ml; W = 0,060g.

2. Effet du temps de contact

L'étude de l'effet du temps de contact est réalisé à des temps allant de 2 jusqu'à 180 minutes (mn) pour deux concentrations initiales en Cd(II). La figure 65 représente l'évolution du rendement d'extraction des ions Cd(II) en fonction du temps. Dans les deux isothermes d'adsorption, le rendement de rétention de Cd(II) par la Lewatit augmente rapidement avec le temps; après, l'équilibre est atteint lentement à environ 30 mn. Le temps de demi-réaction

($t_{1/2}$) est environ 4 mn. Pour une concentration initiale de Cd(II) inférieure à 1,0 mM, la rétention de Cd(II) est totale, dans les conditions opératoires mentionnées ci-dessous.

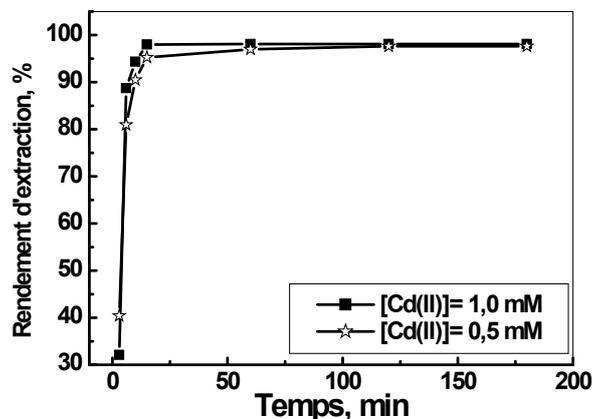


Figure 65: Effet du temps de contact sur la rétention de Cd(II) par Lewatit, en milieu acétate, $[Cd(II)]_0 = 1,0$ mM; $W = 0,060$ g ; $V_{sol} = 5$ ml; $pH = 4,05$.

3. Effet de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale sur la rétention des ions Cd(II) est effectuée par la variation de la concentration initiale en cadmium(II) sur une quantité constante de Lewatit (0,060g), la rétention des ions Cd(II) est estimée en (%) et en q_e (mg/g).

Les résultats obtenus sont montrés dans la figure 66. Les isothermes montrent que la rétention de Cd(II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cd(II) dans l'intervalle de 10^{-3} M à $8 \cdot 10^{-3}$ M. La capacité maximale de rétention de Cd(II) déterminée est $q_{max} = 71,47$ mg/g.

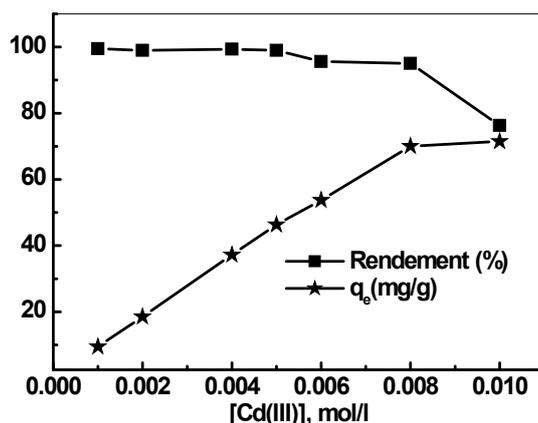


Figure 66: Effet de la concentration initiale sur l'extraction de Cd(II) par Lewatit. $pH = 4,0$; $W = 0,060$ g ; $V_{sol} = 5$ ml

4. Cinétique de sorption des ions Cd(II)

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de sorption des ions Cd(II) par la résine Lewatit TP260, nous avons considéré les modèles: pseudo-premier ordre (éq. 1), pseudo-second ordre (éq. 2) et la diffusion intra-particule (éq. 3). La figure 67 représente le tracé logarithmique du pseudo-premier ordre. On voit clairement que les données expérimentales s'éloignent des données théoriques, en plus le facteur de corrélation (R) est faible (tableau 21). Donc la cinétique ne répond pas au modèle du pseudo-premier ordre. Par contre pour les tracés linéaires du pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire (figures 68 et 69), on constate une meilleure concordance ($R = 0.999$ et q_e théoriques sont proches des valeurs expérimentales).

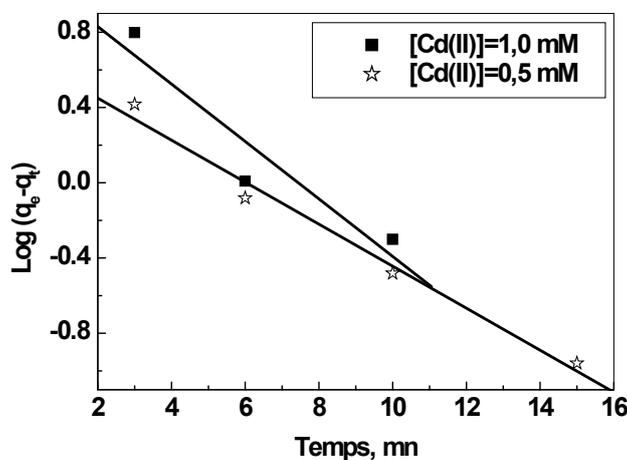


Figure 67: Application du modèle cinétique pseudo-premier-ordre à la sorption des ions Cd(II) par la Lewatit TP260

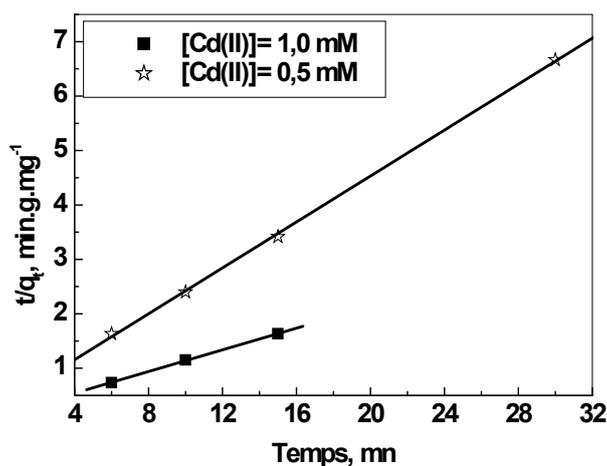


Figure 68 : Application du modèle cinétique pseudo-second-ordre à la sorption des ions Cd(II) par la Lewatit TP260

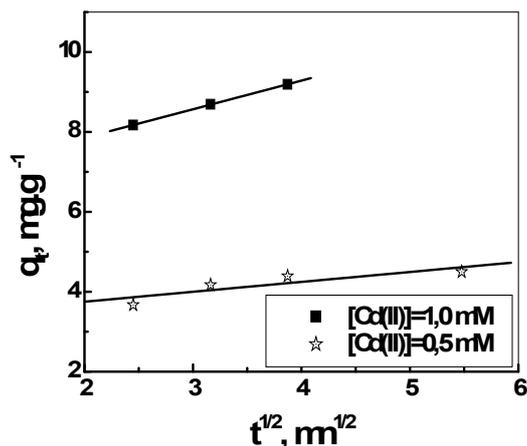


Figure 69: La diffusion intra-particule des ions Cd(II) dans la Lewatit TP260

Tableau 21: Constantes des modèles cinétiques de sorption des ions UO_2^{+2} par la résine LewatitTP260

$[UO_2^{2+}]$ initiale	Pseudo-premier-ordre	Pseudo-deuxième-ordre	Diffusion intra-particulaire
1,0 mmol.L ⁻¹ $q(\text{exp}) = 9,19$ mg.g ⁻¹	$Y = 1,13562 - 0,1527 t$ $R = 0,89$ $q_e(\text{calc}) = 13,66$ mg.g ⁻¹ $k_1 = 0,01527$	$Y = 0,14252 + 0,09966 t$ $R = 0,999$ $q_e(\text{calc}) = 10,03$ mg.g ⁻¹ $k_2 = 0,0697$	$Y = 6,41882 + 0,7163 t^{1/2}$ $R = 0,999$ $q_e(\text{calc}) = 9,18$ mg.g ⁻¹ $k_3 = 0,7163$
0,5 mmol.L ⁻¹ $q(\text{exp}) = 4,50$ mg.g ⁻¹	$Y = 0,67332 - 0,11168 t$ $R = 0,98$ $q_e(\text{calc}) = 4,71$ mg.g ⁻¹ $k_1 = 0,11168$	$Y = 0,31217 + 0,21095 t$ $R = 0,999$ $q_e(\text{calc}) = 4,7$ mg.g ⁻¹ $k_2 = 0,1425$	$Y = 3,25552 + 0,24784 t^{1/2}$ $R = 0,999$ $q_e(\text{calc}) = 4,61$ mg.g ⁻¹ $k_3 = 0,2478$

5. Etude de la diffusion des ions Cd(II)

Dans le but de caractériser le mode de diffusion mis en jeu lors de la rétention des ions Cd(II) sur la résine Lewatit TP260, nous avons testé les trois modèles diffusionnelles rapportés précédemment, la diffusion externe (éq. 4), la diffusion interne (éq. 5) et l'équation du régime chimique (éq. 7).

Les figures 70, 71 et 72 montrent respectivement, les tracés linéaires de la diffusion externe, la diffusion interne et le tracé du régime chimique. Le tracé linéaire de la diffusion externe et le tracé du régime chimique ne coïncident pas convenablement avec nos résultats expérimentaux. Les valeurs des facteurs de corrélations obtenus sont faibles (voir tableau 22), ceci est probablement dû à la forte agitation appliquée ($\Phi = 250$ tpm) lors des études expérimentales. Par contre, l'expression linéaire de la diffusion interne (éq. 5) est relativement adéquate à nos résultats expérimentaux, avec un meilleur coefficient de corrélations (tableau 21). Donc, on peut dire que la cinétique de rétention des ions Cd(II) par la Lewatit TP260, en milieu acétate est contrôlée par une diffusion interne.

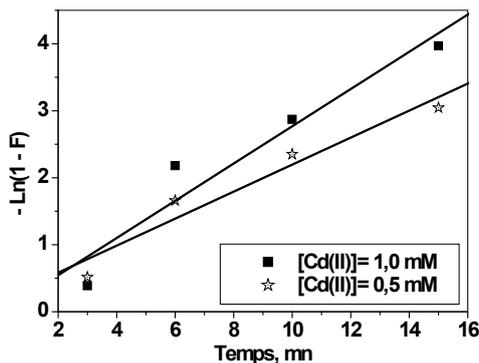


Figure 70: Le Tracé de la diffusion externe des ions Cd(II) lors de leurs sorption sur la Lewatit TP260

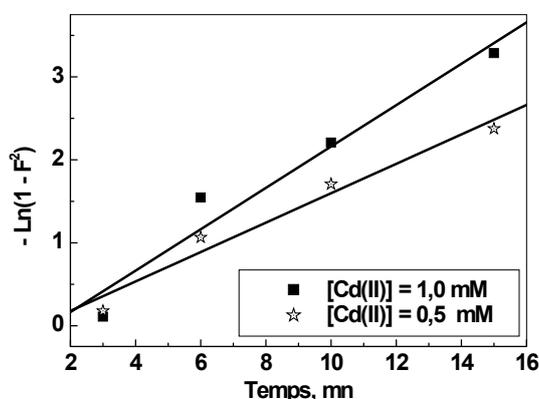


Figure 71: Le tracé de la diffusion interne des ions Cd(II) dans Lewatit TP260

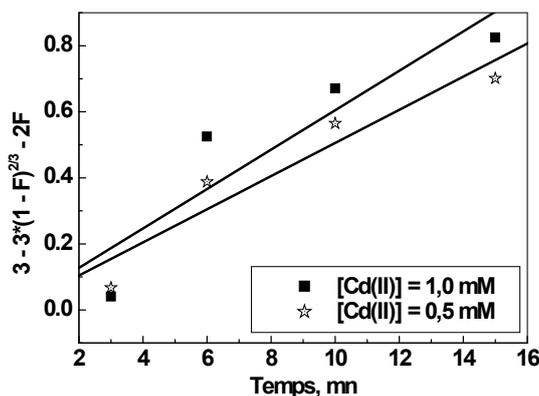


Figure 72: Le Tracé linéaire du régime chimique des ions Cd(II) dans Lewatit TP260

Tableau 22: Paramètres de diffusion de Cd(II) au contact de la résine Lewatit TP260

[Cd ²⁺].10 ⁻³ mol/l	-ln(1-F)=Kt		-ln(1-F ²)= Kt		3-3 ^{1/3} (1-F) ^{2/3} -2F= Kt	
	K (min ⁻¹)	R	K (min ⁻¹)	R	K (min ⁻¹)	R
0,5	0,202	0,97	0,177	0,98	0,0502	0,95
1.0	0,278	0,96	0,249	0,98	0,0596	0,91

6. Isotherme d'adsorption des ions Cd(II)

L'étude de l'isotherme d'adsorption des ions cadmium sur la résine Lewatit TP260, en milieu acétate, est examinée par deux modèles: l'isotherme de Langmuir (éq. 8) et l'isotherme de Freundlich (éq. 9). D'après la figure 73, il apparaît clairement que les données expérimentales coïncident avec les données théoriques du modèle de Langmuir. On remarque que la capacité de sorption maximale trouvée théoriquement $q_m = 71,74$ mg/g est presque égale à celle trouvée expérimentalement ($q_e = 72,65$ mg/g). En plus le coefficient de corrélation est très proche de l'unité (voir tableau 23). Donc, nos données expérimentales sont presque similaires avec le tracé linéaire de Langmuir.

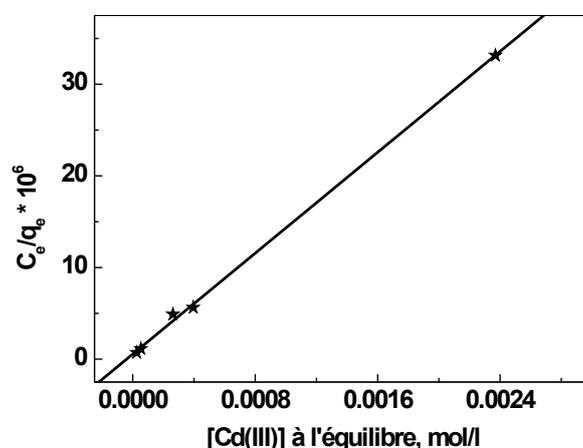


Figure 73: Le tracé de Langmuir pour l'adsorption des ions Cd^{+2} sur la résine LewatitTP260

Concernant, le modèle de Freundlich (éq. 9), on remarque que les données théoriques s'éloignent de ce qui attendues théoriquement.

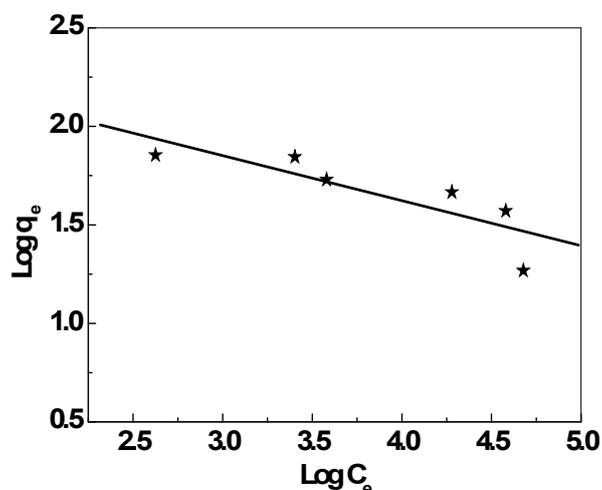


Figure 74: Isotherme de Freundlich de l'adsorption du cadmium sur la LewatitTP260

Tableau 23: Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich

Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich
$C_e/q_e = 0,55299 + 13764,87 C_e$	$\text{Log } q_e = 2,53761 + 0,22863 \text{ Log } C_e$
$R = 0,999$	$R = 0,70$
$q_m (\text{calc.}) = 72,65 \text{ mg.g}^{-1}$	$K_F = 344,834$
$K_L = 0,02489$	$n = 4,374$

7. Étude thermodynamique de la sorption des ions Cd(II)

L'influence de la température sur l'extraction de Cd(II), en milieu acétate par la Lewatit TP260 est étudiée sur une concentration initiale de $[\text{Cd(II)}] = 2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, dans un intervalle de température allant de 293 K° à 324 K° . La détermination des paramètres thermodynamiques (l'enthalpie libre (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS)) est réalisée par l'utilisation de la relation 13.

La figure 75 montre l'évolution logarithmique du coefficient de distribution ($\text{Log } K_d$) en fonction de la température. Le tableau 24 résume les données thermodynamique calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire. Les résultats montrent une valeur positive de l'enthalpie (voir tableau 24), qui indique un processus endothermique de la sorption des ions Cd(II) sur la Lewatit TP260. La valeur négative de l'enthalpie libre montre que le processus est spontané même à température ambiante.

Tableau 24: Paramètres thermodynamiques de sorption de Cd(II) par la Lewatit TP260

Température (K)	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol.K	ΔG (kJ/mol)			
			293	304	313	324
Valeurs	+10,277	+36,69	-1,290	-1,879	-2,517	-3,772

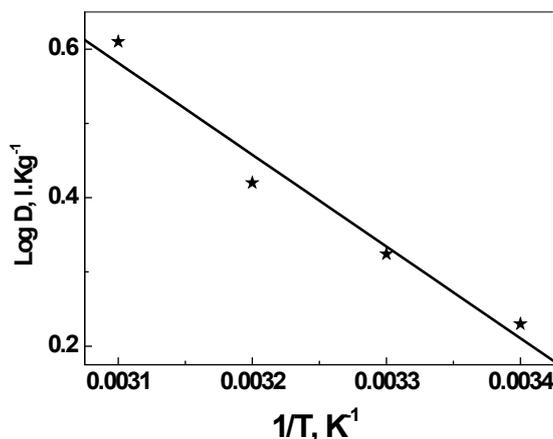


Figure 75: Courbe de l'équation 12 pour l'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP260, $[\text{Cd(II)}]_i = 2.10^{-3} \text{ mol/l}$, $w = 0,060 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\text{pH}_i = 4,1$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$

8. Régénération de la Lewatit TP260

La désorption de la résine Lewatit via les ions de cadmium(II), est étudiée en présence de différents agents éluant tels que: HCl, HNO₃, HClO₄, CH₃COOH et Na₂CO₃ à une concentration de 2,0 mol.L⁻¹. Un volume égal à 5,0 ml d'une solution contenant l'agent éluant est mis en contact avec 0,06 g de la Lewatit TP260 saturée en Cd(II). Le mélange est agité sur un banc vibrant pendant 2 heures, après le métal présent dans la phase aqueuse est déterminé par dosage. La figure 76 montre que le rendement d'élution est meilleur en présence de HCl comme agent éluant (87,6%), par contre l'élution est nulle lors de l'utilisation du Na₂CO₃.

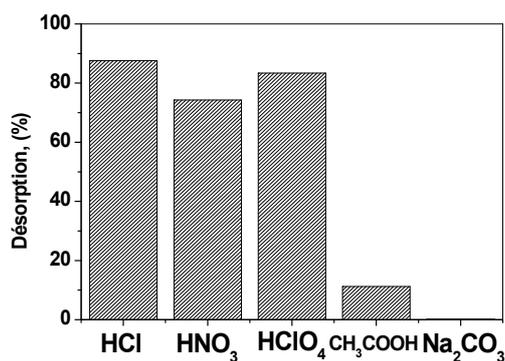


Figure 76: Éluion de la LewatitTP260 par les différents éluants.
(W = 0,06 g, V_{sol} = 5,0 ml, Ø = 250 tpm, [éluant] = 2,0 M).

V. Etude par un plan factoriel

1. Introduction

L'utilisation des plans d'expériences s'est considérablement développée dans le monde industriel et universitaire. De nombreux logiciels consacrés aux plans d'expériences sont apparus. Ils ont simplifié la construction des plans, effacé les difficultés de calcul et permis la réalisation rapide de graphiques mettant en valeur les principaux résultats de l'expérimentation [51,52]. Il était donc devenu nécessaire de faire une modélisation des résultats expérimentaux par le plan factoriel pour tenir compte de cette rapide évolution en matière de recherche expérimentale moderne. C'est l'objet de cette deuxième partie dans ce chapitre. Après, l'étude sera suivie par une représentation des plans pour les surfaces de réponses.

2. Préparation du plan d'expérience

a- Description de l'étude

Dans le cadre de la préconcentration des métaux en phase solide, l'obtention d'un rendement d'extraction optimal est un intérêt majeur pour le chercheur. Ce dernier est chargé d'étudier l'influence de plusieurs facteurs susceptibles d'améliorer le rendement d'extraction (Figure 77). Dans notre cas, les facteurs qui influent sur la variation du rendement sont :

- La vitesse d'agitation,
- La concentration en cation métallique,
- Le temps du contact,
- Le pH de la phase aqueuse,
- La nature de l'extractant
- Le réacteur,
- La température.

Par la suite seulement trois facteurs seront retenus pour faire une modélisation avec un plan factoriel d'ordre à deux niveaux :

- Vitesse d'agitation, V
- Concentration du sel, S
- Temps de contact, t

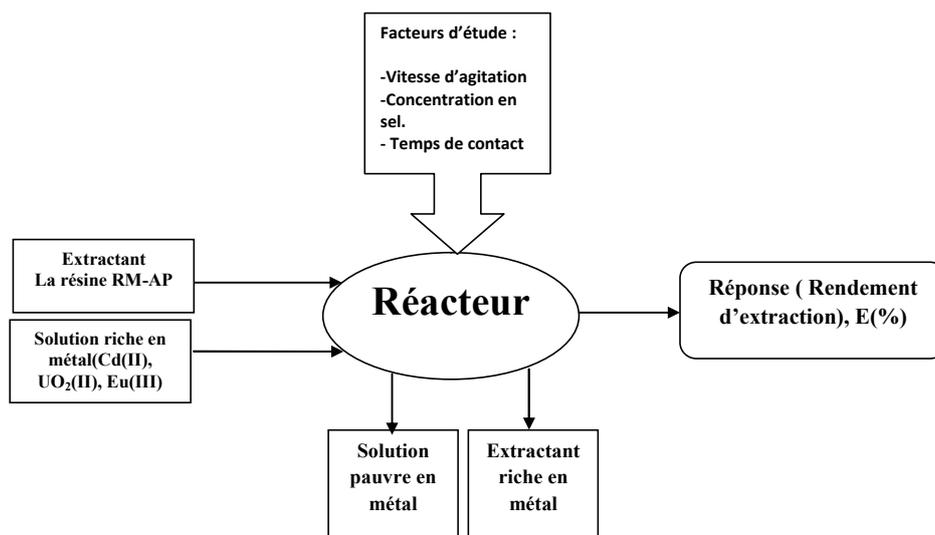


Figure 77 : Principe de l'extraction des métaux en phase solide

b- Domaine d'étude

La réponse du plan factoriel est le rendement d'extraction $E = f(V, S, t)$. Pour que cette réponse soit adimensionnelle les facteurs V , S et t sont remplacés par des variables mathématique, respectivement (X_1 , X_2 et X_3) tels que :

$$X_1 = \frac{V - (V_{\max} + V_{\min})/2}{(V_{\max} - V_{\min})/2}; X_2 = \frac{S - (S_{\max} + S_{\min})/2}{(S_{\max} - S_{\min})/2}; X_3 = \frac{t - (t_{\max} + t_{\min})/2}{(t_{\max} - t_{\min})/2}$$

Avec :

V_{\max} , V_{\min} sont les valeurs extrêmes de la vitesse d'agitation,

S_{\max} , S_{\min} sont les valeurs extrêmes de concentration de sel ajouté,

t_{\max} , t_{\min} sont les valeurs extrêmes du temps de contact.

Tableau 25 : Les niveaux hauts et bas de chaque facteur

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
Vitesse d'agitation (1)	50	250
Concentration en sel (2)	0,1	0,7
Temps de contact (3)	6	180

c- Réponses expérimentales

Dans cette étude on va suivre l'évolution des rendements d'extraction des ions Cd(II) par la résine RM-AP ($E_{\text{Cd(II)}}$), des ions UO_2^{2+} par la résine RM-AP, ($E_{\text{U(VI)}}$) et les ions Eu(III) par la résine RM-AP ($E_{\text{Eu(III)}}$). L'étude sur chaque métal nécessite huit (8) expériences. Les résultats des essais expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 26.

$$\left\{ \begin{array}{l} a_0 - a_1 - a_2 - a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} - a_{123} - E_0(\%) = 0 \\ a_0 - a_1 + a_2 - a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} + a_{123} - E_1(\%) = 0 \\ a_0 + a_1 - a_2 - a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} + a_{123} - E_2(\%) = 0 \\ a_0 + a_1 + a_2 - a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} - a_{123} - E_3(\%) = 0 \\ a_0 - a_1 - a_2 + a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} + a_{123} - E_{12}(\%) = 0 \\ a_0 - a_1 + a_2 + a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} - a_{123} - E_{13}(\%) = 0 \end{array} \right.$$

Tableau 26 : Les valeurs des réponses correspondantes au rendement d'extraction de chaque métal par la résine RM-AP

N°	V	S	T	X ₁	X ₂	X ₃	E _{Cd(II)}	E _{U(VI)}	E _{Eu(III)}
1	50	0,1	6	-1	-1	-1	12,8	15,5	18,6
2	50	0,7	6	-1	+1	-1	9,9	14,3	15,4
3	250	0,1	6	+1	-1	-1	23,2	28,2	33,9
4	250	0,7	6	+1	+1	-1	18,1	25,9	28,1
5	50	0,1	180	-1	-1	+1	51,4	54,2	45,2
6	50	0,7	180	-1	+1	+1	42,1	49,8	37,6
7	250	0,1	180	+1	-1	+1	93,5	98,5	82,2
8	250	0,7	180	+1	+1	+1	72,9	90,6	68,4

3. Modélisation des résultats par un plan factoriel d'ordre 3

Le modèle mathématique postulé (unités codées), suit l'ordre de l'équation générale de la forme :

$$E(\%) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (1)$$

Ce la revient à déterminer trois systèmes d'équations relative à l'extraction de chaque métal par la résine RM-AP : E(%)_{Cd}, E(%)_{UO2} et E(%)_{Eu}.

Système d'équation pour l'extraction des trois métaux par la résine RM-AP

Ce système d'équation nécessite un calcul matriciel de la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_{12} \\ a_{13} \\ a_{23} \\ a_{123} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0(\%) \\ E_1(\%) \\ E_2(\%) \\ E_3(\%) \\ E_{12}(\%) \\ E_{13}(\%) \\ E_{23}(\%) \\ E_{123}(\%) \end{pmatrix}$$

La résolution de ce système est effectuée par le logiciel MATLAB 7.8.0.347 (R2009A). Les coefficients des modèles sont exprimés au tableau (27).

Tableau.27 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées).

Coefficients	$E_{Cd}(\%)$	$E_{UO_2}(\%)$	$E_{Eu}(\%)$
a_0	+40.475	+47.125	+41.175
a_1	+11.4375	+13.675	+11.975
a_2	-4.7375	-1.975	-3.80
a_3	+24.4875	+26.15	+17.175
a_{12}	-1.6875	-0.575	-1.10
a_{13}	+6.7875	+7.60	+4.975
a_{23}	-2.7375	-1.10	-1.550
a_{123}	-1.1375	-0.30	-0.450

La résolution du système matricielle aboutit aux équations 2, 3 et 4 pour les rendements d'extraction des ions Cd (II), UO₂ (II), Eu (III), respectivement par la résine RM-AP :

$$E_{Cd(II)} = 40,475 + 11,4375X_1 - 4,7375X_2 + 24,4875X_3 - 1,6875X_1X_2 + 6,7875X_1X_3 - 2,7375X_2X_3 - 1,1375X_1X_2X_3 \quad (2)$$

$$E_{U(VI)} = 47,125 + 13,675X_1 - 1,975X_2 + 26,150X_3 - 0,575X_1X_2 + 7,60X_1X_3 - 1,10X_2X_3 - 0,30X_1X_2X_3 \quad (3)$$

$$E_{Eu(III)} = 41,175 + 11,975X_1 - 3,80X_2 + 17,175X_3 - 1,10X_1X_2 + 4,975X_1X_3 - 1,550X_2X_3 - 0,450X_1X_2X_3 \quad (4)$$

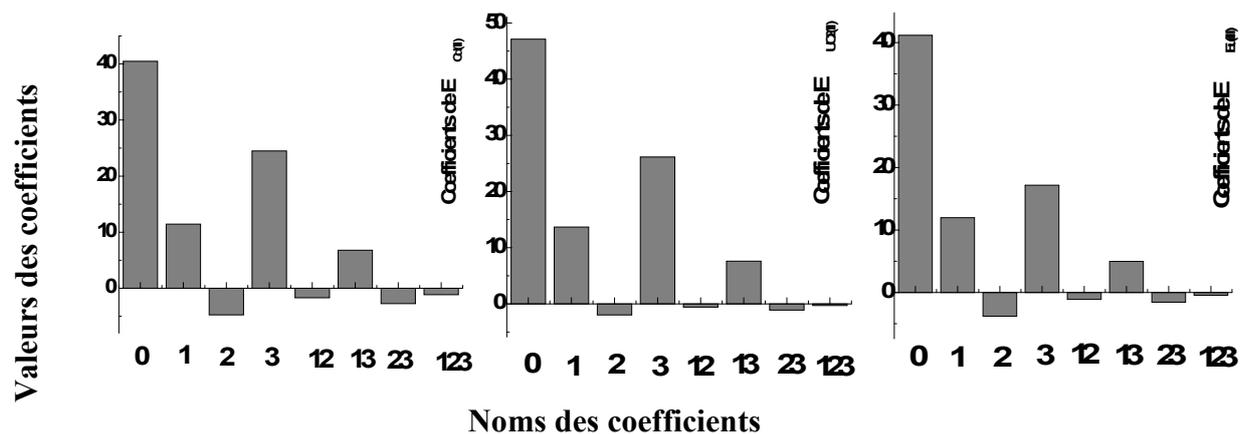


Figure 78 : Diagrammes à barres des coefficients des réponses correspondant aux rendements $E_{Cd(II)}$, $E_{U(VI)}$, et $E_{Eu(III)}$, respectivement

D'après la figure 78, on constate de très fortes courbures pour les coefficients a_3 et a_1 quelle que soit la réponse du métal étudiée, tandis que les interactions des coefficients a_{12} , a_{23} et a_{123} sont négligeables.

4. Estimation des erreurs expérimentales sur les réponses

L'analyse d'une réponse expérimentale montre que cette dernière subit des erreurs sur son estimation selon la méthode des 6M (Méthodes, Matières, Milieu, Main d'œuvre, Machines et Mesures) [53]. Cette méthode consiste à segmenter la recherche des facteurs ayant une possible influence sur les réponses.

Cette étude, est consacré au calcul des erreurs expérimentales sur le rendement d'extraction en tenant compte les erreurs observées sur les facteurs d'études :

- Vitesse d'agitation ($\Delta V \pm 10$ tpm)
- Concentration en sel ($\Delta S \pm 0,01$ M)
- Temps de contact ($\Delta t \pm 1$ min)

L'estimation des erreurs expérimentales sur le rendement d'extraction selon les trois facteurs X_1 , X_2 et X_3 sont exprimés par l'équation différentielle 4 :

$$\partial E(X_1, X_2, X_3) = \frac{\partial E(X_1, X_2, X_3)}{\partial X_1} \cdot dX_1 + \frac{\partial E(X_1, X_2, X_3)}{\partial X_2} \cdot dX_2 + \frac{\partial E(X_1, X_2, X_3)}{\partial X_3} \cdot dX_3 \quad (4)$$

L'application de l'équation 4 respectivement sur les équations 2, 3 et 4 conduits aux relations 5, 6 et 7 :

$$\begin{aligned} \partial E_{Cd(I)}(X_1, X_2, X_3) &= (+11,437 - 1,687X_2 + 6,787X_3 - 1,137X_2X_3) \cdot dX_1 \\ &+ (-4,737 - 1,687X_1 - 2,737X_3 - 1,137X_1X_3) \cdot dX_2 \\ &+ (+24,487 + 6,787X_1 - 2,737X_2 - 1,137X_1X_2) \cdot dX_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{Cd(I)} &= (+11,437 - 1,687X_2 + 6,787X_3 - 1,137X_2X_3) \cdot \Delta X_1 \\ &+ (-4,737 - 1,687X_1 - 2,737X_3 - 1,137X_1X_3) \cdot \Delta X_2 \quad (5) \\ &+ (+24,487 + 6,787X_1 - 2,737X_2 - 1,137X_1X_2) \cdot \Delta X_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial E_{U(VI)}(X_1, X_2, X_3) &= (+13,675 - 0,575X_2 + 7,60X_3 - 0,30X_2X_3) \cdot dX_1 \\ &+ (-1,975 - 0,575X_1 - 1,10X_3 - 0,30X_1X_3) \cdot dX_2 \\ &+ (+26,150 + 7,60X_1 - 1,10X_2 - 0,30X_1X_2) \cdot dX_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta E_{U(VI)} &= (+13,675 - 0,575X_2 + 7,60X_3 - 0,30X_2X_3) \cdot \Delta X_1 \\ &+ (-1,975 - 0,575X_1 - 1,10X_3 - 0,30X_1X_3) \cdot \Delta X_2 \\ &+ (+26,150 + 7,60X_1 - 1,10X_2 - 0,30X_1X_2) \cdot \Delta X_3\end{aligned}\quad (6)$$

$$\begin{aligned}\partial E_{Eu(III)}(X_1, X_2, X_3) &= (11,975 - 1,10X_2 + 4,975X_3 - 0,450X_2X_3) \cdot dX_1 \\ &+ (-3,80 - 1,10X_1 - 1,550X_3 - 0,450X_1X_3) \cdot dX_2 \\ &+ (+17,175 + 4,975X_1 - 1,550X_2 - 0,450X_1X_2) \cdot dX_3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta E_{Eu(III)} &= (11,975 - 1,10X_2 + 4,975X_3 - 0,450X_2X_3) \cdot \Delta X_1 \\ &+ (-3,80 - 1,10X_1 - 1,550X_3 - 0,450X_1X_3) \cdot \Delta X_2 \\ &+ (+17,175 + 4,975X_1 - 1,550X_2 - 0,450X_1X_2) \cdot \Delta X_3\end{aligned}\quad (7)$$

Il faut noter que ΔE c'est la somme algébrique des erreurs élémentaires (grandeur physique).

Sachant que :

$$X_1 = \frac{V - 150}{100} \text{ et } dX_1 = \frac{1}{100} \cdot dV$$

$$X_2 = \frac{S - 0,4}{0,3} \text{ et } dX_2 = \frac{10}{3} \cdot dS$$

$$X_3 = \frac{t - 93}{87} \text{ et } dX_3 = \frac{1}{87} \cdot dt$$

Le calcul numérique aboutit aux erreurs élémentaires suivantes :

- $\Delta X_1 = 0,1$,
- $\Delta X_2 = 0,033$,
- $\Delta X_3 = 0,0115$,

On remplaçant ces valeurs dans les équations 5, 6 et 7, on obtient les erreurs expérimentales sur le rendement d'extractions des métaux aux sommets des cubes (voir tableau 28).

Tableau 28 : L'estimation de l'erreur expérimentale sur le rendement d'extraction

N°	V	S	T	X ₁	X ₂	X ₃	E _{Cd(II)}	ΔE _{Cd(II)}	E _{U(VI)}	ΔE _{U(VI)}	E _{Eu(III)}	ΔE _{Eu}
1	50	0,1	6	-1	-1	-1	12,8	0,79	15,5	0,88	18,6	0,97
2	50	0,7	6	-1	+1	-1	9,9	0,64	14,3	0,84	15,4	0,81
3	250	0,1	6	+1	-1	-1	23,2	1,01	28,2	1,04	33,9	1,14
4	250	0,7	6	+1	+1	-1	18,1	0,81	25,9	0,99	28,1	0,96
5	50	0,1	180	-1	-1	+1	51,4	2,48	54,2	2,51	45,2	2,13
6	50	0,7	180	-1	+1	+1	42,1	1,88	49,8	2,35	37,6	1,79
7	250	0,1	180	+1	-1	+1	93,5	2,85	98,5	2,71	82,2	2,35
8	250	0,7	180	+1	+1	+1	72,9	2,19	90,6	2,54	68,4	1,99

D'après le tableau 28, on remarque que les erreurs expérimentales sont négligeables par rapport aux valeurs réelles. Par la suite, leurs influence sur la prévision du rendement par le plan factoriel sera négligé.

5. Test de Student

Afin d'estimer l'influence des facteurs sur les modèles mathématiques des rendements postulés précédemment (éq.2, éq.3 et éq.4), nous avons répété quatre fois l'expérience au centre de cube pour chaque métal. (voir tableau 29), où les 8 expériences représentent les sommets de cube. La figure 78 montre le domaine d'étude de la réponse pour chaque métal par la résine RM-AP. Le test de Student nous permet de déterminer uniquement les coefficients significatifs des équations 2, 3 et 4.

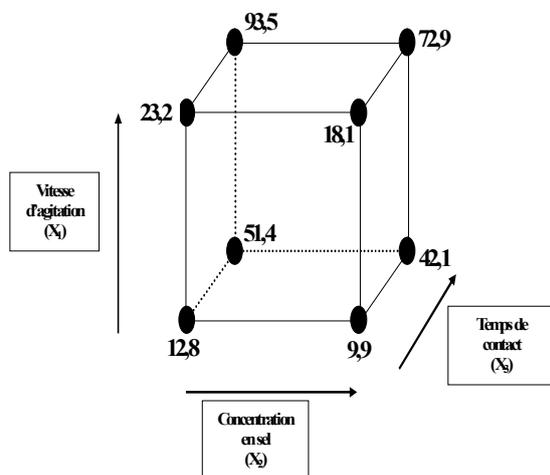


Figure 79-a : Valeurs du rendement d'Extraction des ions Cd(II), aux sommets du domaine d'étude

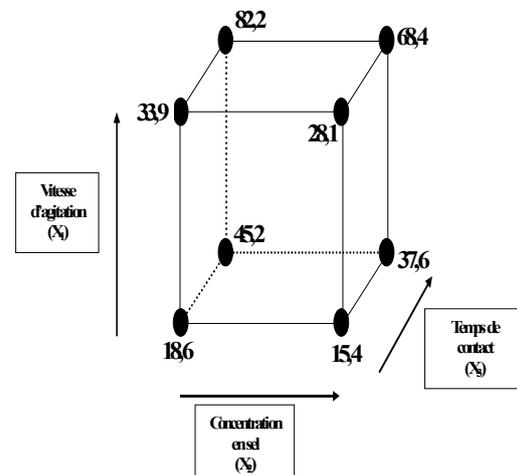
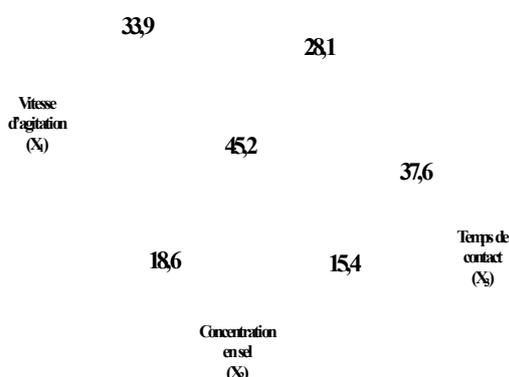


Figure 79-b : Valeurs du rendement d'Extraction des ions U(VI), aux sommets du domaine d'étude



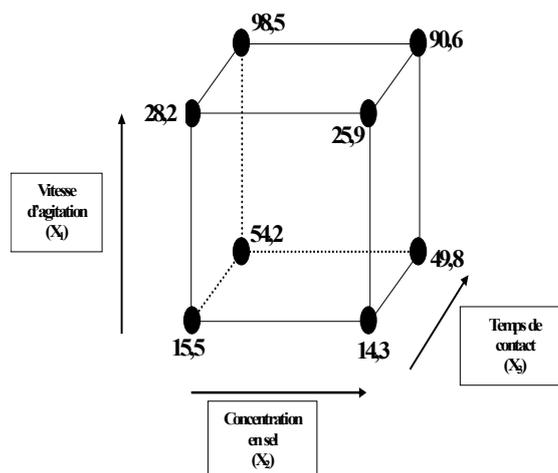


Figure 79-c : Valeurs du rendement d'Extraction des ions Eu(III), aux sommets du domaine d'étude

Tableau 29: Réponses répétées quatre fois dans les mêmes conditions opératoires pour chaque métal

N°	V, tpm	S, M	t, mn	Rendement (%)		
				Cd(II)	UO ₂ ²⁺	Eu(III)
1	100	0,3	87	83,24	71,33	74.46
2	100	0,3	87	81,04	72,11	72.82
3	100	0,3	87	79,45	73,04	73.08
4	100	0,3	87	82,66	71,88	72.11

a- Calcul du coefficient de Student pour l'extraction des ions Cd(II)

La variance σ pour les quatre expériences est $\sigma = 2,916$

$$A = 3,18 \frac{\sigma}{\sqrt{n - 1}} = 5,353$$

Avec n : nombre de manipulation,

A : coefficient de Student.

Théoriquement on doit négliger tous les coefficients qui sont inférieurs à la valeur absolue de A [54,55]. Le tableau 30, montre qu'on peut négliger les quatre interactions X_2 , X_1X_2 , X_2X_3 et $X_1X_2X_3$ (interaction de S, interaction entre V et S, interaction S et t et l'interaction V, S, t)

b- Calcul du coefficient de Student pour l'extraction des ions UO₂²⁺

La variance σ pour les quatre expériences est $\sigma = 0,5082$

$$A = 3,18 \frac{\sigma}{\sqrt{n - 1}} = 0,933$$

De la même manière que précédemment, on peut négliger deux coefficients dans l'équation 3, respectivement l'interaction X_1X_2 (l'interaction entre la vitesse d'agitation V et la concentration en sel S) et l'interaction $X_1X_2X_3$ (l'interaction entre les 3 facteurs V,S et t).

c- Calcul du coefficient de Student pour l'extraction des ions Eu(III)

La variance σ pour les quatre expériences est $\sigma = 0,9691$

$$A = 3,18 \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}} = 1.779$$

Donc ici aussi, on peut négliger les interactions des facteurs X_1X_2 , X_2X_3 et $X_1X_2X_3$ (interaction entre V et S, interaction S et t et l'interaction V,S et t)

Tableau 30 : Coefficients négligeables d'après le test de Student.

Variables réduites et leurs interactions	Coefficients des équations 2, 3 et 4 avant le test Student		
	éq 2	éq 3	éq 4
X_0	+40,475	+47,125	41,175
X_1	+11,44	+13,675	11,975
X_2	<u>-4,737</u>	-1,975	-3,80
X_3	+24,487	26,15	17,175
X_1X_2	<u>-1,687</u>	<u>-0,575</u>	<u>-1,10</u>
X_1X_3	+6,787	+7,60	4,975
X_2X_3	<u>-2,737</u>	-1,10	<u>-1,55</u>
$X_1X_2X_3$	<u>-1,137</u>	<u>-0,30</u>	<u>-0,45</u>

Les équations 2, 3 et 4 deviennent respectivement 8, 9 et 10 :

$$E_{Cd(II)} = 40,475 + 11,437 X_1 + 24,487 X_3 + 6,787 X_1 X_3 \quad (8)$$

$$E_{U(V)} = 47,125 + 13,675 X_1 - 1,975 X_2 + 26,15 X_3 + 7,60 X_1 X_3 - 1,10 X_2 X_3 \quad (9)$$

$$E_{Eu(III)} = 41,175 + 11,975 X_1 - 3,80 X_2 + 17,175 X_3 + 4,975 X_1 X_3 \quad (10)$$

Le tableau 30, nous permet de faire un classement relatif de l'influence de chaque facteur sur le rendement d'extraction :

On trouve toujours que l'apport du facteur t est supérieure à l'apport du facteur V qui a un apport plus important que l'apport de S quelque soit le métal étudié.

Dans le cas des interactions entre les facteurs d'ordre 2 et d'ordre 3, on trouve que l'interaction entre V et t est prédominante quelque soit le métal étudié.

6. Réponses de surface

Afin d'étudier les différentes interactions entre les facteurs (V, S, t). Nous nous sommes intéressés à la représentation en trois dimensions du rendement en fonction de (V, S), (V, t) et (S, t) afin de mieux observer les interactions simultanée des facteurs sur la réponse. Dans chaque étape, Un facteurs est fixé et l'équation qui définit l'interaction entre les autres facteurs est déduite. Les équations qui définissent les interactions entre les facteurs deux à deux sont mentionnées, respectivement dans les tableaux 31, 32 et 33 :

a- Extraction des ions Cd(II)

$$E_{Cd} = 24,932 + 0,048.V - 3,678.S + 0,172.t - 0,016.V.S + 0.00091.V.t - 0,038.S.t - 0,000418.V.S.t \quad (11)$$

Tableau 31 : Equations définissant l'extraction des ions Cd(II) en fonction de(S,t), (V,t) et (V,S)

	Valeurs Maximales (V=250, S=0.7, t=180)	Valeurs Moyennes (V=150, S=0.4, t=93)	Valeurs Minimales (V=50, S=0.1, t=6)
V constant	E=36.932-7.678 S +0.399 t - 0.1425 S t	E=32.132-6.078 S +0.308 t - 0.1007 S t	E=27.332-4.478 S +0.2175 t - 0.0589 S t
S constant	E=22.357+0.041 V +0.1454 t +0.0006174 V t	E=23.4608+0.044 V +0.1568 t +0.0007428 V t	E=24.5642+0.047 V +0.1682 t +0.0008682 V t
t constant	E=55.892+0.2118 V - 10.518 S -0.09124 V S	E=40.928+0.1326 V - 7.212 S -0.05487 V S	E=25.964+0.05346 V - 3.906 S -0.01851 V S

b- Extraction des ions UO_2^{2+}

$$E_{UO_2} = 11,4018 + 0,0588.V - 1,391.S + 0,172.t - 0,0084.V.S + 0.00088.V.t - 0,0235.S.t - 0,0001089.V.S.t \quad (12)$$

Tableau 32 : Equations définissant l'extraction des ions $UO_2(II)$ en fonction de(S,t), (V,t) et (V,S)

	Valeurs Maximales (V=250, S=0.7, t=180)	Valeurs Moyennes (V=150, S=0.4, t=93)	Valeurs Minimales (V=50, S=0.1, t=6)
V constant	E=26.101-3.491 S +0.392 t - 0.0507 S t	E=20.22-2.651 S +0.304 t - 0.0398 S t	E=14.3418-1.811 S +0.216 t - 0.0289 S t
S constant	E=10.4281+0.0529 V +0.155 t +0.000804 V t	E=10.845+0.055 V +0.163 t +0.000836 V t	E=11.263+0.0579 V +0.170 t +0.000869 V t
t constant	E=42.3618+0.2172 V - 5.621 S -0.0280 V S	E=27.398+0.141 V -3.576 S -0.0185 V S	E=12.434+0.0641 V -1.532 S -0.00023 V S

c- Extraction des ions Eu(III)

$$E_{Eu} = 14,446 + 0,0749.V - 4,046.S + 0,12.t - 0,0206.V.S + 0,00061.V.t - 0,032.S.t - 0,000165.V.S.t \quad (13)$$

Tableau 33 : Equations définissant l'extraction des ions Eu(III) en fonction de(S,t), (V,t) et (V,S)

	Valeurs Maximales (V=250, S=0.7, t=180)	Valeurs Moyennes (V=150, S=0.4, t=93)	Valeurs Minimales (V=50, S=0.1, t=6)
V constant	E=33.178-9.196 S +0.2725 t - 0.073 S t	E=25.685-7.136 S +0.2115 t - 0.057 S t	E=18.192-5.076 S +0.1505 t - 0.04 S t
S constant	E=11.614+0.0605 V +0.0976 t +0.000494 V t	E=12.828+0.066 V +0.107 t +0.000544 V t	E=14.04+0.0729 V +0.1168 t +0.000593 V t
t constant	E=36.046+0.1847 V - 9.806 S -0.0503 V S	E=25.606+0.132 V - 7.022 S -0.0359 V S	E=15.166+0.0786 V - 4.238 S -0.0216 V S

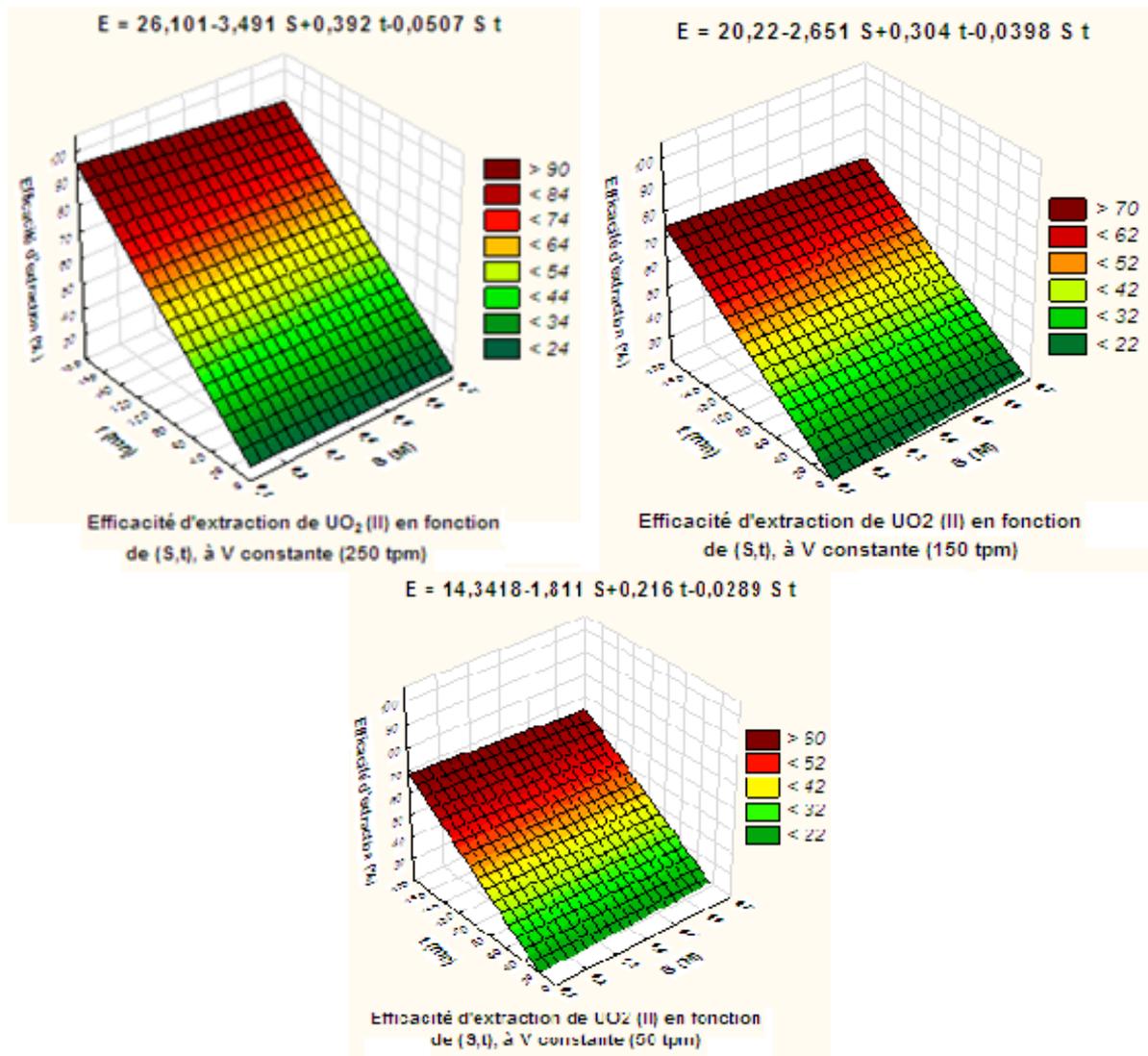


Figure.80 : Surfaces de réponses pour l'extraction de Cd(II), avec la résine RM-AP à trois V constantes et différentes

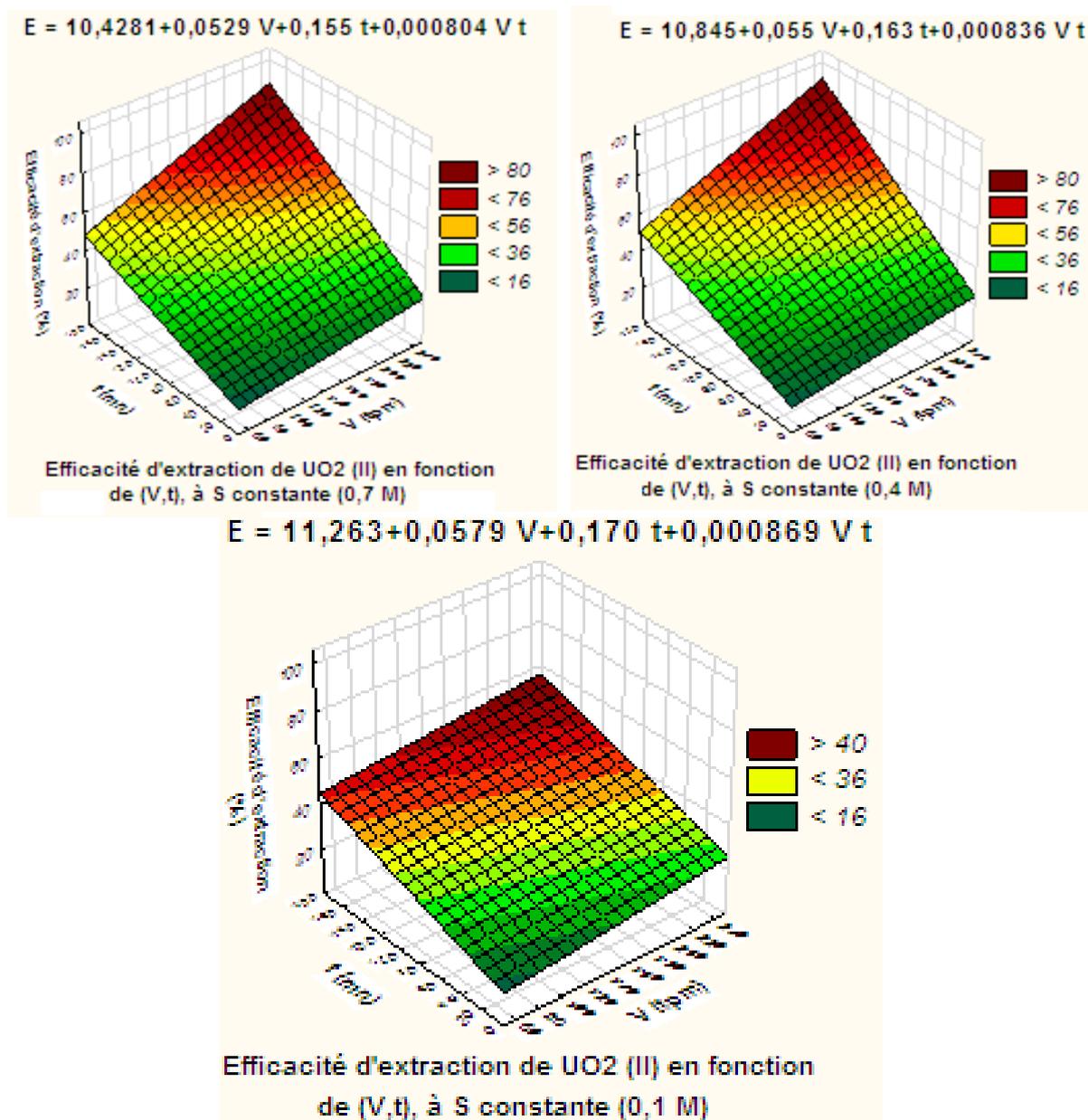


Figure.81 : Surfaces de réponses pour l'extraction de Cd(II), avec la résine RM-AP à trois S constantes et différentes

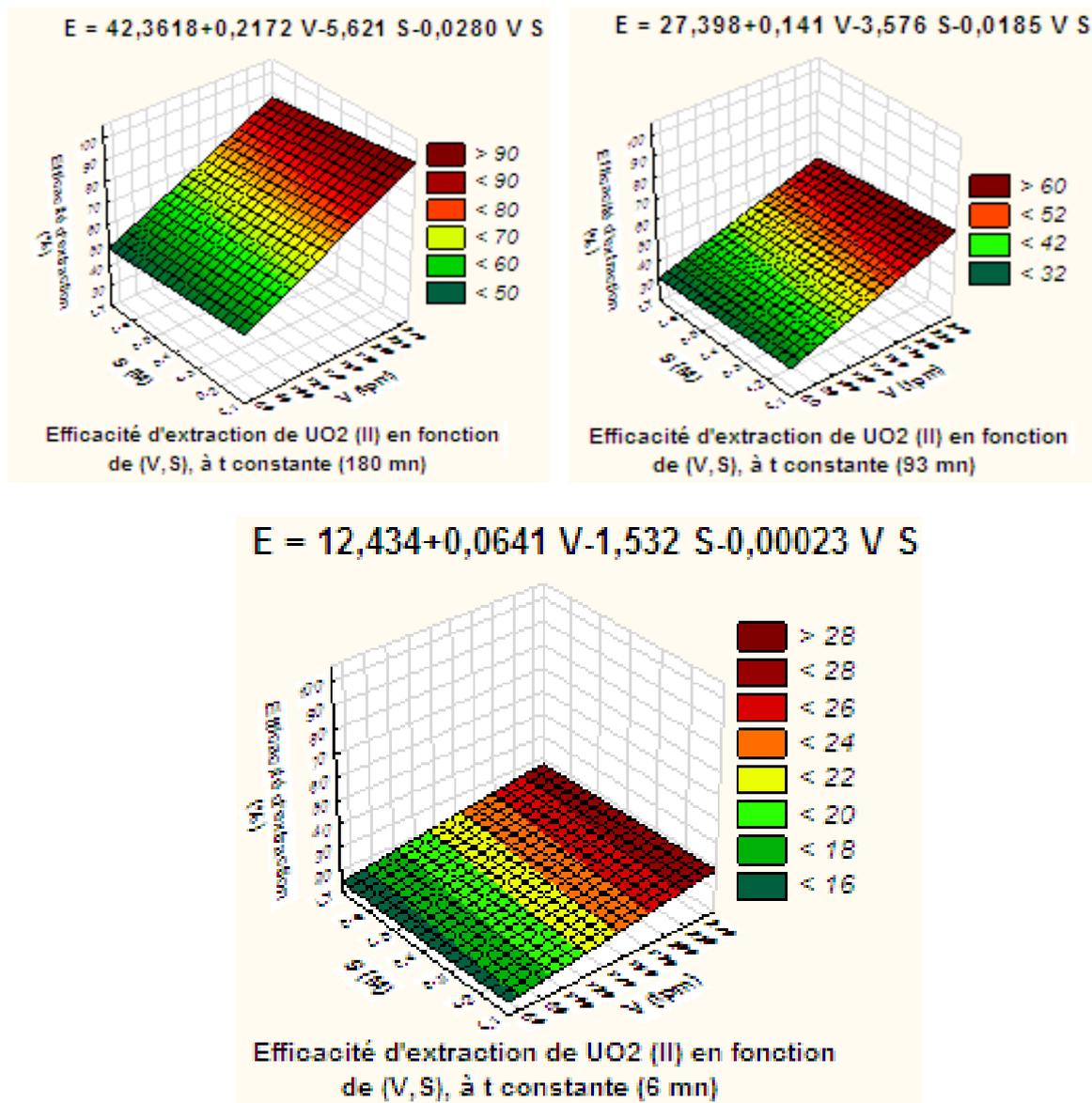


Figure 82 : Surfaces de réponses pour l'extraction de Cd(II) par la RM-AP à trois t constantes et différentes

➤ D'après la figure 80, on constate que la réponse ($E_{Cd(II)}, \%$) augmente sur l'axe du temps de contact, et diminue légèrement sur l'axe du concentration en sel. En outre, l'augmentation de la réponse est plus importante à grande vitesse d'agitation ($V = 250$ tpm) par rapport à celle réalisée à faible vitesse d'agitation ($V = 150$ et 50 tpm).

➤ La figure 81 montre que la réponse augmente simultanément sur les deux axes V et t, mais le temps de contact est beaucoup plus influant sur la réponse par rapport à la vitesse d'agitation.

➤ La figure 82 montre, également, que la réponse augmente en fonction de la vitesse d'agitation, mais diminue légèrement en fonction de la concentration en sel. L'influence de la vitesse d'agitation est plus importante que celle de la concentration en sel.

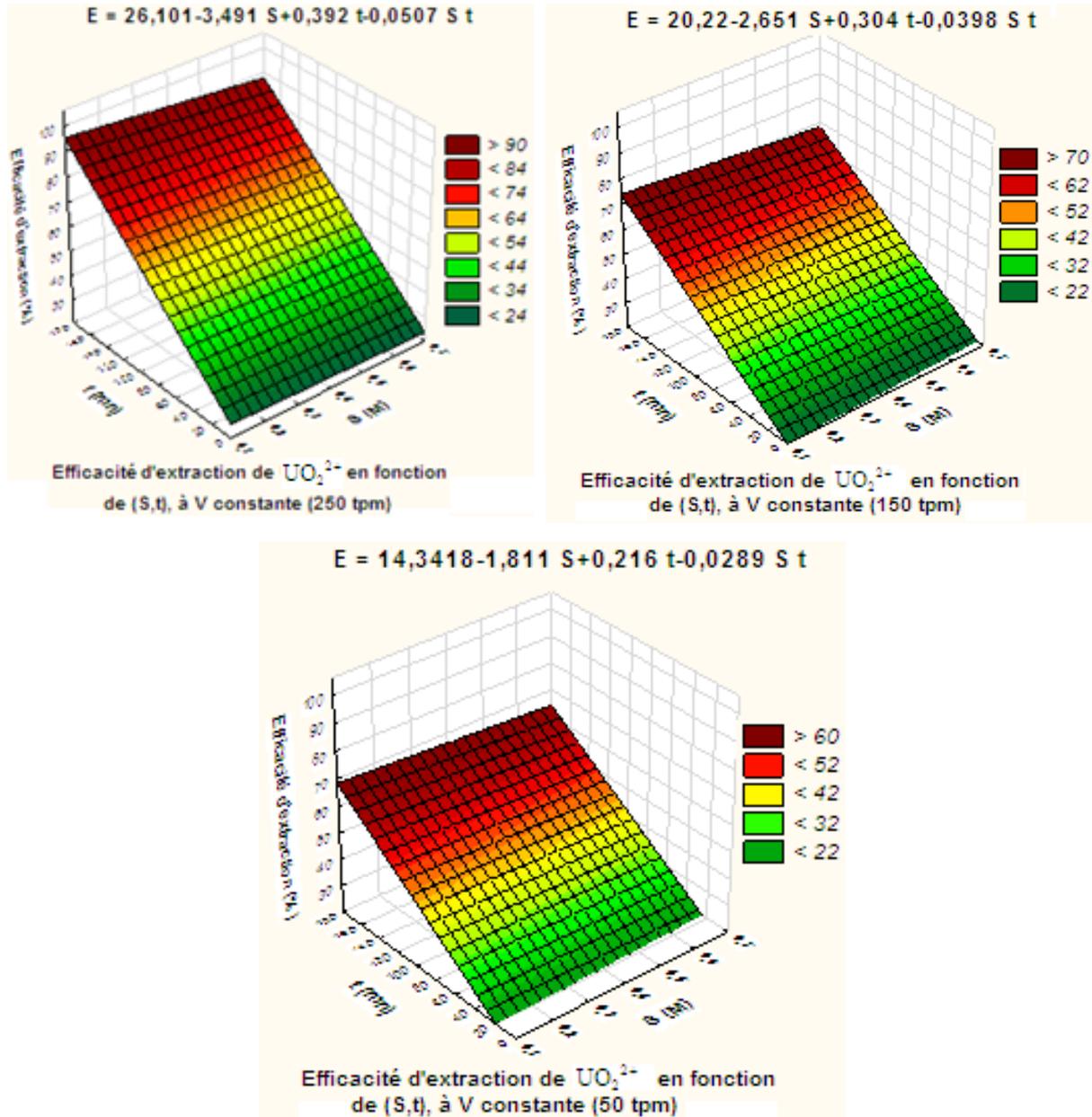


Figure 83 : Surfaces de réponses pour l'extraction des ions UO_2^{2+} par la RM-AP à trois V constantes

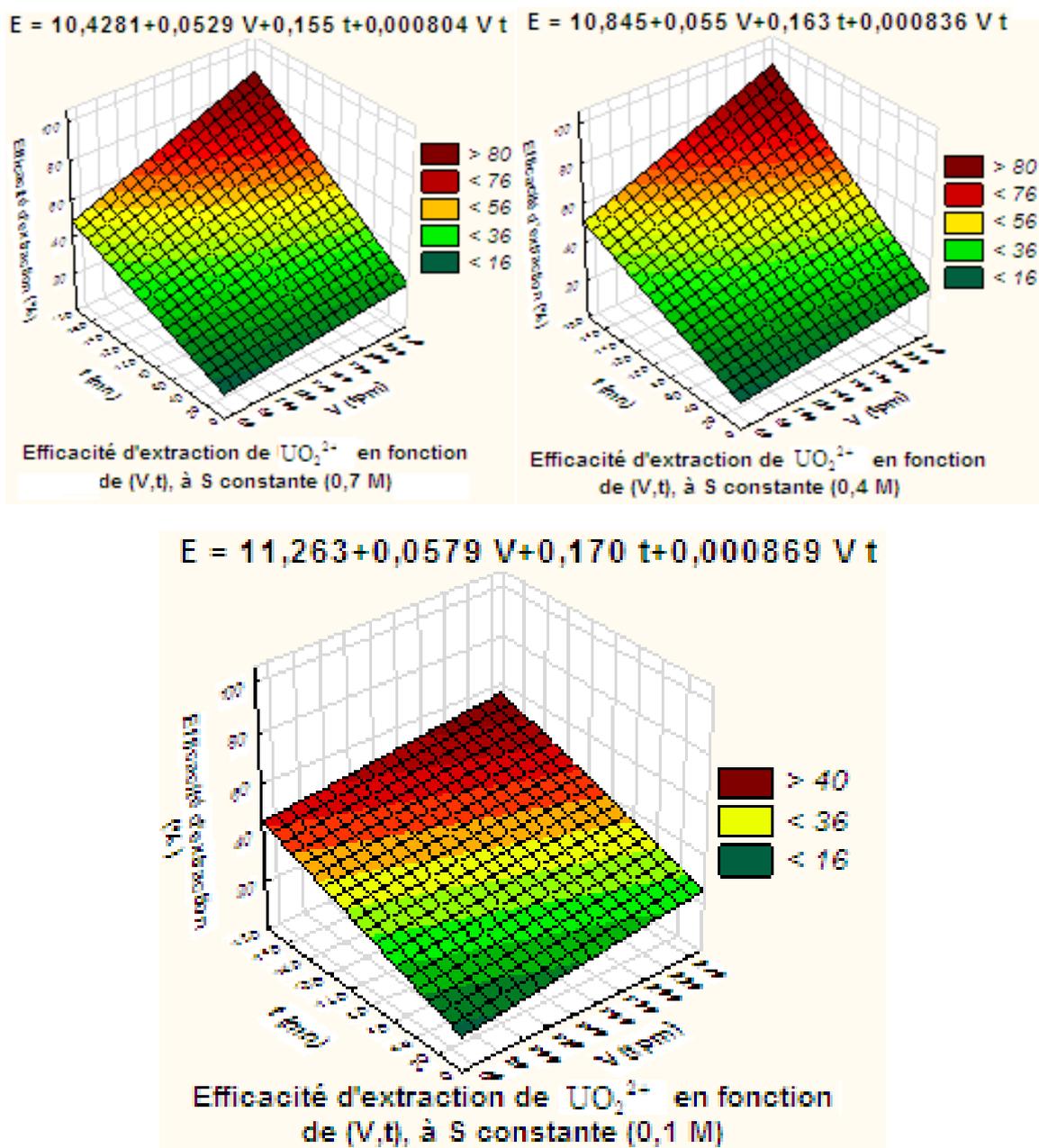


Figure.84 : Surfaces de réponses pour l'extraction des ions UO_2 (II) par la RM-AP à trois S constantes

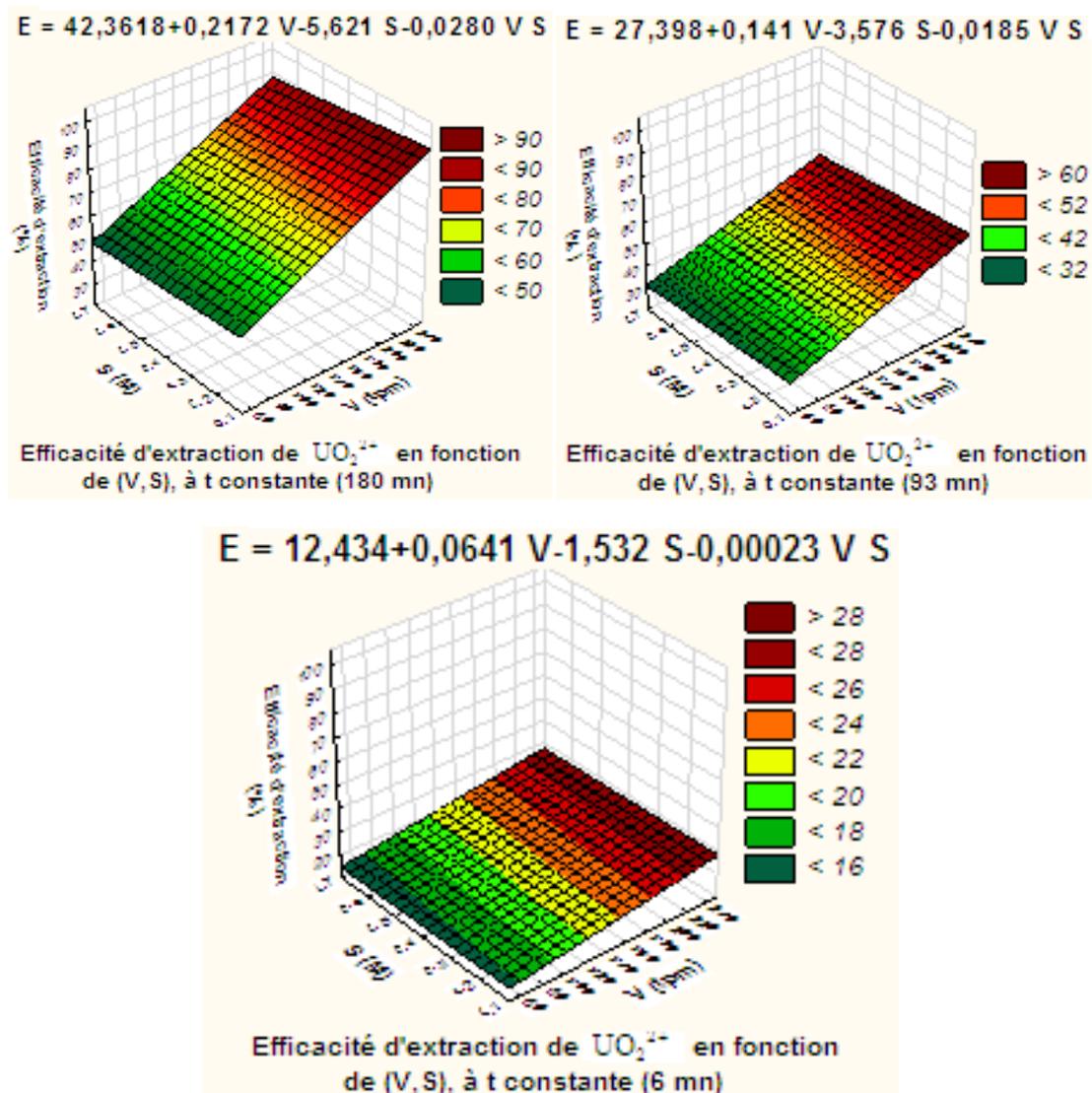


Figure 85 : Surfaces de réponses pour l'extraction des ions UO_2 (II), avec la résine RM-AP à trois t constants

➤ La figure 83 représente la variation de la réponse ($E_{\text{U(VI)}}, \%$), en fonction de (t, S). Presque la même allure est signalée comme dans le cas d'extraction de Cd(II) , la réponse augmente proportionnellement avec le temps de contact et diminue légèrement en fonction de la concentration en sel.

➤ On constate d'après la figure 84 que la réponse augmente simultanément en fonction de (V, t), mais toujours l'influence du temps de contact est plus remarquable par rapport à la vitesse d'agitation.

➤ La figure 85 montre également que la réponse augmente sur l'axe de V (tpm) et diminue sur l'axe de S. Toujours l'influence de V est plus remarquable par rapport à l'influence de S.

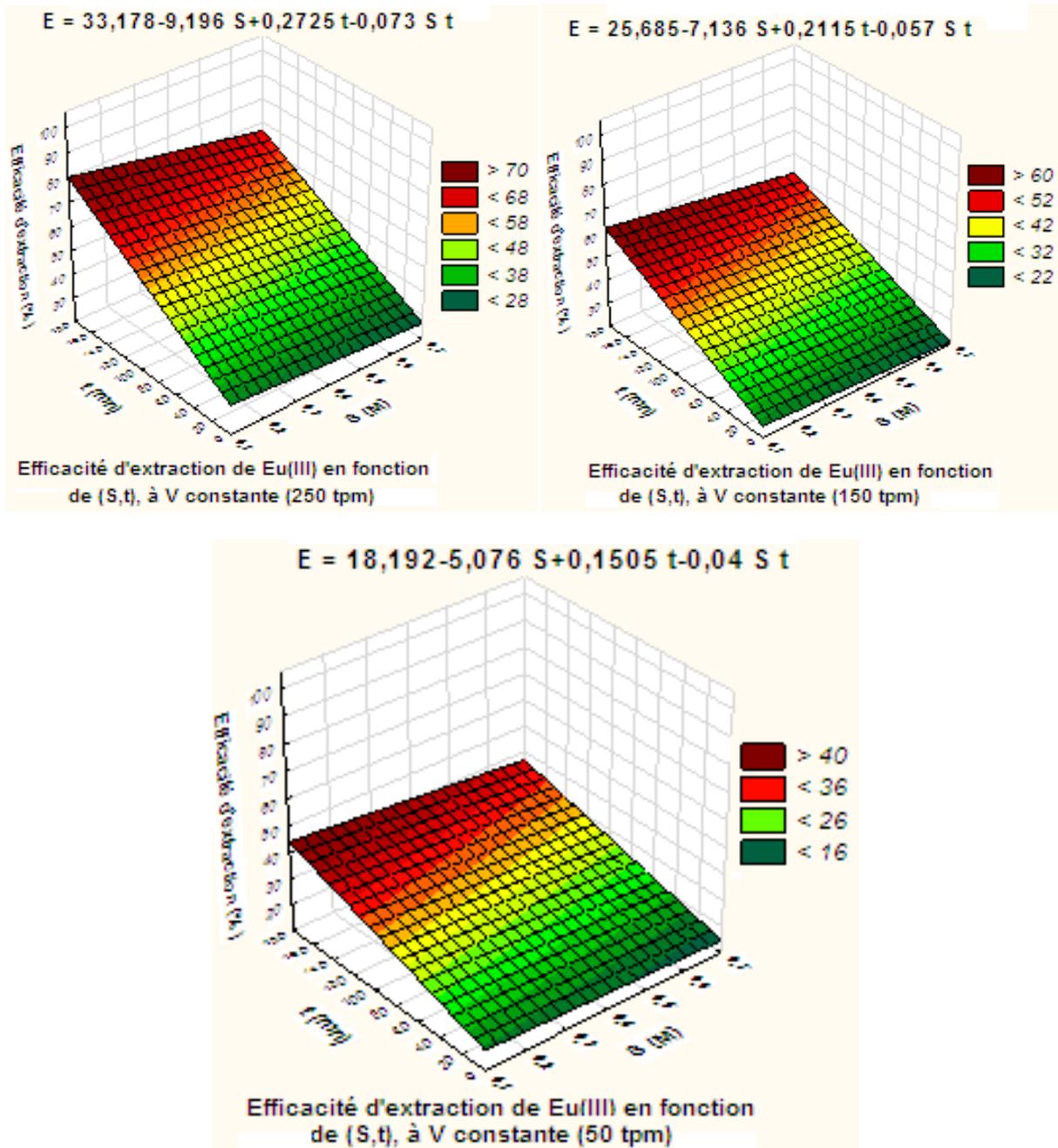


Figure 86 : Surfaces de réponses pour l'extraction des ions Eu(III) la RM-AP à trois V constantes

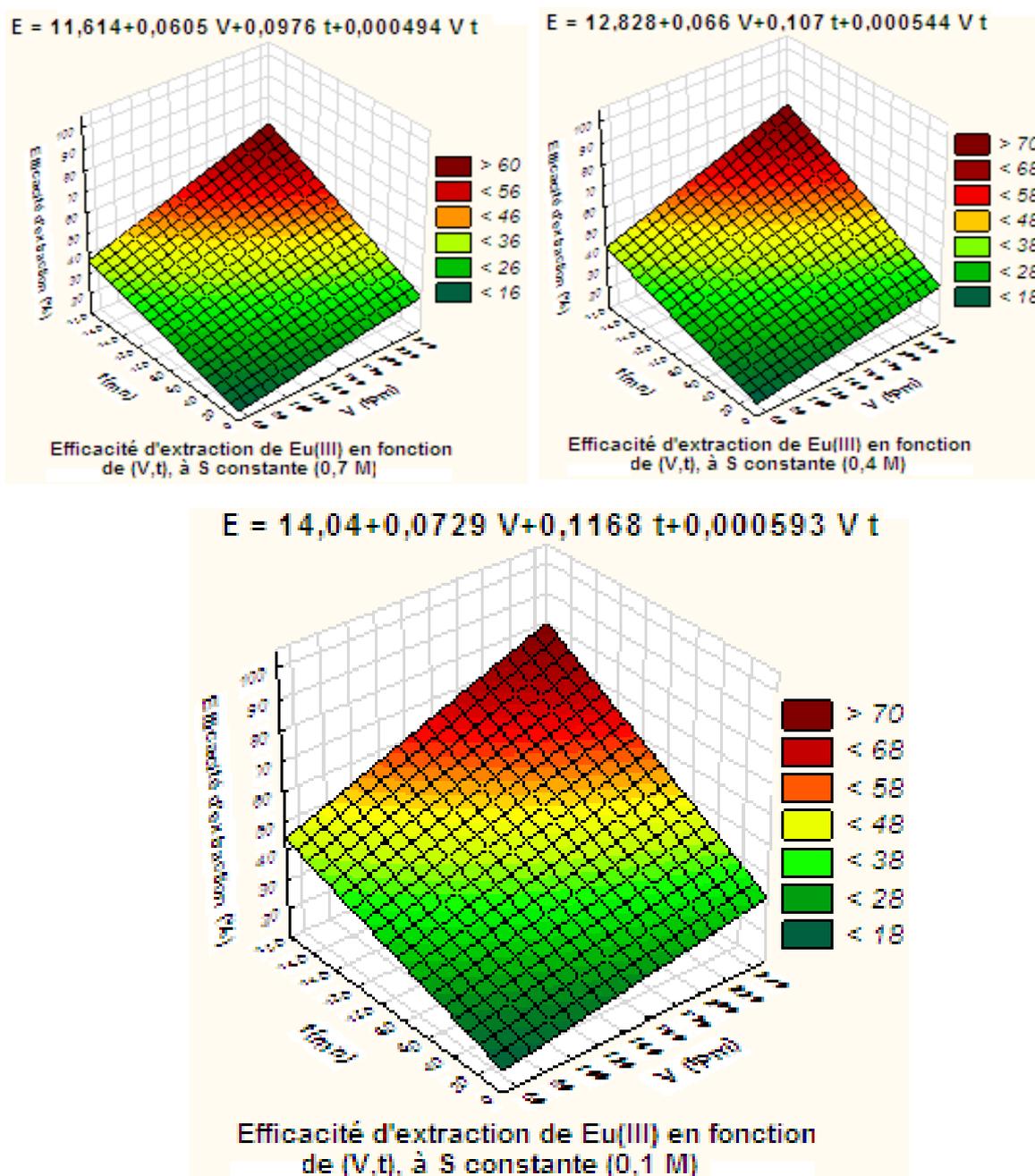


Figure 87 : Surfaces de réponses pour l'extraction des ions Eu(III) par la RM-AP à trois S Constantes

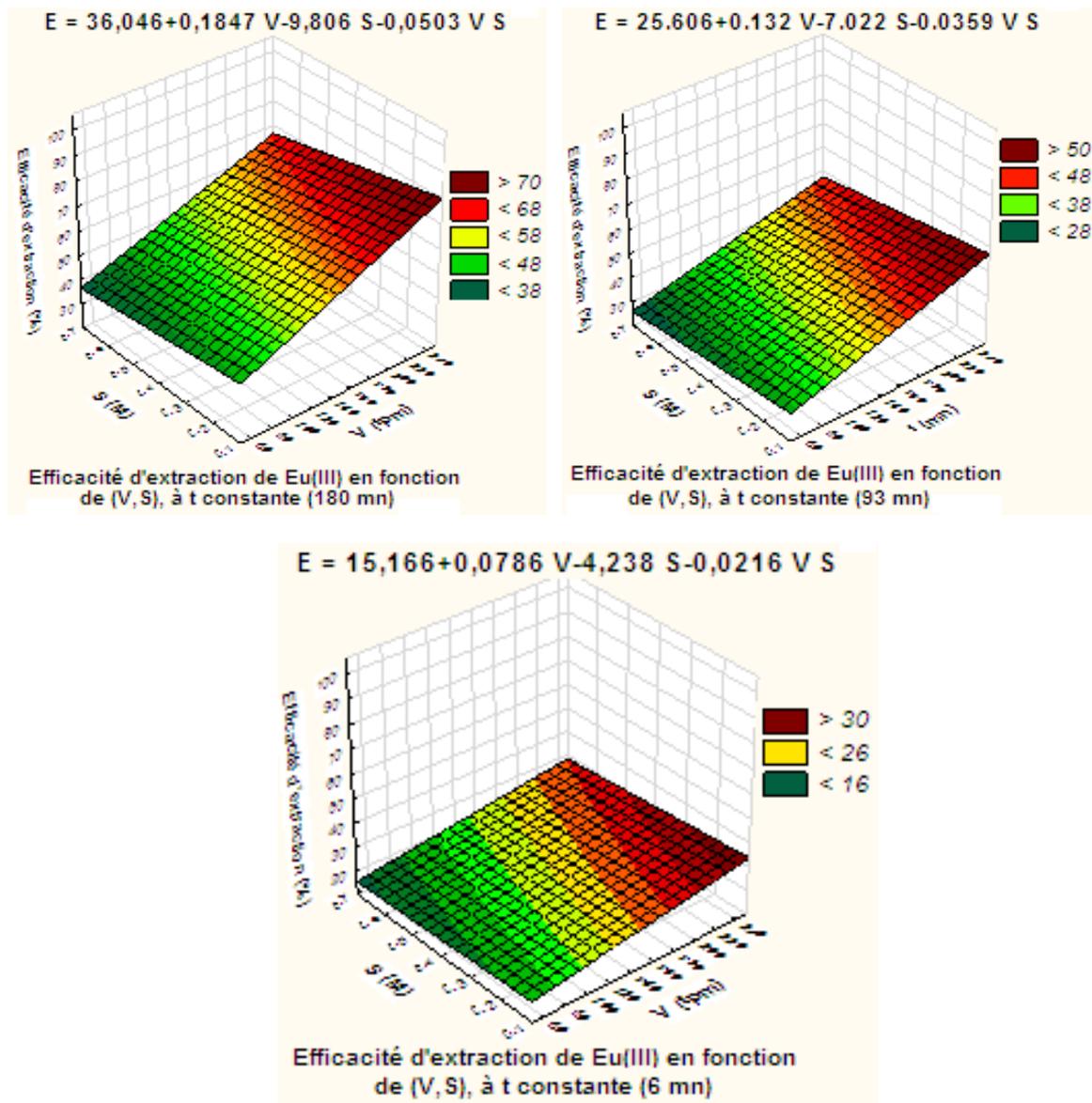


Figure 88 : Surfaces de réponses pour l'extraction des ions Eu(III) par la RM-AP à trois t Constants

- D'après la figure 86, on constate que la réponse ($E_{\text{Eu(III)}}, \%$) augmente sur l'axe du temps de contact, et elle diminue sur l'axe de concentration en sel. En outre, l'influence du temps de contact est plus remarquable par rapport à l'influence de concentration en sel.
- On constate d'après la figure 87 que l'augmentation de la réponse est proportionnelle à l'augmentation des facteurs (V, t). Les meilleures valeurs de réponse sont obtenues à grande vitesse d'agitation et au temps de contact élevé.

➤ La figure 88 montre que la réponse augmente avec la vitesse d'agitation et diminue avec la concentration en sel. Les meilleures valeurs de réponses sont obtenues à grande vitesse d'agitation et à faible concentration en sel.

7. Recherche des conditions opératoires respectant les objectifs recherchés

L'objectif de cette étude est atteindre un rendement au moins égale à 90%, mais d'un point de vue économique, il faut que la vitesse d'agitation soit faible ainsi que le temps de contact. Nous allons considérés l'interaction entre la vitesse d'agitation, V et le temps de contact, t (facteurs les plus influents) et on va fixer la concentration en sel à $S=0,1M$.

Les équations (11, 12, 13), aboutis aux relations suivantes :

$$V = \frac{E_{Cd} - 0,1682 \cdot t - 14,5642}{0,000868 \cdot t + 0,0464} \quad (14)$$

$$V = \frac{E_{UO_2} - 0,16965 \cdot t - 11,2627}{0,0008691 \cdot t + 0,05796} \quad (15)$$

$$V = \frac{E_{Eu} - 0,1168 \cdot t - 14,0414}{0,0005935 \cdot t + 0,07284} \quad (16)$$

Les figures 89, 90 et 91 représentent respectivement les courbes isoréponses pour l'extraction des ions $Cd(II)$, UO_2^{2+} et $Eu(III)$ sur les réponses 50%, 70%, 80% et 90%.

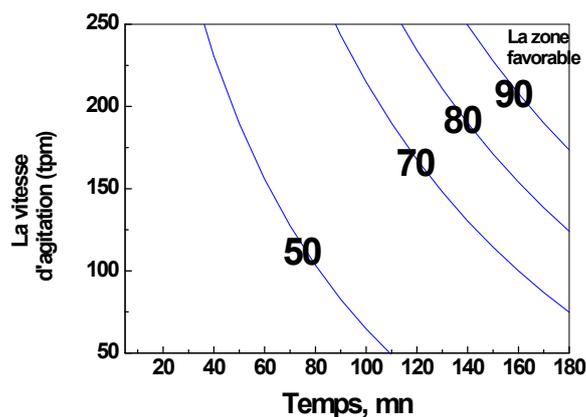


Figure 89 : Courbes isoréponses du rendement d'extraction des ions $Cd(II)$ en fonction de la vitesse d'agitation et du temps de contact, la concentration en sel est fixée à 0,1 M

Dans le cas de l'extraction de Cd(II) (figure 89), les zones de faibles vitesses d'agitations ($V < 175$ tpm) et la zone de faible temps de contact sont supprimées. Il ne reste qu'une zone utile de forte vitesse d'agitation et de fort temps de contact (la zone à droite en haut).

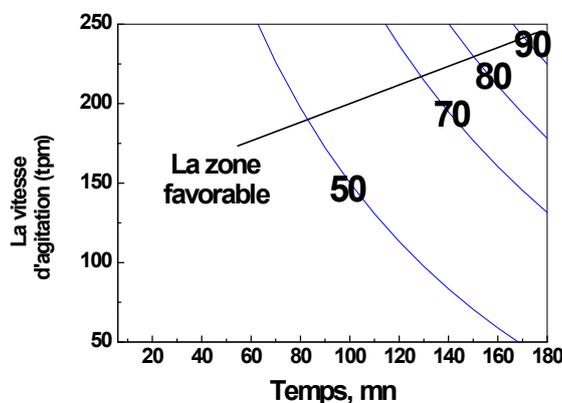


Figure 90 : Courbes isoréponses du rendement d'extraction des ions $UO_2(II)$ en fonction de la vitesse d'agitation et du temps de contact, la concentration en sel est fixée à 0,1 M.

Dans le cas de l'extraction des ions UO_2^{2+} , les zones inférieures à $V = 220$ tpm et $t = 145$ mn sont supprimées. Il ne reste qu'une zone favorable (figure 90), où les objectifs sont respectés.

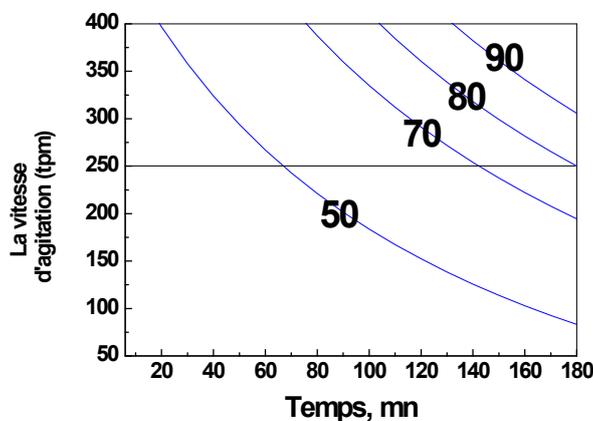


Figure 91 : Courbes isoréponses du rendement d'extraction des ions $Eu(III)$ en fonction de la vitesse d'agitation et du temps de contact, la concentration en sel est fixée à 0,1 M

Concernant l'extraction des ions $Eu(III)$ (figure 91), les prévisions ne sont pas atteintes. La réponse est toujours inférieure à 90%, quelque soit les conditions opératoires prise en compte. Si, on fixe la concentration en sel S à des valeurs supérieures à 0,1 M, les zones favorables (où les objectifs sont respectés), seront minimisées.

Références

- 1- Y. Zheng, S. Hua, A. Wang ; Adsorption behavior of Cu^{2+} from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels ; Article in press:Desalination (2010), doi:10.1016/j.desal.2010.06.054.
- 2- D. Kauspedienė, J. Snukiskis, A. Gefeniene. Kinetics of cadmium (II) sorption by an iminodiacetic ion exchanger in the presence of a nonionic surfactant. Desalination 154 (2003) 67-77
- 3- Y. Guo, B. Din, Y. Liu, X. Chang, S. Meng, J. Liu, Talanta 62 (2004) 209.
- 4- M. Kumar, D.P.S. Rathore, A.K. Singh, Talanta 51 (2000) 1187.
- 5- P.K. Tewari, A.K. Singh, Analyst 124 (1999) 1847.
- 6- S. J. Allen, G. McKay and K. Y. H. Khader, Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. Environmental Pollution 56, (1989) 39–50.
- 7- Nacer Ferrah, Omar Abderrahim, Mohamed Amine Didi, Didier Villemin, Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid, Desalination 269 (2011) 17–24.
- 8- F.Helfferich.In:Ion Exchange, vol.1, J.A.Marnisky, M(ed) Mareel Dekker, 1966.
- 9- R.Chiarizia,E.P.Horwitz and S.D.Alexandratos,Solvent extraction exchange,12,211,1994.
- 10- 40- A. R. Kul, H. Koyuncu ; Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study; Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 332–339.
- 11- E.A. El-Sofany, Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4. Journal of Hazardous Materials 153, (2008) 948-954.
- 12- Y. Zheng, S. Hua, A. Wang ; Adsorption behavior of Cu^{2+} from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels ; Article in press:Desalination (2010), doi:10.1016/j.desal.2010.06.054.
- 13- Article in press : Y. Tian, P. Yin, R. Qu, C. Wang, H. Zheng, Z. Yu ; Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid; Chemical Engineering Journal (2010), doi:10.1016/j.cej.2010.05.065.
- 14- C.W. Oo, M.J. Kassim, A. Pizzi; Characterization and performance of Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II), Industrial Crops and Products 30 (2009) 152–161.

- 15- C. Sing and J. Yu, Copper adsorption and removal from water by living mycelium of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research* 32 (9), (1998) 2746–2752.
- 16- Ö. Yavuz, Y. Altunkaynak and F. Güzel, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* 37 (4), (2003) 948–952.
- 17- E. Bou-Maroun, G. J. Goetz-Grandmont, and A. Boos, Sorption of europium(III) and copper(II) by a mesostructured silica doped with acyl-hydroxypyrazole derivatives Extraction, kinetic and capacity studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 287, (2006) 1–9.
- 18- P. M. Pimentel, M. A. F. Melo, D. M. A. Melo, A. L. C. Assunção, D. M. Henrique, Jr. C. N. Silva and G. González, Kinetics and thermodynamics of Cu(II) adsorption on oil shale wastes. *Fuel Processing Technology* 89, (2008) 62-67.
- 19- M. Shamsipur, A. R. Ghiasvand, H. Sharghi and H. Naeimi, Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol- derivative Schiff's base. *Analytica Chimica Acta* 408 (1-2), (2000) 271-277.
- 20- Y. Yamini and A. Tamaddon, Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of copper in water samples. *Talanta* 49, (1999) 119-124.
- 21- M. Shamsipur, A. Avanes, M. K. Rofouei, H. Sharghi and G. Aghapour, Solid-phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by 11-hydroxynaphthacene- 5,12-quinone and flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 54, (2001) 863-869.
- 22- M. Kumar, D. P. S. Rathore and A. K. Singh, Quinalizarin anchored on Amberlite XAD-2. A new matrix for solidphase extraction of metal ions for flame atomic absorption spectrometric determination. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 370, (2001) 377-382.
- 23- K. Dev, and G. N. Rao, Preparation and analytical properties of a chelating resin containing bicine groups. *Talanta* 42 (4), (1995) 591-596.
- 24- M. Ghaedi, B. Karamia, Sh. Ehsanib, F. Marahelb, and M. Soylakc, Preconcentration–separation of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} in real samples by solid phase extraction of a calyx[4] resorcinarene modified Amberlite XAD-16 resin. *Journal of Hazardous Materials* 172, (2009) 802–808.
- 25- L. Malović, A. Nastasović, Z. Sandić, J. Marković, D. Dordević and Z. Vuković, Surface modification of macroporous glycidyl methacrylate based copolymers for selective sorption of heavy metals. *Journal of Materials Science* 42, (2007) 3326–3337.

- 26- E.A. El-Sofany, Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4. *Journal of Hazardous Materials* 153, (2008) 948-954.
- 27- Y.S. Ho, G. McKay; The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat; *Water Res.* 34 (3) (2000) 735–742.
- 28- S. J. Allen, G. McKay and K. Y. H. Khader, Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environmental Pollution* 56, (1989) 39–50.
- 29- O. Abderrahim, M.A. Didi, and D. Villemin, A new sorbent for uranium extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 279 (1) (2009), 237–244.
- 30- V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho and R. A. R. Boaventura, Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. *Process Biochemistry* 40, (2005) 3267–3275.
- 31- M. Ajmal, A.H. Khan, S. Ahmad and A. Ahmad; Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes; *Water Research*, 32 - 10 (1998), 3085–3091.
- 32- N. Ferrah, O. Abderrahim et al: Sorption efficiency of a new sorbent towards Uranyl: Methylene Phosphonic Acid Grafted Merifield Resin; *J Radioanal Nucl Chem*, Article in press, DOI 10.1007/s10967-011-1172-1.
- 33- S. Dib, H. Seffahi, Mémoire d'ingénieur: Application d'une résine phosphonée dans la sorption de l'euporium(III), Tlemcen; 2010.
- 34- A. Kadous et al: A new sorbent for uranium extraction: ethylenediamino tris(methylenephosphonic) acid grafted on polystyrene resin; *J Radioanal Nucl Chem* 284:431–438; 2010.
- 35- M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 141, (2007), 77-85.
- 36- Y. Liu, X. Cao, R. Hua, Y. Wang, Y. Liu, C. Pang, Y. Wang, Selective adsorption of uranyl ion on ion-imprinted chitosan/PVA cross-linked hydrogel, *Hydrometallurgy* 104 (2010) 150–155
- 37- I. Anatoly, Bortun and Vladimir V, Strelko _Synthesis Sorption Properties and Application of Spherically Granulated Titanium and Zirconium Hydroxophosphates_, International Adsorption Society (1992).
- 38- M. Chanda, G. L. Rempel, Polyethyleneimine gel-coat on silica-high uranium capacity and fast kinetics of gel-coated resin, *React Polym* 25, (1995), 25–36.

- 39- K. A. Venkatesan, V. Sukumaran, M. P. Antony, P. R. R. Vasudeva, Extraction of uranium by amine, amide and benzamide grafted covalently on silica gel. *J Radioanal Nucl Chem* 260 (2004), 443–450
- 40- X. Ren, S. Wang, S. Yang, J. Li, Influence of contact time, pH, soil humic/fulvic acids, ionic strength and temperature on sorption of U(VI) onto MX-80 bentonite. *J Radioanal Nucl Chem* 283 (2010), 253–259
- 41- V. V. Goncharuk, G. N. Pshinko, S. A. Kobets, A. A. Kosorukov, and A. A. Bogolepov, Influence of the Nature of Oxygen-Containing Minerals on Their Sorption Ability toward U(VI), *Radiochemistry* 52 (3), 2010, 284–290.
- 42- S. R. Sabale and B. S. Mohite, Chromatographic Separation of Uranium(VI) from Other Elements Using L-valine and Poly[dibenzo-18-crown-6], *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, Vol. 65, No. 8, pp. 809–813.
- 43- Yu. V. Ostrovskii, G. M. Zabortsev, S. P. Yakobchuk, A. B. Aleksandrov, and A. L. Khlytin, Selective Recovery of Uranium from Multicomponent Salt Systems on Inorganic Sorbents, *Radiochemistry* 52(1), 2010, 68–70.
- 44- B. Cyriac, B. K. Balaji, A novel method of synthesizing solid phase adsorbent silica modified with xylenol orange: application for separation, pre-concentration and determination of uranium in calcium rich hydro-geochemical samples and sea water—Part 1, *Microchim Acta* (2010) 171:33–40.
- 45- G. L. Bykov and B. G. Ershov, A Sorbent Based on Phosphorylated Lignin, *Russian Journal of Applied Chemistry* 83(2), 2010, 316–319.
- 46- O. Abderrahim, M. A. Didi, D. Villemin, A new sorbent for uranium extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 279, No.1 (2009) 237–244
- 47- V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon study of adsorption behavior through characterization and kinetics. *Chem. Eng. Proc*, 47(8), (2007), 1269-1280.
- 48- MING-LIANG ZHOU, GUY MARTIN. Comparaison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor, *Water treatment*, 8(1993) 403-420, 1993.
- 49- O. Abderrahim, M. A. Didi, D. Villemin, A new sorbent for uranium extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 279, No.1 (2009) 237–244

- 50-** A. R. Kul, H. Koyuncu, Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials* 197, (2010), 332-339.
- 51-** G. Sado, M. Christine Sado, *Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité*, Nouvelle édition, AFNOR 2000.
- 52-** G.E.Box, W. G. Hunter, J. S; Hunter, "Statistics for experiments", Deuxième édition John Wiley and Sons. New –York .633 pages, 2005
- 53-** Jacques Goupy, Lee Creighton. *Introduction aux plans d'expériences*. Troisième édition. Dunod. Pages 32. 2006.
- 54-** R.Bodo, K. Ahmanache, R Hausler, A. Azzouz, *J.Environ.Eng.Sci.* 3(2004)529.
- 55-** J. Stas, A. Dahdouh, H. Shlewit, S. Khorfan, 65 (2002) 23.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur l'extraction en phase solide des ions Cd(II), Cu(II), Eu(III) et UO_2^{2+} par des résines phosphoryles, trois résines synthétisées et une commerciale. Après avoir présenté quelques généralités sur l'extraction en phase solide (extraction liquide-solide), les utilisations et les des métaux visés dans cette thèse, l'application des dérivés organophosphoriques dans l'extraction en phase solide et les méthodes spectrophotométriques UV-visible pour la quantification des cations Cd(II), Cu(II), Eu(III) et UO_2^{2+} en phase aqueuse, nous nous sommes intéressés à l'extraction, en phase solide, des cations Cd(II), Cu(II), Eu(III) et UO_2^{2+} à partir de solutions aqueuses synthétiques, par les résines synthétiques acide poléthylèneimineméthylène phosphonique (PEIMPA), polyéthylène imine phényle phosphonamide (PEIPPA), résine de Merrifield phosphonique (RM-PA) et par une résine commerciale, la Lewatit TP 260.

Aussi, la sorption des cations Cd(II), $\text{UO}_2(\text{II})$ et Eu(III) par la résine RM-AP est réalisée suivant la méthode du plan d'expérience où le rendement d'extraction est exprimé en fonction de trois facteurs expérimentaux choisis.

Les travaux entrepris ont permis de mieux connaître l'influence de certains paramètres expérimentaux tels que la vitesse et temps de contact entre la résine et l'analyte en phase aqueuse, le pH de la phase aqueuse, la quantité de la résine utilisé pour un volume fixe de phase aqueuse, la concentration de la phase aqueuse en analyte, la force ionique de la solutions et la température pour chaque résine et cation métallique utilisées. Les résultats les plus importants, pour chaque extraction, peuvent être résumés à :

➤ Pour l'extraction de Cd(II) par les résines PEIMPA et PEIPPA :

L'étude cinétique des deux isothermes d'adsorption, montre que la capacité de rétention de Cd(II) sur les deux résines (PEIMPA et PEIPPA) augmente rapidement avec le temps. Après, l'équilibre est atteint lentement à environ 30 min. Le pH optimal est obtenu à 3,9 et 3,7 respectivement pour le PEIMPA et le PEIPPA. La quantité adsorbée en Cd(II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et atteint des valeurs maximales de 42,3 mg/g et 62,5 mg/g, respectivement sur le PEIMPA et sur le PEIPPA. Les données expérimentales sont en accord avec le modèle cinétique du pseudo-deuxième-ordre. Les facteurs de corrélation (R) ainsi que les valeurs théoriques de la capacité de rétention coïncident avec les valeurs expérimentales. L'étude diffusionnelle montre que l'expression du régime chimique s'applique très convenablement à nos données expérimentales. L'isotherme d'adsorption des

ions Cd(II), respectivement sur le PEIMPA et sur le PEIPPA suit le modèle de Langmuir, les données théoriques se rapprochent des données expérimentales.

➤ Pour l'extraction de cuivre(II) par l'acide phosphonique, PEIMPA :

La sorption de Cu(II) à partir d'un milieu sulfaté par le PEIMPA est rapide, l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes. La cinétique suit le modèle du pseudo-second ordre. La valeur optimale du pH est dans l'intervalle [4,5 - 5,9]. La capacité maximale de sorption du cuivre, dans nos conditions optimales, est de 85.69 mg/g. Les paramètres d'adsorption calculés montrent une forte corrélation avec le modèle de Langmuir (adsorption homogène). La régénération du PEIMPA est possible avec une solution HCl 1,0 mol/l. L'élution est presque totale au bout d'une heure d'agitation.

➤ Pour l'extraction de Cd(II) par la résine phosphonique, RM-AP :

L'étude cinétique montre qu'un temps d'agitation de 180 minutes est nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption. Le rendement d'extraction et la capacité de sorption en Cd(II) augmente avec l'augmentation du pH initial de la phase aqueuse, à une concentration initiale égale à 10^{-3} mol/l, le pH optimale de sorption égale à 5. La rétention du Cd(II) par la résine fonctionnalisée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cd(II). A une concentration égale à 6.10^{-3} mol/l, la capacité de rétention atteint son maximum (37,9 mg/g). Le rendement d'extraction augmente en présence de sels tels que le NaCl, le Na_2SO_4 et le CH_3COONa à faibles concentrations. A des concentrations plus élevées, leur présence influence négativement sur le rendement d'extraction. Le processus d'extraction est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. L'isotherme de Langmuir est la plus adéquate dans la description de nos données expérimentales de sorption des ions cadmium. L'étude diffusionnelle a montré que le processus de sorption des ions Cd(II) est contrôlé par une diffusion intraparticulaire. L'extraction de Cd(II) par la résine phosphonique est spontanée ($\Delta G < 0$) et endothermique ($\Delta H > 0$). L'élution de plus de 90% du Cd(II) de la résine saturée en Cd(II) est réalisable par une solution de HCl 0,5 mol/l en un seul cycle.

➤ Pour l'extraction de l'ion UO_2^{+2} par la résine RM-AP :

Les résultats montrent que la capacité de sorption des ions UO_2^{+2} par la résine RM-AP augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal, et de la température. Alors que l'augmentation de la force ionique de la phase aqueuse a un effet négatif sur l'extraction. Les conditions optimales trouvées pour une meilleure extraction sont : un dosage massique de 6,6 mg de résine pour 1 mg d'uranyle en solution, pH égal à 3,6, une vitesse

d'agitation de l'ordre de 250 tpm et un temps d'agitation égal à 180 minutes. L'étude de l'isotherme d'adsorption montre que le mécanisme est adéquat avec l'isotherme de Langmuir. Les données cinétiques sont compatibles avec l'utilisation du modèle de pseudo second ordre. Les données thermodynamiques montre un processus de sorption endothermique et spontané ($\Delta H = + 31,03 \text{ kJ.mole}^{-1}$ et $\Delta G = - 11,96 \text{ kJ.mole}^{-1}$) à 293 K

➤ Pour l'extraction des ions Eu^{3+} par la résine phosphonique (RM-AP) :

L'équilibre de sorption nécessite 120 minutes de temps de contact. Les données expérimentales suivent le modèle du pseudo-premier-ordre. La diffusion intraparticulaire est l'étape limitante dans le processus d'extraction des ions Eu^{3+} par la résine RM-AP. le rendement d'extraction augmente fortement avec l'augmentation de la concentration d' Eu^{3+} . La capacité de rétention maximale de la résine RM-AP via les ions Eu^{3+} est de 122,6 mg/g. Le modèle de Langmuir décrit mieux le comportement de sorption des ions Eu^{3+} sur la résine RM-AP. le rendement d'extraction diminue légèrement en présence du sel NaNO_3 à des concentrations élevées. La désorption des ions Eu^{3+} retenus sur la résine est totale en utilisant l'acide sulfurique à une concentration supérieure ou égale à 1,0 mol/l pendant 60 minutes d'agitation et en une seule étape.

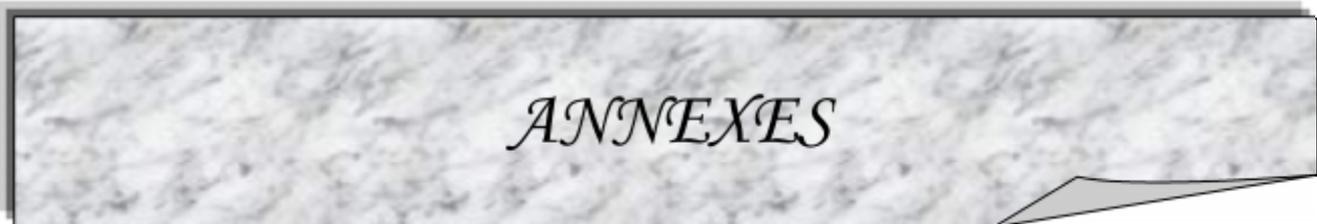
➤ Pour l'extraction des ions Cd(II) par la résine LewatitTP260 :

Les résultats montrent que la cinétique de rétention des ions Cd(II) par la Lewatit TP 260 augmente rapidement avec le temps. L'équilibre est atteint après environ 30 minutes, sous un pH optimal de 4,0. La rétention de Cd(II) augmente avec la concentration initiale en Cd(II) dans l'intervalle de 10^{-3} à 8.10^{-3} M. La capacité maximale de rétention de Cd(II) est égale à 71,47 mg/g. La modélisation cinétique montre une meilleure compatibilité des données expérimentales avec le modèle du pseudo-second ordre ($R = 0,999$). L'étude diffusionnelle montre que l'expression linéaire du régime chimique est relativement adéquate à nos données expérimentales. L'étude thermodynamique conduit à une valeur positive de l'enthalpie, indiquant un processus endothermique de sorption. La valeur négative de l'enthalpie libre montre que le processus est spontané même à température ambiante. L'élution de la résine Lewatit TP 260 chargée en Cd(II) est possible par une solution de HCl 2,0 mol/l. Le rendement de désorption des ions Cd(II) atteint 87,6% en une seule étape.

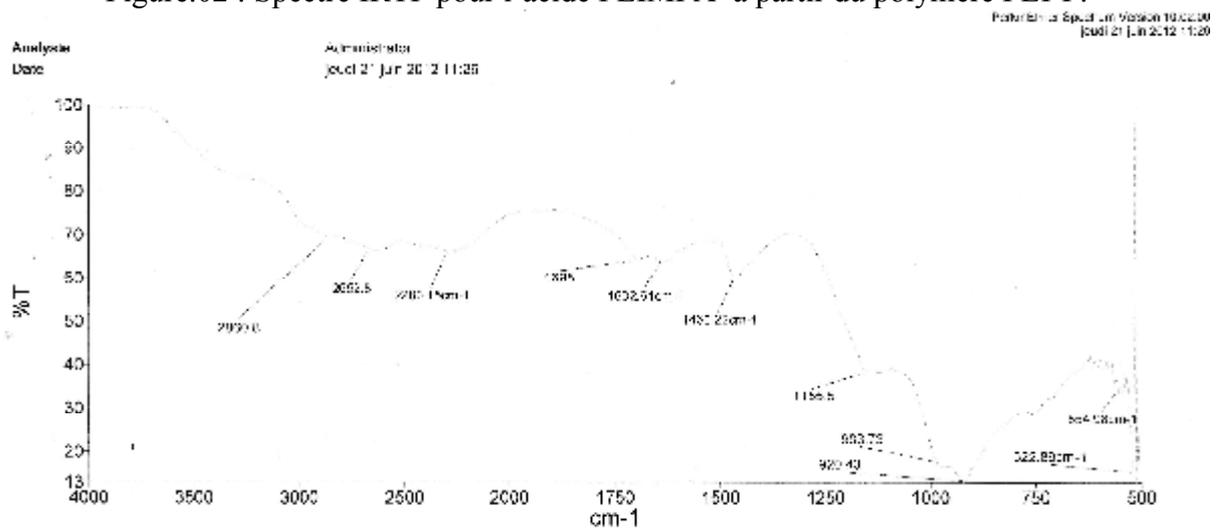
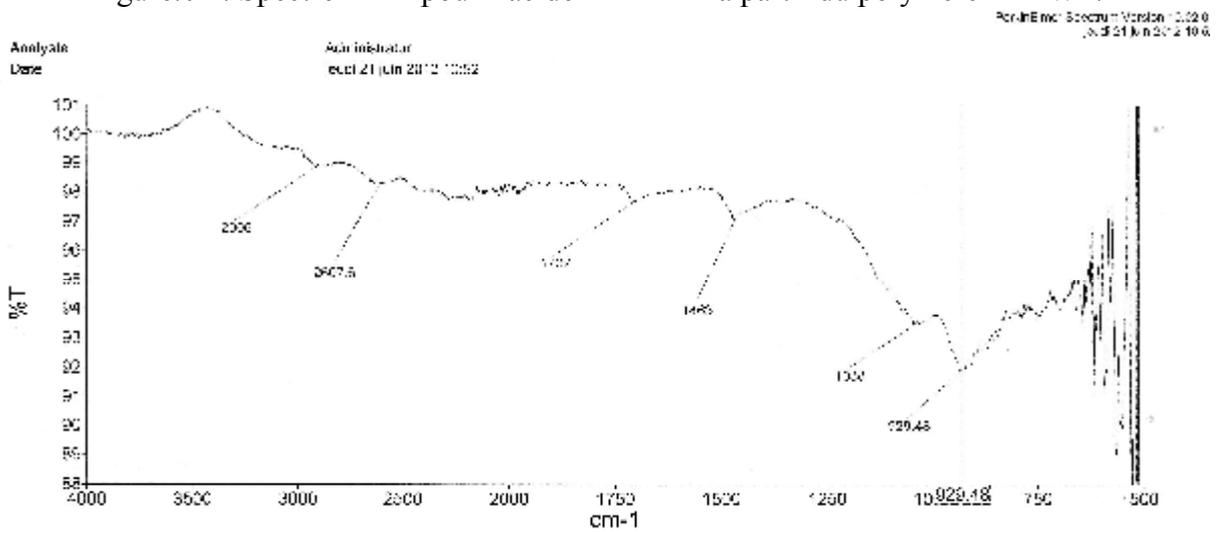
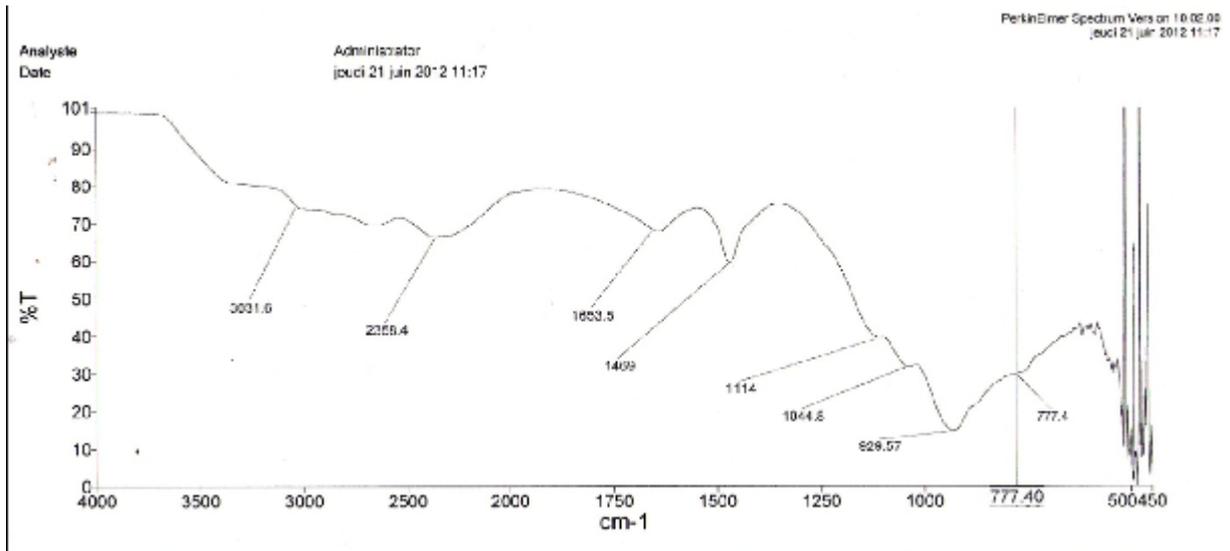
➤ L'analyse statistique de l'extraction des ions Cd(II) d' $\text{UO}_2(\text{II})$ et $\text{Eu}(\text{III})$ par la résine RM-AP est suivie par un plan d'expérience à trois facteurs et deux niveaux. L'étude montre la présence de zones favorables pour l'extraction des ions Cd(II) et d' $\text{UO}_2(\text{II})$ où les objectifs

fixés précédemment sont respectés ($E > 90\%$ avec $V < 250$ tpm et $t < 180$ mn). Par contre dans le cas de l'ion Eu(III) , nos prévisions ne sont pas satisfaites ($E < 90\%$, quelque soit la vitesse et le temps choisis).

Comme perspectives, de nombreuses recherches restent encore à réaliser pour trouver les meilleures conditions qui permettent de développer des procédés d'extraction par ces résines sur colonne.



ANNEXES



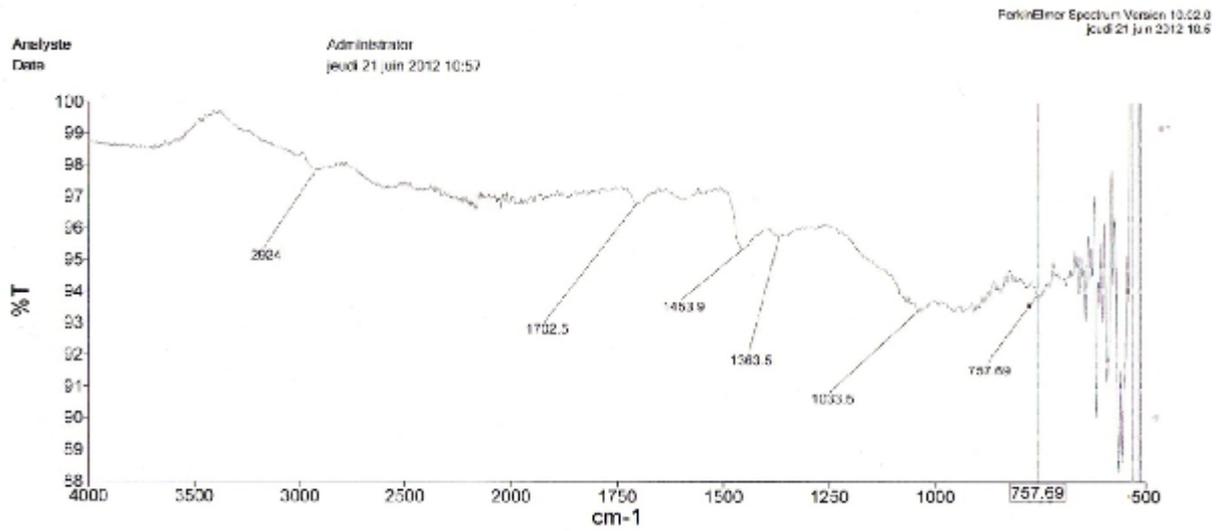


Figure.04 : Spectre IRTF pour l'acide PEIMPA Après l'extraction des ions Cd²⁺.

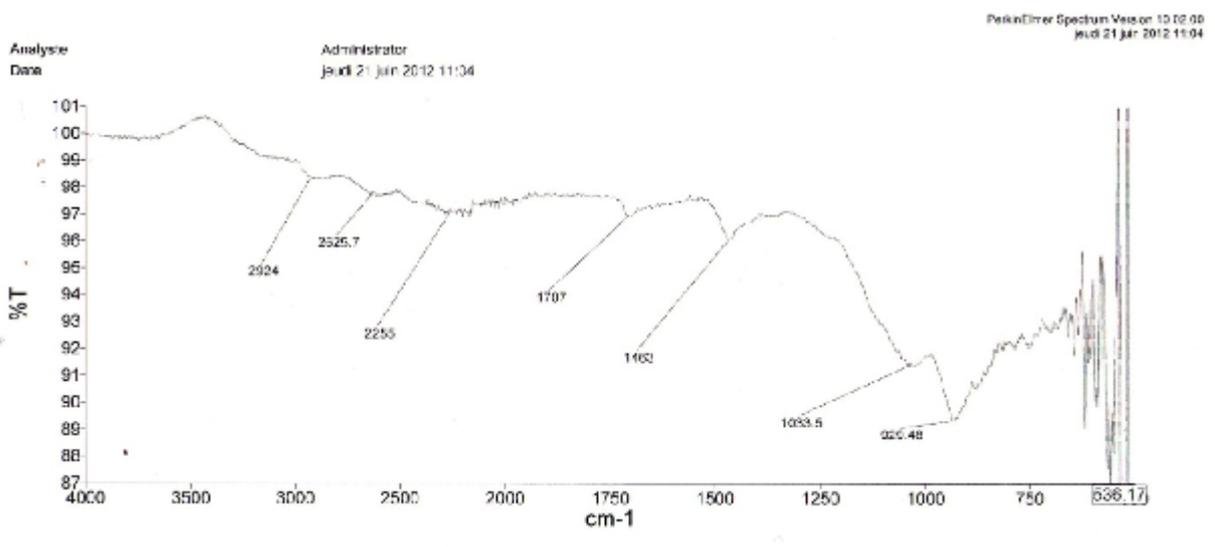


Figure.05 : Spectre IRTF pour l'acide PEIPPA à partir du polymère PEI-WF.

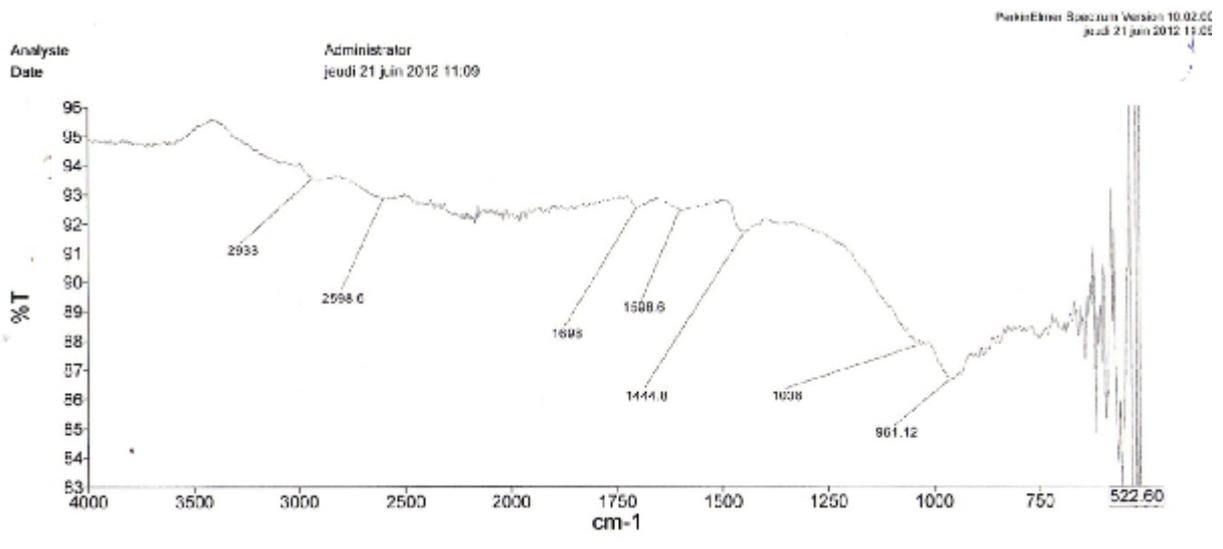


Figure.06 : Spectre IRTF pour l'acide PEIPPA Après l'extraction des ions Cd²⁺.

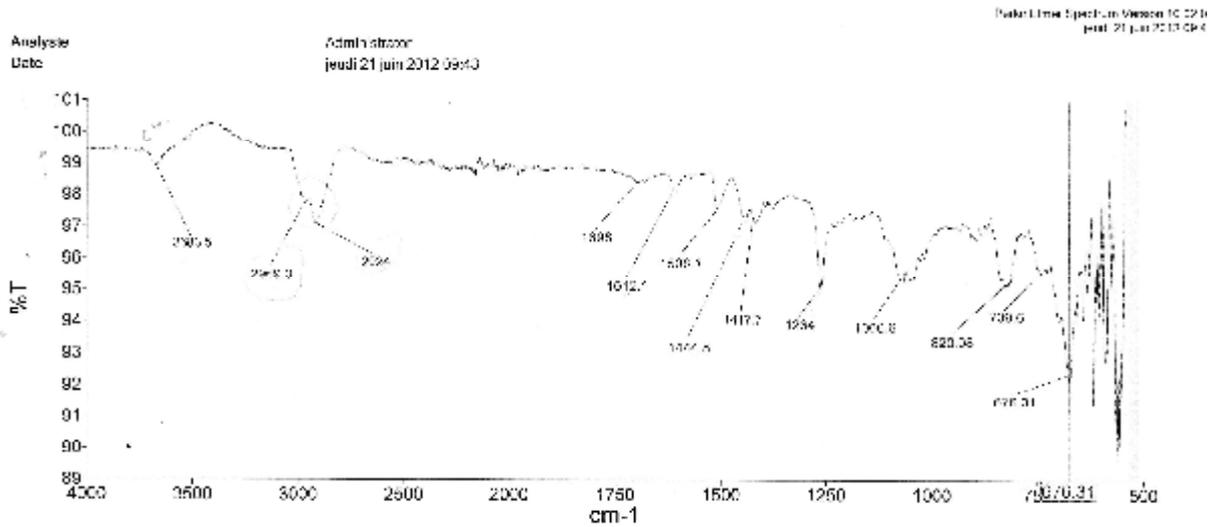


Figure.07 : Spectre IRTF pour la résine de Merrifield après lavage par l'éthanol pur.

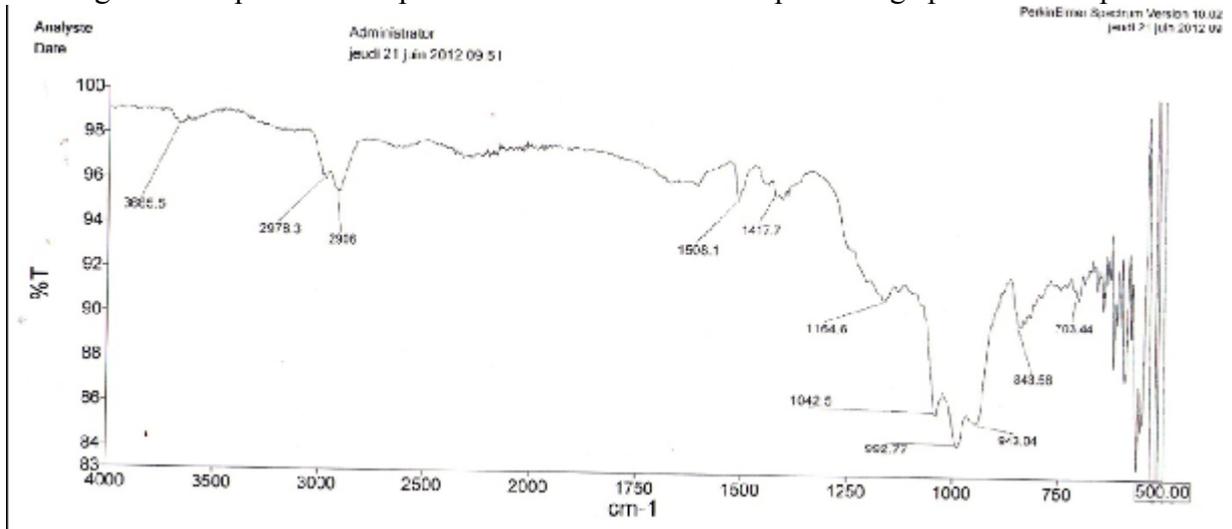


Figure.08 : Spectre IRTF pour la résine de Merrifield fonctionnalisée par l'acide phosphonique ; RM-AP.

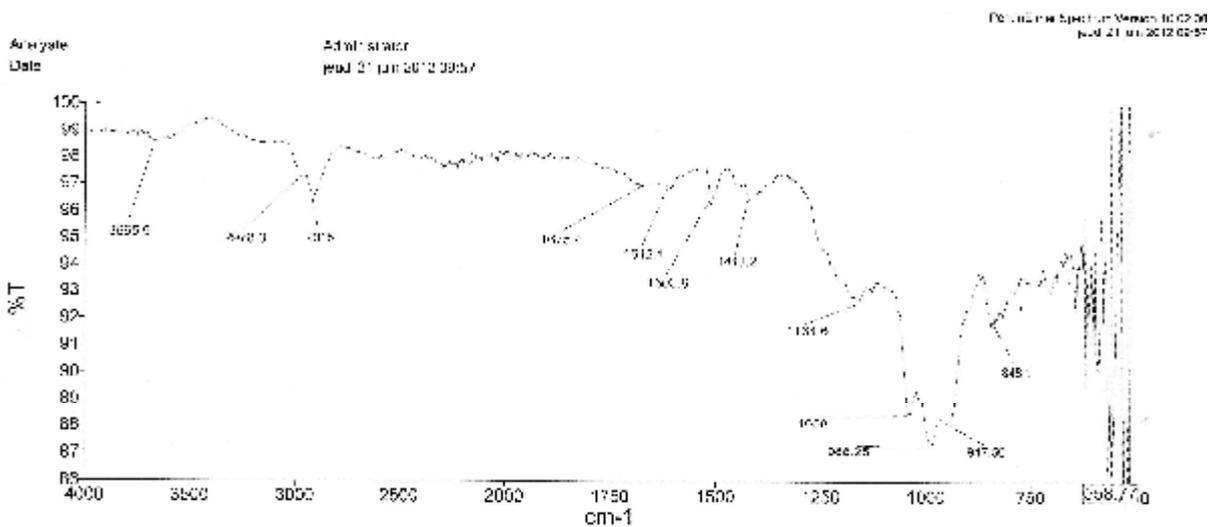


Figure.09 : Spectre IRTF pour la résine RM-AP après l'extraction des ions Cd²⁺.

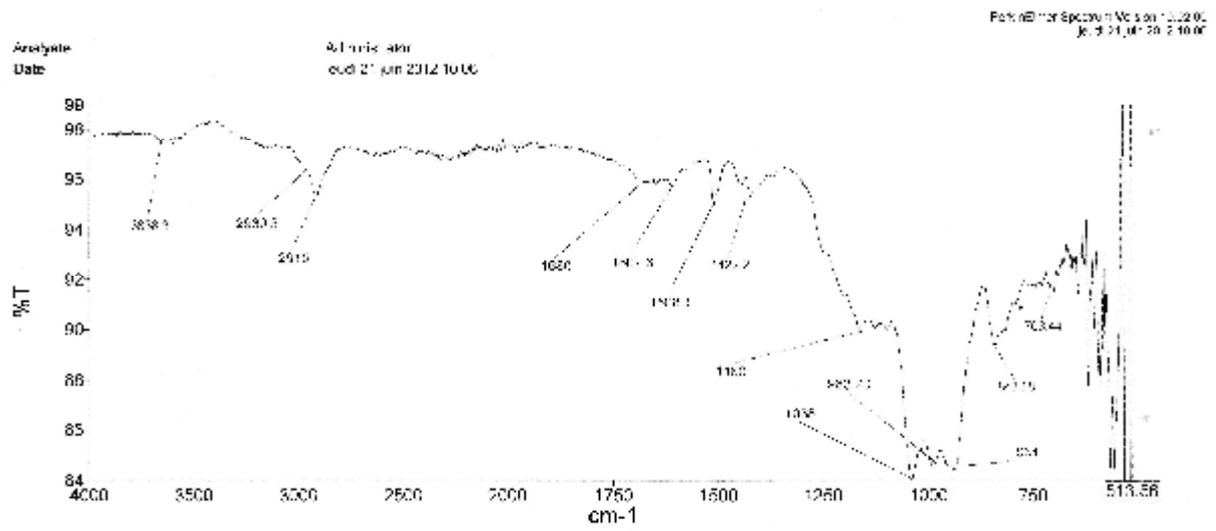


Figure.09 : Spectre IRTF pour la résine RM-AP après l'extraction des ions UO_2^{2+} .

ملخص

يعتبر مشكل تلوث المحيط بالعناصر المعدنية من أهم الأولويات بالنسبة للدول النامية. تعتبر تقنية الاستخلاص في الوسط الصلب طريقة بديلة وفعالة في مجال استخلاص المعادن المتواجدة بتركيز ضعيف في الأوساط المائية: عامل استخلاص كبير، مردود من جيد إلى كامل، سرعة فصل كبيرة، تكلفة منخفضة، تقنية عكسية و استعمال محدود للمحاليل العضوية. إن استعمال المركبات الفسفورية ذات الطابع الحمضي كعناصر جاذبة في تقنية الاستخلاص في الأوساط الصلبة، جلبت اهتمام العديد من الباحثين. هذا العمل يهدف إلى استخلاص بعض المعادن في أوساط صلبة بمركبات فوسفورية ذات طابع حمضي إن معاينة الدراسات التطبيقية قد تم مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير بعض العوامل مثل: الزمن، المزج، عامل الحموضة و التركيز. من أجل تفعيل جودة المستخلصات الفوسفورية، ثم دراسة الجانب الترموديناميكي، الحركي و الانتشاري لاستخلاص المعادن في الأوساط الصلبة. خاتمة هذا العمل هي عبارة عن دراسة إحصائية لمردود استخلاص المعادن في الأوساط الصلبة.

Résumé

Le problème de contamination de l'environnement par les éléments traces métalliques est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents. L'extraction en phase solide (SPE) est une alternative technique très performante en matière de préconcentration des métaux en faible teneurs, en solution aqueuse: un grand facteur d'enrichissement, un meilleur rendement, voir même une extraction totale, une cinétique de séparation rapide, un faible coût, un processus réversible et une utilisation minable de solvants organiques. L'application des organophosphorés à caractère acides en tant qu'agents chélatants dans l'extraction en phase solide a attiré l'attention de plusieurs chercheurs. L'objectif de ce travail porte sur l'extraction en phase solide des métaux (Cadmium, Uranium, Europium, Cuivre) avec des agents organophosphorés acides. Les études expérimentales ont été suivies en tenant compte de l'influence de certains paramètres opératoires (temps de contact, agitation, pH, concentration...). Afin de valider la performance des extractants phosphoniques, on a étudié l'aspect thermodynamique, cinétique et diffusif de sorption des ions métalliques dans les phases solides, que nous avons utilisé tout au long de ce travail. Le travail est clôturé par une étude de prévision par la méthode du plan d'expérience, sur le rendement d'extraction des ions Cd^{2+} , UO_2^{2+} et Eu^{3+} .

Mots clés : Extraction en phase solide, Acides phosphoniques, Résine de Merrifield, PolyÉthylèneImine, Fonctionnalisation, Cd(II), Cu(II), $UO_2(II)$, Eu(III), Etude cinétique, Etude thermodynamique.

Abstract

Water pollution by metal species has become a major problem for environmental contamination in several countries. Solid phase extraction is specially adapted to the extraction of metal species in aqueous media, low concentration, high extraction yield, up to the total extraction, fast kinetic separation, low cost, reversible process and reduced amount of organics solvents. The use of organophosphorous materials as chelating agent in solid phase extraction was interesting by many researchers. The aim of this work involves in solid phase extraction of metals (Cadmium, Uranyl, Europium, Copper) with acidic organophosphorous materials. The effect of some operating parameters such as contact time, agitation, pH, concentration etc., has examined in experimental studies. In order to validate the performance of phosphonic extractants, kinetics, thermodynamics and diffusional studies were also developed throughout this work. The work was finished by the validation of results with experimental design of extraction yield for Cd^{2+} , UO_2^{2+} et Eu^{3+} ions, using chelating Merrifield resin as extractant.

Keywords: Solid phase extraction, Phosphonic acids, Merrifield resin, PolyEthyleneImine, chelation, Cd (II), Cu (II), UO_2 (II), Eu (III), kinetic study, thermodynamic study.