



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



UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)
Pour l'obtention du diplôme de

Master

Option : Sciences Séparatives & Environnement

Thème

*Extraction liquide-solide de Samarium(III)
par la résine chelex 100*

Présenté par:

M^{elle} Belbachir Ihssane

Soutenu le 15/06/2014

Devant les membres de jury:

Président :

M^r ABDERRAHIM Omar

Examineurs:

M^r BELKHOUCHE nasr Eddine

M^r MAKHOUKHI Benamar

Rapporteur :

M^r DIDI Mohamed Amine

Maître de Conférences A Université A.B de Tlemcen

Maître de Conférences A Université A.B de Tlemcen

Maître de Conférences A Université A.B de Tlemcen

Professeur à Université A.B de Tlemcen

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A la mémoire de mon cher père.

A ma chère maman Nedjoia qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ses sacrifices et privations ne l'ont pas empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.

A mon cher frère Mohammed-Said, qui n'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager.

A ma sœur Amina et son mari Amer Laid qui étaient toujours à mes côtés.

A l'épouse de mon frère Mohammed-Said Salima et leur beau fils Moussa qui est la joie de la maison.

A ma grande famille, grande et petite.

A tous mes amies : Nadia, Siham, Sara, Aicha et Khadidja.

Je tiens finalement à exprimer mes profonds sentiments pour mon fiancé Benbekhti Ismail qui m'aide gentiment à prendre les bonnes décisions dans ma vie. Je le remercie très chaleureusement pour son soutien et sa confiance.

Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer mes remerciements.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir aidé à réaliser ce discret travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou Bekr BELKAID. Il a été dirigé par Monsieur DIDI Mohamed Amine, Professeur à l'université de Tlemcen. Je lui exprime ma gratitude de m'avoir dirigé, encouragé et surtout aidé afin de réaliser ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Abderrahim Omar Maître de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie les membres du jury, Monsieur Belkhouché Nasr Eddine et Monsieur Makhoukhi Benamar Maîtres de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen qui ont bien voulu examiner ce travail.

Je remercie tous les enseignants de mon cursus universitaire qui ont contribué à ma formation.

Je suis reconnaissante à toute l'équipe du Laboratoire LTSP surtout M^{elle} Benaouda Waffaâ qui s'est toujours intéressée à mon travail qu'elle a agrémenté de conseils judicieux et très appréciés et qui m'ont permis l'accès au matériel.

Je remercie très chaleureusement M^{me} Rekkab Afaf qui a ménagé efforts pour que ce mémoire puisse voir le jour.

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I	
Partie Théorique	
A. Technique d'extraction	02
I. L'extraction liquide-solide	02
1. Introduction	02
2. Caractérisation du système d'extraction	02
3. Choix de la phase solide	03
4. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide	03
B. Généralité sur les lanthanides	05
I. Introduction	04
II. Propriétés physiques	05
III. Configurations électroniques et propriétés chimiques	06
IV. Méthodes d'extraction	06
V. Applications industrielles	07
VI. Samarium	08
1. Historique	08
2. Caractéristiques	09
3. Utilisations.....	09
4. Effet sur la santé	10
5. Impact sur l'environnement	11

C. Aspect théorique sur les résines	13
I. Introduction	13
II. Définition	13
III. Propriétés générales des résines	13
IV. Résines fonctionnalisées	14
4.1. Chelex 100	15

Chapitre II
Partie expérimentale

I. Introduction	16
II. Produits chimiques utilisés	17
III. Appareils et verreries utilisés	17
IV. Préparation des produits	17
1. Préparation d'une solution de Samarium à $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	17
2. Préparation de la solution d'arsénazo(III) à $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	17
V. Procédé d'extraction	17
1. Dosage de la solution aqueuse de Samarium	18
VI. Extraction de Samarium	18
1. Détermination du temps d'équilibre.....	18
VII. Etude paramétrique.....	18
1. Effet du volume de la phase aqueuse	18
2. Effet de la vitesse d'agitation	19
3. Effet de la concentration	19
4. Effet du pH initial de la phase aqueuse	19
5. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	19

6. Effet de la température	20
VIII. Etude de l'élution	20

Chapitre III

Résultats et discussion

I. Courbe d'étalonnage	21
II. Etude de l'extraction de Samarium (III)	23

A. Etude cinétique

1. Introduction	23
2. Détermination du temps d'équilibre	23
3. Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption	25
4. Modèle cinétique	26
📊 Modèle du pseudo premier ordre	26
📊 Modèle du pseudo second ordre	27
5. Modèle de diffusion	28
❖ 1 ^{ère} situation	29
❖ 2 ^{ème} situation	29
❖ 3 ^{ème} situation	30

B. Etude paramétrique

1. Effet du volume de la phase aqueuse	32
2. Effet de la vitesse d'agitation	33
3. Effet de la concentration initiale en Sm(III)	34
a. Isotherme d'adsorption	36
📊 Isotherme de Langmuir	36
📊 Isotherme de Freundlich	37
4. Effet du pH initial de la phase aqueuse	39

5· Effet de la force ionique	41
• Avec le Thiocyanate de Potassium	41
• Avec le Thiosulfate de Sodium	42
6· Effet de la température	43
✚ Etude thermodynamique	44
A· Etude de l'élution	46
Conclusion générale	48
Références bibliographiques	49

Introduction générale

Les méthodes physico-chimiques comme la précipitation, l'oxydo-réduction, les méthodes électrochimiques, la distillation, la filtration, l'échange d'ions et les techniques membranaires sont largement utilisées pour extraire des métaux dans voie hydrométallurgique.

Ces dernières années beaucoup de chercheurs se sont intéressés à l'extraction liquide-solide à cause de sa simplicité par rapport à l'extraction liquide-liquide. L'objectif de notre travail se situe dans ce cadre.

✓ Dans la première partie, on se propose d'optimiser les conditions d'extraction de Samarium (III), à partir d'une solution aqueuse de Nitrate de Samarium hexa-hydraté par une résine sodique. Les paramètres à étudier sont le temps d'agitation, la concentration initiale en Sm(III), le pH initial de la phase aqueuse, le volume initiale de la phase aqueuse, la vitesse d'agitation, la température et la force ionique de la phase aqueuse.

La cinétique et les isothermes d'adsorptions ont été étudiées dans le but de décrire le modèle d'adsorption de Samarium (III) par la résine. La capacité maximale de rétention de Samarium (III) a été déterminée, ainsi une étude thermodynamique a été réalisée et les paramètres thermodynamiques ont été calculés (ΔG , ΔH , ΔS).

✓ Dans la deuxième partie, on essaye d'optimiser les conditions de l'élution de Sm (III) retenue sur la résine. Les paramètres sont la nature de l'éluant et sa concentration.

Ce travail s'articule autour de trois parties:

Une partie bibliographique dans laquelle sont introduites toutes les notions et définitions nécessaires pour la compréhension de ce que nous allons faire.

Une partie expérimentale décrivant l'ensemble des expériences effectuées pour la mise en œuvre de ce travail.

Une partie résultats et discussion dont laquelle sont traités les résultats obtenus et les interprétations.

Le mémoire sera finalisé par une conclusion générale.

Partie théorique

A. Technique d'extraction

L'extraction est une technique de séparation. Cette technique utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction doit être non ou peu miscible avec les composants principaux du mélange, alors que le composé à extraire possède plus d'affinités avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange.

1. L'extraction liquide-solide

1. Introduction

L'extraction liquide-solide est un procédé de transfert de matière d'un ou de plusieurs espèces métalliques d'une phase liquide vers une phase solide. [1]

La technique d'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, les caractéristiques de sélectivités d'extractant imprégné dans une phase organique et la simplicité des équipements. [1-2]

2. Caractérisation du système d'extraction

Le soluté(A) se partage entre deux phases et l'équilibre suivant s'établit:



$[A]_L$ et $[A]_S$ représentent la concentration du soluté A dans la phase liquide et la phase solide respectivement. Le coefficient de partage K_D est défini par la relation suivante [1]:

$$K_D = [A]_L / [A]_S \quad (02)$$

3. Choix de la phase solide

Le choix de la phase solide (résine) est régi par les critères suivants:

- La phase solide doit être insoluble dans l'eau,
- Possibilité d'être imprégnée ou fonctionnalisée par des extractants organiques,
- Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
- Simplicité du procédé de recyclage.

4. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide

La récupération d'ions métalliques dans une extraction Liquide-Solide peut se faire par l'un ou une combinaison des mécanismes suivants:

- Adsorption,
- Partage,
- Echange d'ions,
- Complexation,
- Chélation.

B. Généralité sur les lanthanides

1. Introduction

Le groupe des lanthanides est constitué par quinze éléments dans la classification périodique des éléments chimiques de Mendeleïev. Ils occupent dans ce tableau une position particulière, puisque tous sont paradoxalement réunis dans le même bloc f, ce qui conduit à l'écriture d'une ligne supplémentaire, en dehors du tableau, tout comme pour le groupe des actinides. La famille commence par le lanthane, de numéro atomique 57, et se termine par le lutétium de numéro 71. Le tableau 1 présente quelques-unes de leurs caractéristiques physico-chimiques élémentaires. Deux autres éléments s'ajoutent à cette famille: le scandium (Sc, n°21) et l'yttrium (Y, n°39), en raison des grandes analogies de leurs comportements chimiques.

Pour cela on préfère souvent utiliser le nom générique de terres rares (nom dérivé du grec ancien qui signifie « reste caché ») ; appliqué au lanthane en raison de la difficulté de l'isoler de l'oxyde de cérium), qui regroupent les lanthanides.

Ce nom est historiquement associé à la difficulté que les chimistes avaient à les isoler sous une autre forme chimique que l'oxyde, très réfractaire [3-4].

Tableau 1 : Configuration électronique de quelques lanthanides

Elément chimique			Configuration électronique	Rayon ionique
57	La	Lantane	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^0 5d^1$	–
58	Ce	Cérium	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^1 5d^1$	102 pm
62	Sm	Samarium	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^6$	185 pm

II. Propriétés physiques

Ce sont des métaux électropositifs trivalents brillants avec un éclat argenté qui ternissent rapidement lorsqu'ils sont exposés à l'air libre. Ils sont de moins en moins mous au fur et à mesure que leur numéro atomique augmente. Leur température de fusion et leur température d'ébullition sont élevées. Ils réagissent violemment avec la plupart des non-métaux et brûlent dans l'air.

Ces éléments ne sont pas rares dans le milieu naturel, le cérium (Ce) étant le 26^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre. Le néodyme Nd est plus abondant que l'or, et le thulium Tm est plus abondant que l'iode. Ils vérifient assez bien l'effet d'Oddo-Harkins, selon lequel les éléments de numéro atomique supérieur à 4 sont plus abondants dans l'univers lorsqu'ils ont un numéro atomique pair que lorsqu'il est impair.

Les lanthanides forment une série chimique très homogène caractérisée par le remplissage progressif de la sous-couche électronique 4f, à l'exception du lutécium Lu qui appartient au bloque d. Ces éléments sont tous des terres rares. Ils sont chimiquement très similaires au lanthane, d'où leur nom. On les trouve naturellement sous forme de cations trivalents, à l'exception du cérium (qui présente les états +3 et +4) et de l'euporium Eu (qui présente les états +2 et +3). En raison de leur similitude poussée, on les représente souvent indistinctement avec le pseudo-symbole chimique Ln, désignant n'importe quel lanthanide.

Les lanthanides plus lourds que Ce atteignent difficilement le degré d'oxydation +4. Ceci s'explique par le fait que les orbitales f sont relativement internes: il est difficile d'enlever des électrons f, ces électrons sont également peu disponibles pour former des liaisons covalentes, ce qui explique que les ions des éléments de ces séries, forment des complexes sans préférence quant à leur géométrie de coordination. D'une manière générale, les lanthanides sont très électropositifs.

Le rayon ionique des cations décroît tous au long de la période en vertu du phénomène appelé contraction des lanthanides: l'efficacité d'écrantage du noyau par les électrons d'une orbitale f est en effet assez faible (l'ordre d'efficacité décroissante par orbitale atomique étant $s > p > d > f$) et ne compense pas la charge croissante du noyau atomique quand le numéro atomique augmente. [4]

III. Configurations électroniques et propriétés chimiques

Les terres rares ont toutes la même configuration électronique externe et, de ce fait, des propriétés chimiques très voisines. Les lanthanides ne diffèrent que par la structure d'une couche plus interne: ce sont des éléments dits de transition interne. Cette particularité explique leur regroupement et fait qu'ils possèdent des propriétés physiques et chimiques analogues. Leur grande affinité pour l'oxygène se traduit par une pyrophoricité importante du métal ainsi que par la grande stabilité de la liaison terre rare/oxygène (formation d'oxydes très réfractaires).

Les terres rares se combinent aisément aux anions pour donner des sels, solubles (chlorures, nitrates) ou insolubles (sulfures, fluorures, carbonates, oxalates, phosphates); elles peuvent être mises en jeu dans un grand nombre de composés minéraux de synthèse (borates, molybdates, silicates) et sont également facilement chélatées (liées à deux ou plusieurs sites distincts d'un même ligand) par des molécules organiques pour former des complexes très stables. [3-4]

IV. Méthodes d'extraction

Aucun développement technologique des terres rares n'aurait été possible sans des techniques de séparation très élaborées, rendues nécessaires par la similitude des propriétés chimiques des éléments à isoler. Les cristallisations fractionnées utilisées au début du XX^e siècle, puis les méthodes utilisant les résines échangeuses d'ions ont permis l'accès aux différentes terres rares avec des puretés satisfaisantes et se sont accompagnées des premières applications industrielles (manchons à incandescence, pierres à briquet, applications verrières et métallurgiques). Les exigences des marchés, en qualité et tonnages, ont justifié la mise en pratique des méthodes d'extraction par solvant. Elles ont permis l'obtention industrielle des oxydes ou sels des terres rares avec des puretés de plus en plus élevées (> 99,99 %), indispensables pour des applications en optique essentiellement.

Les lanthanides de faible numéro atomique, c'est-à-dire les plus légers, se rencontrent essentiellement dans les minéraux de monazite (LnPO_4); les plus lourds sont extraits surtout de la gadolinite. Le prométhium, qui ne possède que des isotopes radioactifs, a été séparé des produits de fission de l'uranium 235. Leurs propriétés physiques et chimiques étant très

voisines, leur séparation est difficile. Elle se fait principalement par cristallisation fractionnée, échange d'ions sur résine et extraction par solvant. Les métaux sont obtenus soit par électrolyse des chlorures fondus, soit par réduction des chlorures ou des fluorures anhydres, respectivement par le sodium (pour les lanthanides légers) ou le magnésium (pour les lanthanides lourds). Ils sont ensuite purifiés par distillation. [4]

V. Applications industrielles

Les grandes applications industrielles mettent en œuvre des terres rares de natures et de spécificités fort différentes. En métallurgie, leur rôle principal est celui de piège à oxygène, soufre ou autres éléments délétères pour les propriétés des fontes ou des aciers. Très souvent employées comme additifs structuraux, elles permettent aussi de contrôler la morphologie des inclusions de sulfures dans les aciers et la sphéroïdisation des impuretés de graphite dans les fontes (amélioration de la ductilité des matériaux ainsi que de leur résistance thermique ou mécanique).

Dans le domaine de la catalyse, les propriétés chimiques des terres rares leur confèrent un intérêt considérable pour améliorer la stabilité, l'activité ou la sélectivité des systèmes catalytiques. Ainsi, les catalyseurs multifonctionnels permettant de réduire les teneurs des gaz d'échappement en monoxydes de carbone et d'azote et en hydrocarbures sont constitués de métal précieux déposé sur un support d'alumine comportant de l'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium, dans des teneurs de l'ordre de 20 % en poids, joue le rôle, grâce à ses propriétés oxydo-réductrices, de régulateur de la teneur en oxygène du mélange gazeux (meilleure activité catalytique globale).

Les applications industrielles des terres rares dans le domaine de la céramique et du verre sont très variées: obtention du pourpre (néodyme), du vert (praséodyme) ou du rose (erbium) dans les verres de cristallerie ou ophtalmiques. Le cérium combiné au titane permet de réaliser un jaune vif, très utilisé pour les articles de table, mais son utilisation principale s'effectue dans le domaine de la décoloration: il oxyde certaines impuretés, colorées (fer divalent) ou, du fait de sa forte absorption des ultraviolets et des électrons, évite le noircissement des verres sous l'effet de ces radiations (vitres, bouteilles, verres de lunettes soumis en permanence aux ultraviolets, face avant de tubes télévision ou fenêtre sous rayonnement de haute énergie). Quant au lanthane, il permet l'obtention de verres boratés à haut indice de réfraction et faible dispersivité, indispensables en

optique de précision pour la réalisation d'objectifs photographiques ou de lentilles de microscopes par exemple.

Les émissions lumineuses quasi monochromatiques sont mises à profit pour l'obtention de performances exceptionnelles en télévision, éclairage ou radioluminescence. Les luminophores aux terres rares utilisés pour l'éclairage ont permis la réalisation de tubes fluorescents trichromatique: la radiation ultraviolette, émise par des gouttelettes de mercure excité entre deux électrodes, est transformée en lumière visible au moyen de trois luminophores dont les activateurs émettent chacun une des couleurs fondamentales (europium divalent pour le bleu et trivalent pour le rouge, terbium pour le vert). Les rendements lumineux et les durées de vie de ces tubes sont plusieurs fois supérieurs à ceux des lampes à incandescence traditionnelles.

En radioluminescence, une absorption intense des rayons X, un excellent rendement de conversion en lumière visible et une longueur d'onde d'émission bien adaptée à la sensibilité maximale des émulsions photographiques utilisées font des luminophores aux terres rares les matériaux de choix dans les écrans utilisés pour transformer une image radiologique médicale en image optique.

Les propriétés magnétiques exceptionnelles obtenues dans les alliages «élément de transition/terre rare» sont mises en œuvre dans les aimants permanents (SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). La plus spectaculaire conséquence de leur utilisation a été la miniaturisation des aimants, ce qui s'est traduit en haute-fidélité ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) par une diminution considérable du volume des haut-parleurs ou des micros (casques de baladeurs, notamment). D'autre part, le faible coût et les excellentes propriétés magnétiques des aimants au néodyme en font des matériaux prometteurs pour le remplacement des électroaimants (en particulier dans l'industrie automobile pour remplacer les bobinages). [4]

VI. Samarium

1. Historique

Le samarium a été découvert par spectroscopie en 1853 par le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac, par l'observation de ses fines raies d'absorption dans le didymium. Il fut isolé (sous forme d'un mélange de deux oxydes) à Paris en 1879 par le chimiste français Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran à partir de la Smarskite-(Y) [17], un minéral de formule chimique

$[(Y, Ce, U, Fe)_3(Nb, Ta, Ti)_5O_{16}]$. En 1901, le chimiste français Eugène Anatole Demarçay réussit à séparer les deux oxydes et à découvrir ainsi l'euporium. Le nom du samarium provient de celui de la samarskite découverte par le Colonel Samarsky dans une mine de l'Oural.

2· Caractéristiques

Le samarium est un métal rare sur la Terre. Il est de couleur argentée, relativement stable à l'air libre et s'enflamme spontanément à 150 °C. Trois modifications de la structure du métal existent notamment à 734 °C et 922 °C.



Figure 1: Samarium

3· Utilisations

- **Aimants permanents:** en alliage avec le cobalt sous formes de $SmCo_5$ et de Sm_2Co_{17} . Les aimants en $SmCo_5$ possèdent la résistance de démagnétisation la plus élevée connue à ce jour.

- **Capteur de neutrons:** le samarium possède une très grande capacité de capture des neutrons thermiques. Ses isotopes sont des produits de fission communs dans les réacteurs nucléaires particulièrement l'isotope 149 qui est un poison neutronique, le samarium 149 s'accumule dans le cœur du réacteur créant une perte de réactivité que l'on appelle l'empoisonnement au samarium, dont le mécanisme est proche de l'empoisonnement au xénon.

- **Électronique:** des condensateurs céramiques utilisent un diélectrique à base d'oxydes de lanthane, de néodyme ou de samarium.

- **Optique:** ajouté au verre, son oxyde Sm_2O_3 permet une forte absorption de l'infrarouge.

- **Médecine:** Le ^{153}Sm est utilisé en radiothérapie symptomatique, principalement pour soulager les douleurs dues aux métastases osseuses.

- On le retrouve aussi dans les microphones de guitares électriques comme dans les barres de contrôle de certains réacteurs nucléaires.

Produits disponibles :

Tableau 2 : Des produits disponibles de Samarium et leurs applications

Produit	Principales applications
Samarium oxyde	Catalyseur, céramique, le verre, l'absorption des neutrons.
Samarium métal	Aimants, cibles de pulvérisation
Sm-Eu-Gd concentré	L'industrie nucléaire

4. Effet sur la santé

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

Effet biologique

Le samarium métallique n'a pas de rôle biologique connu dans le corps humain. Les sels de samarium sont réputés stimuler le métabolisme, mais il n'est pas certain que cet effet provienne du samarium lui-même plutôt que des autres lanthanides présents avec lui. La quantité totale de samarium chez l'adulte est de l'ordre de 50 μg , essentiellement dans le foie et les reins avec environ 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ dans le sang.

Après ingestion, seuls 0,05 % des sels de samarium sont absorbés dans le sang, le reste étant directement excrété. [5]

Depuis le sang, environ 45 % du samarium passe dans le foie et 45 % se dépose à la surface des os, où il demeure environ dix ans, les 10 % restants étant à leur tour excrétés. Le samarium n'est généralement pas absorbé par les plantes dans des quantités mesurables et n'entre donc pas dans l'alimentation humaine. Les sels du samarium insolubles dans l'eau ne sont pas toxiques, ceux qui sont solubles l'étant légèrement. [6]

5. Impact sur l'environnement

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

Tableau 3: Propriétés du Samarium

Informations générales	
Nom, Symbole, Numéro	Samarium, Sm, 62
Série chimique	Lanthanides
Groupe, Période, Bloc	IIIB, 6, f
Masse volumique	7,520 g·cm⁻³(25 °C)
Couleur	Blanc argenté

Propriétés atomiques	
Masse atomique	150,36 ± 0,03 uma
Rayon atomique	185 pm (238 pm)
Rayon de covalence	1,98 ± 0,08 Å
Configuration électronique	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Electron par niveau d'énergie	2, 8, 18, 24, 8, 2
Etat(s) d'oxydation	+ 3
Oxyde	Basique
Structure cristalline	Rhomboédrique
Propriétés physiques	
Etat ordinaire	Solide
Température de fusion	1 072 °C
Température d'ébullition	1 794 °C
Energie de fusion	8,63 kJ·mol ⁻¹
Energie de vaporisation	166,4 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	19,98×10 ⁻⁶ m ³ ·mole ⁻¹

Divers	
Electronégativité (Pauling)	1,17
Chaleur massique	200 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
Conductivité électrique	0,956×10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique	13,3 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

C. Aspect théorique sur les résines

I. Introduction

L'invention des résines date du milieu XIX^e siècle après la découverte du procédé d'échange ionique, Thompson et Way remarquèrent que le sulfate d'ammonium se transforme en sulfate de calcium après percolation à travers un tube rempli de terre. En 1909, GANS adoucit l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium. En 1935, Liebknecht et Smit découvrirent que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations. Par ailleurs, Adams et Holmes inventèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques. En 1944, Alelio inventa la première résine à base de polystyrène puis suivra l'invention des résines macro poreuses fortement réticulées, et enfin entre 1970 et 1972 un nouveau type de résines échangeurs d'anions à squelette polyacrylique apparut sur le marché [7].

II. Définition

Une résine est un composé macromoléculaire naturel ou synthétique, insoluble, utilisé dans la fabrication des matières plastiques, peintures et adhésifs. [7-8]

Les résines synthétiques sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses.

III. Propriétés générales des résines

Une résine est définie par les propriétés générales suivantes [9-10]:

❖ **Taux de réticulation:** C'est le pourcentage du monomère réticulant dans une résine (divinylbenzène par exemple). L'augmentation du taux de réticulation rend la résine plus dure (moins élastique). La réticulation renforce l'insolubilité de la résine, modifie ces propriétés mécaniques et réduit son gonflement.

❖ **Granulométrie:** Indique la taille (diamètre) moyenne des billes de résines.

❖ **Sélectivité:** distingue les résines en fonction de leur propension à fixer certains ions.

❖ **Porosité du squelette:** Indique l'existence de canaux et/ou de pores de tailles définies variables suivant leur type. La porosité d'une résine est équivalente au volume d'eau que peut contenir la résine (à l'intérieur du squelette).

❖ **Stabilité et longévité:** Mesure la nature du squelette à rester stable durablement, en gardant sa capacité d'échange initiale en dépit de l'élévation de la température, exposition prolongée à la lumière, contact direct avec des acides et des bases et contre tout facteur extérieur agressif.

❖ **Capacité d'échange (CE):** C'est la quantité d'ions que peut fixer une masse ou un volume donné de résine. Pour un échangeur d'ions, la capacité d'échange est le nombre de groupements fonctionnels (sites acides ou basiques) fixes contenus par unité de masse ou de volume. Elle est généralement exprimée en équivalents d'ions par kilogramme de résine (échangeur d'ions) sèche.

IV. Résines fonctionnalisées

Le procédé d'échange ionique peut être défini comme un échange réversible d'ions, entre un solide et un liquide, échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide, appelé résine. L'échangeur d'ions est une substance solide qui, placée dans un liquide, a la faculté de libérer des ions ou de fixer les ions contenus dans ce liquide. Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques. Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeuses d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeuses de cations (résines dites cationiques). Elles sont régénérables: c'est-à-dire qu'elles peuvent être remisent sous leurs formes initiales par un lavage adéquat. Il existe des échangeuses d'ions sélectives qui fixent exclusivement une espèce particulière d'ions. Le nombre de résines échangeuses d'ions sur le marché ne cesse de croître; certaines sont fabriquées à la demande pour des usages particuliers. Actuellement, les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans le traitement des eaux industrielles et domestiques, la production d'eau ultra pure très demandée par l'industrie électronique et pharmaceutique. Des résines sont aussi utilisées comme catalyseurs dans plusieurs procédés industriels. Les résines échangeuses d'ions se présentent sous forme de petites billes. Le haut niveau que la technologie de synthèse des résines a atteint a permis aujourd'hui aux fabricants de focaliser les efforts sur l'amélioration des propriétés physico-chimiques des résines,

telle que la stabilité dans des milieux agressifs, la porosité, la surface spécifique, l'hydrophobie/hydrophilie, la capacité d'échange et la sélectivité. [11]

5.1. Chelex 100

❖ La formule générale

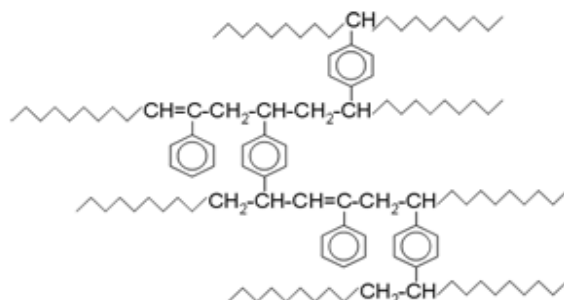


Figure 2 : *Styrène divinylbenzène copolymère*

La Chelex 100 dans sa forme sodique est du Polystyrène-divinylbenzène Iminodiacétique sodium.

Selon le pH du milieu, elle peut prendre différentes formes (voir [Figure 3](#)).

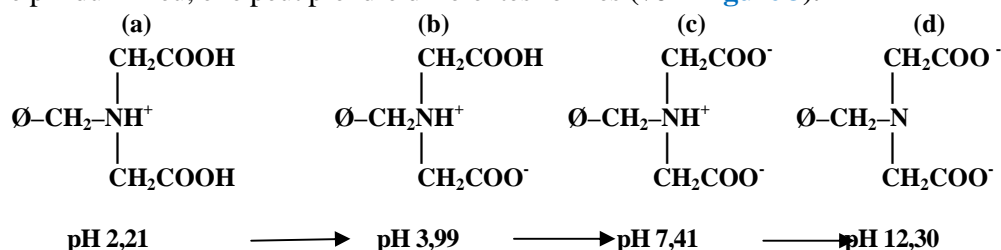


Figure 3: *Différentes formes de la résine Chelex 100*

Dans notre travail, le domaine de pH étudié sera entre 2,00 à 5,04.

❖ Propriétés générales de Chelex 100

Tableau 4: *Certaines propriétés de la résine*

Type	Chelex 100
Forme ionique	Na ⁺
Groupe fonctionnelle	acid Iminodiacétique
Matrice	Polystyrène-divinylbenzène
Structure	Macroporeuse
pH	0-14
Taille des pores	0.3-1.0 mm
Capacité	0.4 mmol/mL
Apparence	Blanche

Partie expérimentale

1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

Mon travail porte sur:

- A. Etude de l'extraction de Samarium(III) à partir d'une solution aqueuse par une résine fonctionnalisée (Chelex 100).
- B. Etude de la désorption de Samarium(III) retenu sur la résine fonctionnalisée.

La technique d'extraction utilisée est l'extraction Liquide-Solide.

Le Samarium(III) est analysé par spectrophotométrie visible. Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption, et qui sont:

- ✓ Effet du temps d'agitation,
- ✓ Effet de volume de la phase aqueuse,
- ✓ Effet de la vitesse d'agitation,
- ✓ Effet de la concentration initial de Sm(III),
- ✓ Effet d'ajout de HNO_3 (Effet du pH initial de la phase aqueuse),
- ✓ Effet de la température,
- ✓ Effet de la force ionique de la phase aqueuse,

Ainsi que les paramètres suivants sur la désorption de Samarium:

- ✓ Effet de la nature et de la concentration de l'éluant.

II· Produits chimiques utilisés

Solution tampon à pH=4 (VWR PROLABO), Arsenazo (III) (M=820,34 g/mol) (Alfa Aésar), Nitrate de Samarium (III) hexa-hydrate (NO₃)₃Sm.6H₂O (ALDRICH), Acide nitrique HNO₃ (69%), Acide chlorhydrique HCl (38%) ORGANICS, Thioscyanate de Potassium (M=97,18 g/mol) (Merck), Thiosulfate de Sodium (M=158,11 g/mol), Résine sodique (CHELEX 100) (50-100 mesh) (SIGMA).

III· Appareils et verreries utilisés

On a utilisé un pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée, une balance analytique (OHAUS), un spectrophotomètre UV-VISIBLE (Specord 210 plus), une plaque agitatrice avec régulateur de température (Yellow Line), un agitateur magnétique multiposte (Kika-Werke), une micropipette (Accumax) et de la verrerie ordinaire (bêchers, erlenmeyers,...) et de mesure (fioles jaugées, pipettes,...).

IV· Préparation des produits

1· Préparation d'une solution de Samarium à 10⁻³ mol·L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 100mL, on introduit 0,044g de Samarium (III) nitrate hexa-hydrate (NO₃)₃Sm.6H₂O (444,47 g.mol⁻¹), puis on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

2· Préparation de la solution d'arsenazo(III) à 10⁻³ mol·L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit une masse d'arsenazo (III) = 0,082g. La dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

V· Procédé d'extraction

L'extraction liquide-solide de Samarium est réalisée dans des béchers de 10 mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5mL) est mis en contact avec une quantité pesée, pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions

fixées de la vitesse d'agitation etc... A la fin de l'extraction, les deux phases liquide et solide sont séparées, puis la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

1. Dosage de la solution aqueuse de Samarium

Le dosage de Samarium, avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-arsenazo(III) (650 nm). Diverses solutions de Sm(III) à différents concentrations ont été préparées et pour chaque solution 100 μ L a été prélevé et a été mis dans un tube à essais contenant 1,8 mL de la solution tampon et 1mL de la solution d'arsenazo (III). Pour la référence, on introduit dans un tube à essais les mêmes solutions d'arsenazo (III) et de tampon mais en remplaçant la solution de Samarium par de l'eau distillée.

VI. Extraction de Samarium

1. Détermination du temps d'équilibre

La détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre le maximum d'extraction se fait par une étude cinétique.

Pour cela, on prend des béchers dans lesquels on introduit la même quantité de résine fonctionnalisée (0,1g) et on ajoute 5 mL d'une solution de Samarium, et on applique une agitation de 1000 tpm à l'aide d'un agitateur magnétique multipostes pendant une durée de temps déterminée et différente (allant de 2 à 60 minutes) pour chaque mélange. Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par UV-Visible. Pour chaque mélange on calcule le rendement d'extraction et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps.

VII. Etude paramétrique

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de Samarium par la résine CHELEX 100, différents paramètres ont été étudiés:

1. Effet de volume de la phase aqueuse

Dans des béchers, on introduit les mêmes quantités de résine (0,1g). A chaque bêche, on ajoute des volumes différents de Sm^{3+} . On met les béchers sous agitation de 1000 tpm

pendant 10 min. Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par UV-Visible.

2· Effet de la vitesse d'agitation

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire est suivi. On met en contact une quantité de résine (0,1g) et 5 mL de la solution de Samarium de concentration 10^{-3} M et sous les mêmes conditions opératoires mais on varie la vitesse d'agitation. Après la séparation des deux phases, une analyse de la phase aqueuse est effectuée sur UV-Visible.

3· Effet de la concentration

Diverses concentrations de solutions de Sm(III) ont été préparées dans des béchers de 10mL et mélangées chacune avec la résine de même masse = 0,1g et mises sous agitation de 200 tpm pendant 10 min. Les deux phases sont séparées et des prélèvements ont été faits pour l'analyse avec UV-Visible.

4· Effet d'ajout de HNO_3 (Effet du pH initial de la phase aqueuse)

Dans des tubes à essais, on introduit 10mL de la solution de Samarium de concentration 10^{-3} M à laquelle on ajoute 10 μ L d'acide nitrique à différentes concentrations (cet ajout permet d'avoir des solutions de Samarium à des pH différents mais en gardant constante la concentration en Sm^{3+}). Dans des bêche on introduit une masse de la résine = 0,1g et on y ajoute 5 mL de solution de Samarium dont le pH a été fixé. Les deux phases sont mises sous agitation de 200 tpm durant 10 min. Après que le temps soit écoulé, on sépare les deux phases. Des prélèvements de 100 μ L de la phase aqueuse sont effectués pour analyse sur UV-Visible.

5· Effet de la force ionique de la phase aqueuse

- ***Avec le Thiocyanate de Potassium***

A chaque mélange de solution de Sm(III) de mêmes concentrations initiales, même volume (5mL), même pH initial et même masse de la résine (0,1 g); on ajoute une quantité mesurée et différente de KSCN. Chaque mélange est soumis à une forte agitation de 200 tpm pendant le temps d'équilibre de 10 min. Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par UV-Visible.

- **Avec le Thiosulfate de Sodium**

L'extraction est réalisée de la même manière que précédemment décrite.

6·Effet de la température

Dans des béchers, on introduit les mêmes quantités de résine (0,1g), ensuite on ajoute les mêmes volumes de Samarium de concentration 10^{-3} M (5 mL) sous une agitation de 200 tpm pendant 10 min, mais à différentes températures. Pour cela on utilise une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température.

Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées et un prélèvement de 100 μ L de la phase aqueuse est analysé par UV-Visible.

VIII· Etude de l'éluion

Dans un erlenmeyer, on introduit un volume de 200 mL de la solution de Samarium de concentration 10^{-3} M. On ajoute une masse de 4g de résine et on met sous agitation pendant 1 hr, ensuite on sépare les deux phases. La phase solide (résine) est séchée par un papier absorbant. Dans des béchers de 10 mL on introduit 0,1 g de la résine sèche et on ajoute 5mL des différents éluants:

- HCl (0,5M ; 1M ; 2M)
- HNO₃ (0,5M ; 1M ; 2M)
- L'eau distillée

Les deux phases sont mises sous agitation de 200 tpm durant 10 min. Après, les deux phases sont séparées et des prélèvements ont été faits pour l'analyse par UV-Visible.

Résultats & discussion

Notre travail porte sur l'extraction de Sm(III) à partir de solution diluée, la concentration de la solution à traiter est égale à 10^{-3} M. L'extraction est réalisée par la mise en contact de 0,1g de résine (Chelex 100) et de 10 mL de solution $(\text{NO}_3)_3\text{Sm} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pour doser le Sm(III) on a choisi la technique spectrophotométrie UV/visible.

1. Courbe d'étalonnage

La réaction de l'Arsénazo (III) avec Sm (III) est très rapide pour former un complexe de couleur verte, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 654 \text{ nm}$).

Différentes concentrations de Sm(III) variantes de $1 \cdot 10^{-4}$ M à $10 \cdot 10^{-4}$ M ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

- ✓ 1,8 mL de solution tampon à pH=4.0
- ✓ 1 mL d'Az(III) 10^{-4} M.
- ✓ 100 μL de Sm(III) à différentes concentrations.
- ✓ H_2O comme référence.
- ✓ $\lambda_{\text{max}} = 654 \text{ nm}$.

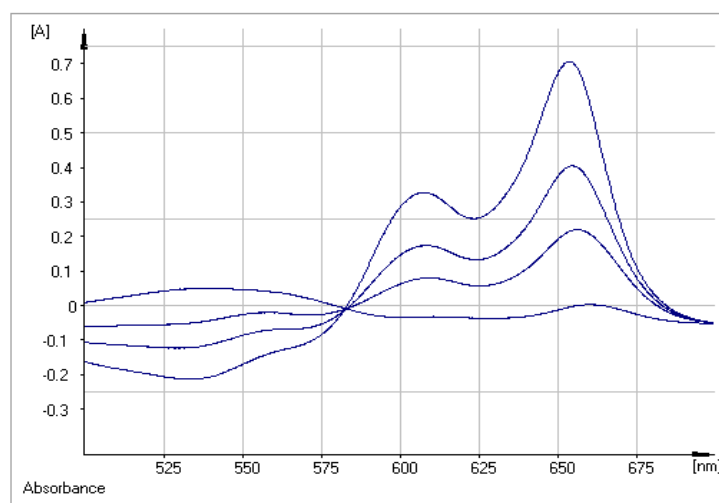


Figure 4 : Evolution de l'absorbance de solutions de samarium à différentes concentrations.

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 5** qui donne l'absorbance d'une solution de samarium en fonction de sa concentration.

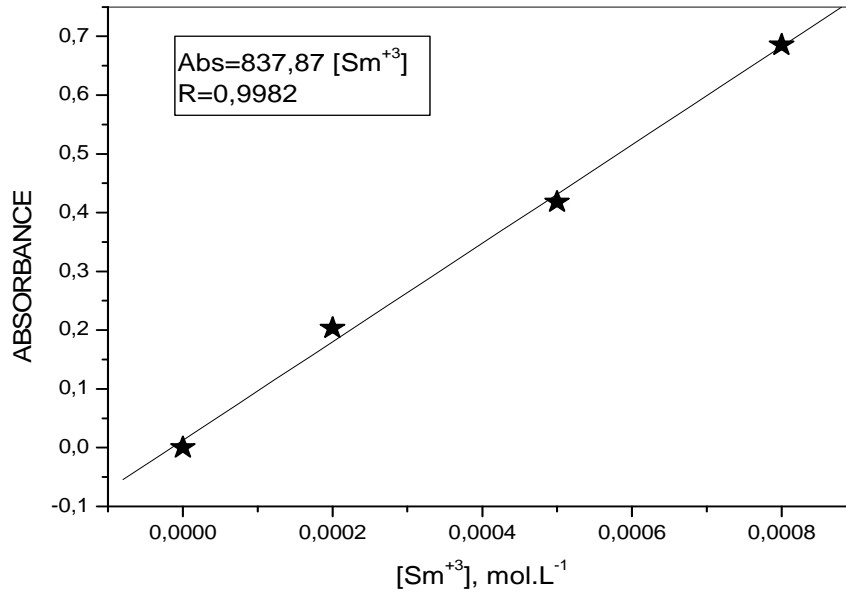


Figure 5: Absorbance des solutions en fonction des concentrations de Sm^{3+}

Dans cet intervalle de concentration, la droite qui donne l'absorbance en fonction de la concentration permet d'appliquer la loi de Beer Lambert

L'équation de la courbe est :

$$\text{Absorbance (\%)} = 837,87 [Sm^{+3}] \quad (03)$$

$$\text{Avec } R = 0,9982$$

Donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée :

$$\text{Absorbance} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L C \quad (04)$$

On peut tirer l'expression qui donne la concentration en Sm(III) pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle $[1,0 \cdot 10^{-4} \text{ et } 10 \cdot 10^{-4} \text{ M}]$.

$$[Sm^{3+}] = \text{Abs} / 837,87 \text{ en mol/L} \quad (05)$$

II. Etude de l'extraction de Samarium (III)

A. Etude cinétique

1. Introduction

L'extraction du Samarium (III), à partir d'une solution de Nitrate de Samarium(III) hexa-hydraté est réalisée sous une agitation de 1000 tpm, de 0,1 g de résine (Chelex 100) et de 5 mL de solution de Samarium à une concentration déterminée dans des béchers de 10 mL. La cinétique est un préalable à toute étude d'extraction car elle permet de déterminer le temps minimum qui peut être un temps d'équilibre ou un temps avant relargage au cours de l'extraction.

2. Détermination du temps d'équilibre

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction [12]. C'est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Sm(III) entre la phase aqueuse et la résine (phase solide). Plusieurs mélanges résine – solution de Sm(III) sont soumis à des agitations de 1000 tpm pendant des temps allant de 2 jusqu'à 60 minutes (mn) et pour une concentration de 10^{-3} M de Samarium. Après la séparation des deux phases, la quantité de Sm(III) restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrique UV-Visible. Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est tracée (**Figure7**). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant [13].

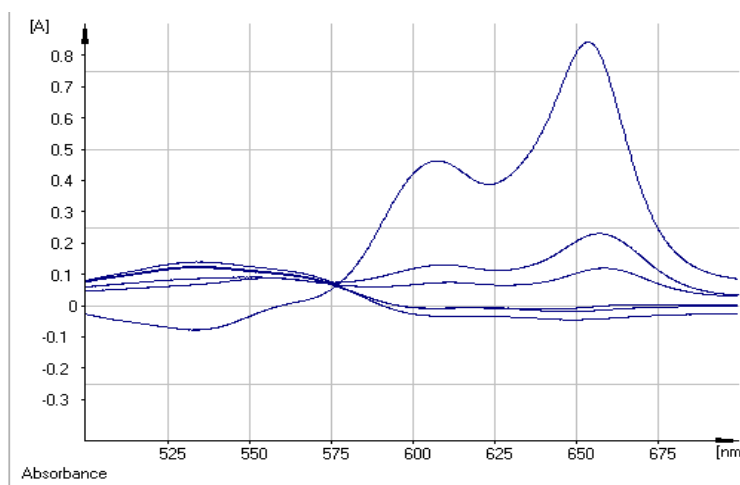


Figure 6: Evolution de l'absorbance des solutions de Samarium, à différents temps d'agitation, en présence d'une solution d'ArsénazoIII

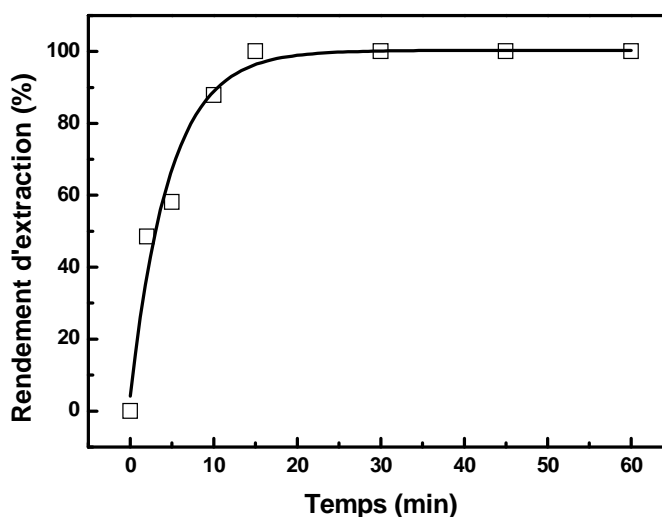


Figure 7: Evolution du rendement d'extraction de Sm(III) par la Chelex 100 en fonction du temps
 $V = 5 \text{ mL}$; $m = 0,1 \text{ g}$; vitesse d'agitation = 1000 tpm ; $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,04$, $T = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$

Le temps d'équilibre est de 15 minutes. Mais comme le rendement est quantitatif, le temps retenu pour l'étude paramétrique est de 10 minutes, nous permettant ainsi par l'étude de divers effets d'augmenter le rendement d'extraction.

La valeur du temps d'équilibre trouvé de Sm(III) par la Chelex 100 montre que le temps d'extraction est plus court que celui trouvé par R. Torkaman et col. [20] qui est 30 minutes.

3. Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption

A partir des résultats de l'étude précédente, on a tracé la courbe donnant l'évolution de la quantité de Sm^{3+} en mg retenue par gramme de sorbant.

Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 5** et la **Figure 8** suivante:

Tableau 5: Résultats de l'effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de Samarium

Temps (min)	2	5	10	15	30	45	60
q, mg.g ⁻¹	3,624	5,050	6,648	7,518	7,518	7,518	7,518

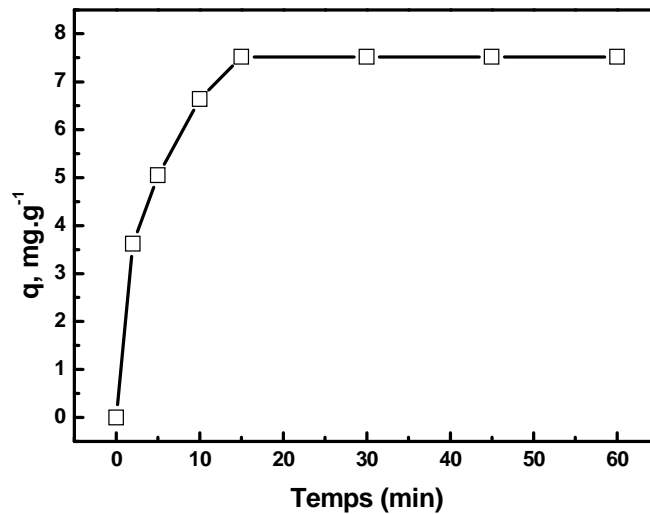


Figure 8: Effet du temps d'agitation sur la capacité de rétention de Sm(III)
V = 5 mL; *m* = 0,1 g; vitesse d'agitation = 1000 tpm ; *pH*_{initial} = 5,04, *T* = 25 ± 1 °C.

La capacité de rétention de Sm^{3+} sur la Chelex 100 augmente rapidement avec le temps. L'équilibre est atteint après 15 minutes. La capacité de sorption maximale en ions Sm^{3+} est $q_m = 7,518 \text{ mg.g}^{-1}$.

4. Modèle cinétique

✚ Modèle du pseudo premier ordre

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [19].

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (06)$$

Où K_1 (mn^{-1}) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (06) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (07)$$

La courbe de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation est représentée dans la **Figure 09**.

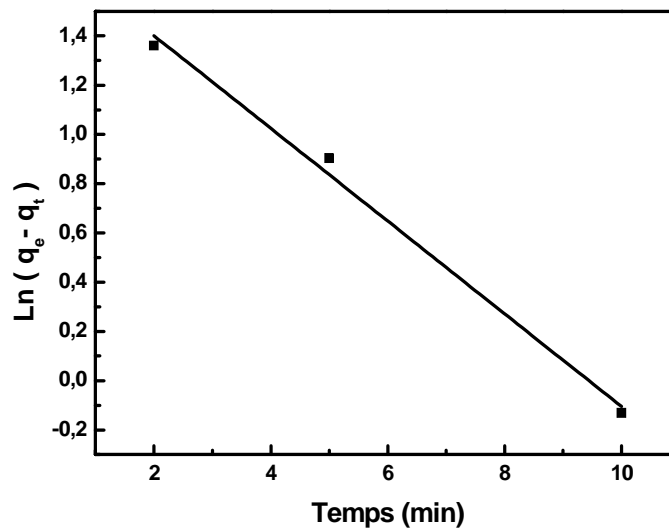


Figure 09: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Samarium par la résine Chelex 100

$V = 5 \text{ mL}$; $m = 0,1 \text{ g}$; vitesse d'agitation = 1000 tpm ; $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,04$, $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le coefficient de corrélation de la droite obtenue, q_e (capacité de rétention théorique) et la constante K_1 calculés sont représentés dans le **Tableau 6**

Tableau 6: Paramètres de l'équation de pseudo premier ordre

C_0 (mol/L)	0,001
K_1 (min ⁻¹)	0,188
R	0,988
q_e (théorique), (mg.g ⁻¹)	5,916
q_e (expérimentale), (mg.g ⁻¹)	7,518

✚ Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [19]. Il est représenté par l'équation (08) suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (08)$$

Où K_2 (mg.g⁻¹.mn⁻¹) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (08) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(q_e^2 K_2)} + \frac{t}{q_e} \quad (09)$$

La courbe de t/q_t en fonction de t est représentée dans la **Figure 10**.

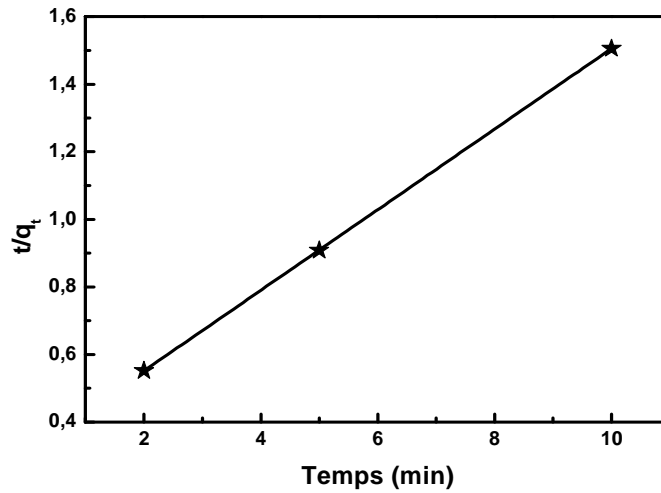


Figure 10: Droite de pseudo second ordre pour l'extraction de Samarium par la résine Chelex 100
 $V = 5 \text{ mL}$; $m = 0,1 \text{ g}$; vitesse d'agitation = 1000 tpm ; $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,04$, $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

De cette figure, on remarque que la courbe est presque une droite. Le coefficient de corrélation obtenue (tableau 15) est très élevé, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique d'extraction de l'ion Samarium par la Chelex 100. Aussi, la capacité de sorption des ions Sm^{3+} (q_e) déduite de ce modèle est plus proche à celle trouvée expérimentalement (**Tableau 7**).

Tableau 7: Paramètres de l'équation du pseudo seconde ordre

C_0 (mol/L)	0,001
coefficients de régressions R	0,999
K_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,045
q_e (théorique), ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	8,38
q_e (expérimentale), ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	7,518

5. Modèles de diffusion

Le processus de diffusion des ions Sm^{3+} dans la résine fonctionnalisée peut se faire en trois étapes distinctes [14]:

1- Transfert du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface externe ou les macropores de la résine par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide,

- 2- Transfert de soluté de la surface externe ou des macropores du sorbant vers les micropores ou les régions intérieures du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers la particule,
- 3- Interactions du soluté avec les sites actifs de l'intérieur de l'adsorbant (réactions chimiques).

❖ *1^{ère} situation*

- Si la diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation 10 est utilisée:

$$-\ln (1 - F) = k t \quad (10)$$

F: est un nombre unidimensionnel, calculé par la relation 11:

$$F = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} \quad (11)$$

L'application de cette formule, pour une concentration initiale de Sm^{3+} dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la **Figure 11**.

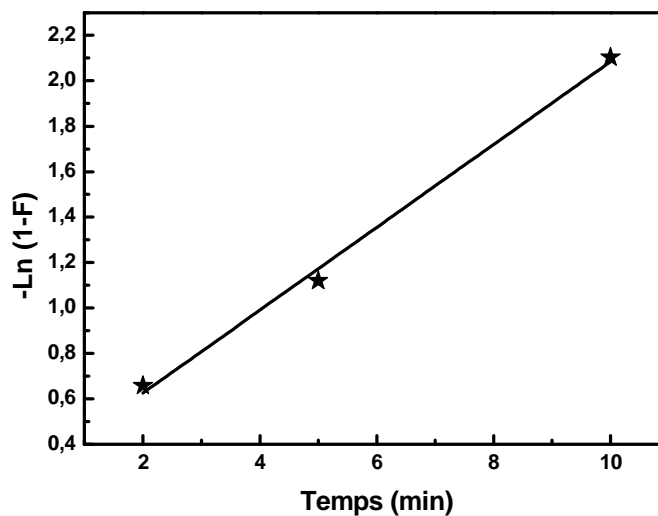


Figure 11: Evolution de $\{-\ln (1 - F)\}$ en fonction du temps

$m_r = 0, 1 \text{ g}, [Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}, V = 5 \text{ mL}, pH_i = 5,04$

❖ *2^{ème} situation*

- Si la diffusion des ions samarium dans la résine fonctionnalisée (à travers les pores de la résine) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (12) est appliquée.

$$-\ln (1 - F^2) = k t \quad (12)$$

L'application de cette formule, pour une concentration initiale en ions Samarium dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la **Figure 12**.

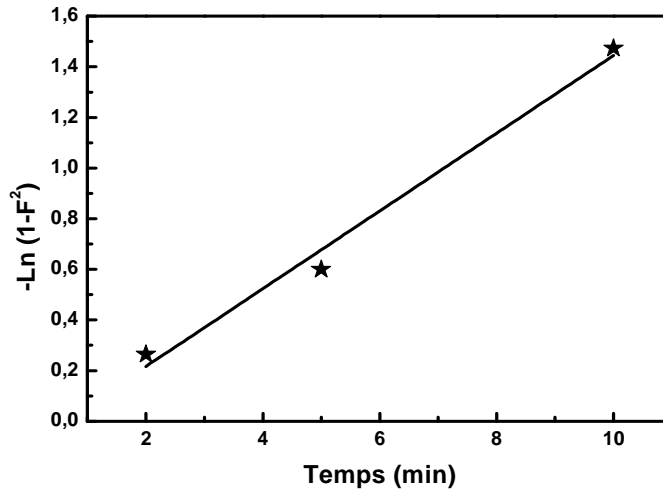


Figure 12: Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps
 $m_r = 0, 1 \text{ g}$, $[Sm^{3+}] = 10^{-3} M$, $V = 5 \text{ mL}$, $pHi = 5,04$

Dans les deux relations (10) et (12), K est la constante de vitesse donnée par l'expression 13:

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (13)$$

Où D_r est le coefficient de diffusion dans la phase résine et r_0 le rayon moyen des billes de la résine ($r_0 = 0,5 \text{ mm}$).

❖ 3^{ème} situation

➤ Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels de la résine contrôle le processus d'adsorption, la relation (14) est utilisée.

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = k t \quad (14)$$

L'application de cette formule, pour une concentration initiale en ions Samarium dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la **Figure 13**.

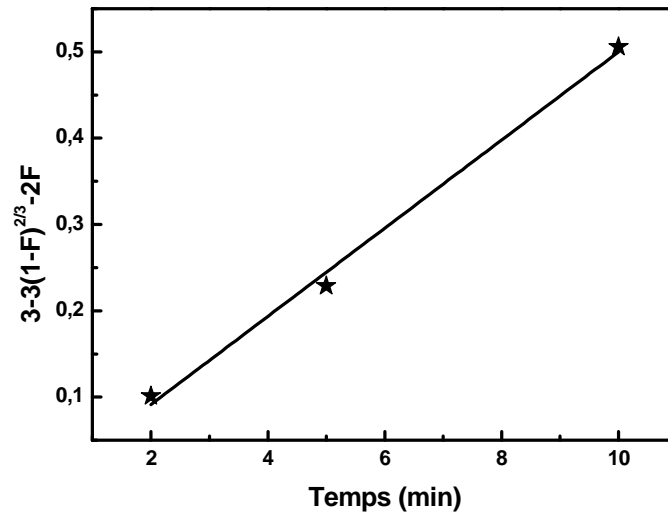


Figure 13: Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps
 $m_r = 0, 1 \text{ g}$, $[Sm^{3+}] = 10^{-3} M$, $V = 5 \text{ mL}$, $pHi = 5, 04$

Les données (équation de régression et coefficient de corrélation) obtenues pour les trois modèles de diffusion par la comparaison entre les équations 10, 12 et 14 et les courbes expérimentales des figures 11, 12 et 13 sont résumées dans le **Tableau 8**.

Tableau 8: Les caractéristiques des courbes des trois modèles de diffusion

$[Sm^{3+}] = 10^{-3} M$	
Eq.10	Y = 0,4 + 0,182 t R = 0,992
Eq.12	Y = 0,02 + 0,153 t R = 0,977
Eq.14	Y = 0,05 + 0,05 t R = 0,991

Tableau 9: les paramètres importants pour chaque modèle de diffusion.

$-\ln(1 - F) = k t$		$-\ln(1 - F^2) = k t$		$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = k t$	
K (min ⁻¹)	R	K (min ⁻¹)	R	K (min ⁻¹)	R
0,182	0,992	0,153	0,977	0,05	0,991

Du tableau 9, on voit que le processus qui dicte la vitesse d'extraction de Sm(III) est la diffusion externe des ions.

L'équation (13) nous permet le calcul de la valeur du coefficient de diffusion (D_r) qui est donné dans le tableau suivant:

Tableau 10: Le coefficient de diffusion

[Sm ³⁺]=10 ⁻³ M	
K (min ⁻¹)	0,182
$D_r \cdot 10^{-5}$; cm ² .min ⁻¹	4,61

B. Etude paramétrique

1. Effet du volume de la phase aqueuse

L'effet du volume de la phase aqueuse a été étudié en variant le volume de la solution de Sm(III) (10⁻³ M) et en gardant les autres paramètres constants.

Les résultats de rendements sont présentés dans la **Figure 15**.

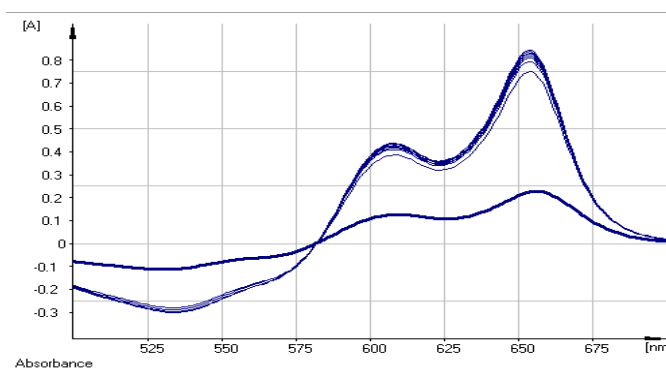


Figure 14: Evolution de l'absorbance des solutions de Samarium, en variant le volume de la phase aqueuse

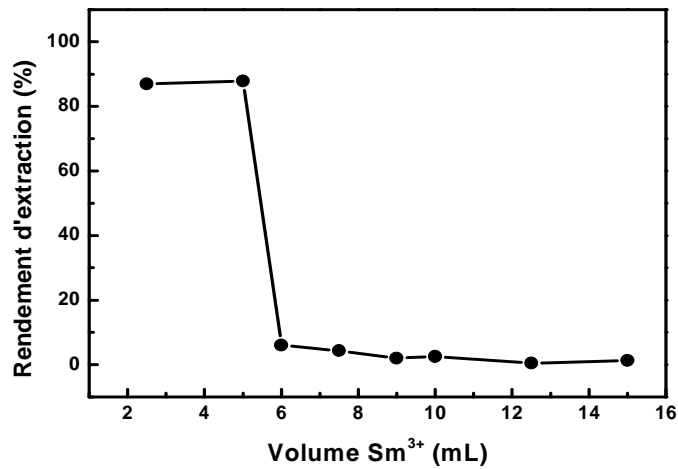


Figure 15: Effet du volume de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction.
 $m_{résine} = 0,1$ g, $[Sm^{3+}] = 10^{-3}$ M, $t = 10$ min, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = 25 \pm 1$ °C.

On remarque qu'au-delà d'un volume de 5 mL, le rendement d'extraction chute. Ce volume sera retenu pour la suite de notre étude.

2. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de Samarium a été étudié à six vitesses différentes: 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 tpm et aussi sans agitation. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 16**.

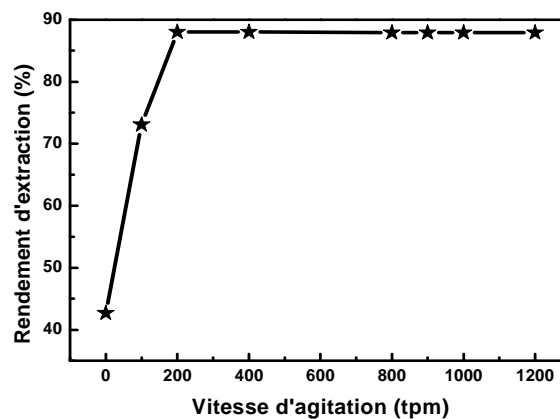


Figure 16: Evolution du rendement d'extraction de Sm(III) en fonction de la vitesse d'agitation

$V = 5$ mL ; $m = 0,1$ g ; $[Sm^{3+}] = 10^{-3}$ M, $t = 10$ min ; $pH_{initial} = 5,04$, $T = 25 \pm 1$ °C

Dans la suite de notre étude, la vitesse retenue est de 200 tpm. Il n'est pas nécessaire d'aller à une vitesse plus grande car cela occasionnerait une consommation électrique supplémentaire inutile.

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

L'effet de la concentration initiale en Sm(III) a été étudié en variant les concentrations initiales de Sm(III) entre $6 \cdot 10^{-4}$ et $20 \cdot 10^{-4}$ mol/L et en utilisant 0,1g de résine sodique. La vitesse d'agitation est gardée constante à 200 tpm ainsi que le temps d'agitation (10 min). Le volume de la solution de Sm(III) est pris égal à 5mL.

La variation de quantité de Sm(III) adsorbée (q) par gramme de la résine est calculée par la relation suivante:

$$q \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = (C_0 - C_e) \times V \times \frac{M}{m} \quad (15)$$

Où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre de Sm(III) dans la phase aqueuse en mol/L, V le volume de la solution Sm(III) traitée en mL (5 mL), M la masse molaire de Sm(III) (150,36 g/mol) et m la masse d'extractant (Chelex 100) en gramme. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 11** et dans les **Figures 17** et **18**.

Tableau 11: Résultats de l'effet de la variation de la concentration de Sm(III) sur la capacité de rétention.

$[\text{Sm}^{3+}]_{\text{int}}$ M	$[\text{Sm}^{3+}]_{\text{éq}}$ M	q_e (mg/g)
$6 \cdot 10^{-4}$	$5,967 \cdot 10^{-6}$	4,45
$8 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	5,93
$10 \cdot 10^{-4}$	$1,217 \cdot 10^{-4}$	6,65
$20 \cdot 10^{-4}$	$1,116 \cdot 10^{-3}$	6,64

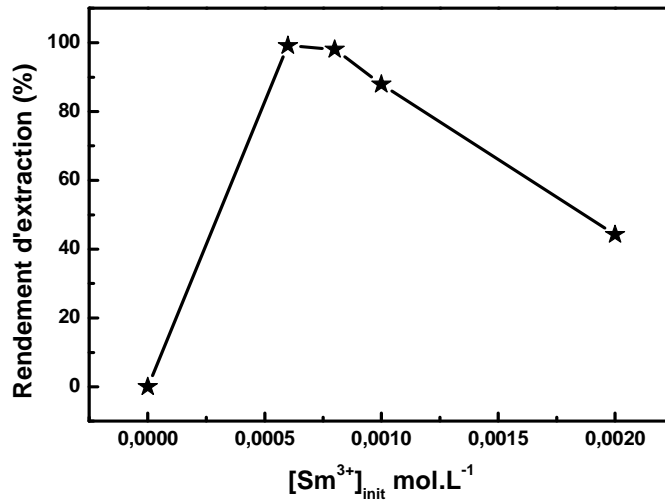


Figure 17: Effet de la concentration initiale de Sm(III) sur le rendement d'extraction
 $m_{résine} = 0,1$ g, $V = 5$ mL, $t = 10$ min, vitesse d'agitation = 200 tpm, $T = 25 \pm 1$ °C

La courbe de la **Figure 17** montre que l'extraction est presque quantitative (>97%) pour des solutions diluées de Samarium. A des concentrations inférieures à $8 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, le rendement d'extraction est supérieur à 95%. A $[Sm^{3+}]_i \geq 10^{-3}$ mol.L⁻¹, le rendement d'extraction diminue à cause de la non disponibilité de quantité suffisante de molécule d'extractant.

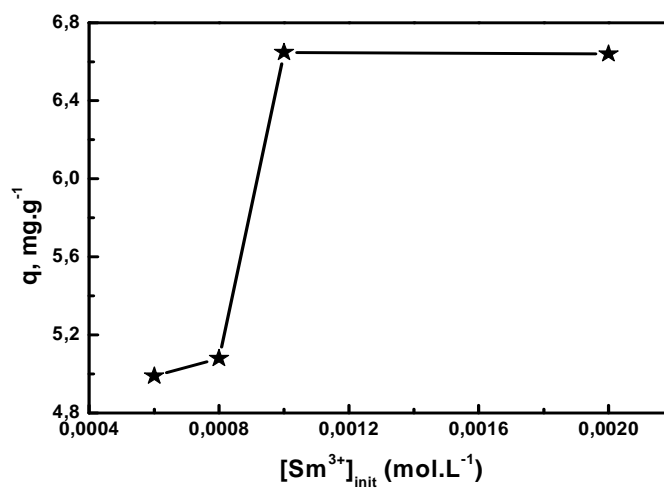


Figure 18: L'effet de la variation de la concentration initiale de Sm(III) sur la capacité de rétention.

$m_{résine} = 0,1$ g, $V = 5$ mL, $t = 10$ min, vitesse d'agitation = 200 tpm, $T = 25 \pm 1$ °C

La **Figure 18** montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Samarium. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions Samarium ce qui pousse l'équilibre d'extraction vers la formation de plus de complexes de Samarium dans la phase solide (principe de Le Chatelier). La capacité maximale de sorption est de $6,65 \text{ mg.g}^{-1}$.

b. Isotherme d'adsorption

✚ Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir n'est pas un modèle linéaire, il suggère qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène d'adsorbant, que tous les sites d'adsorption ont la même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les substances adsorbées [15]. L'équation de Langmuir est donnée par la relation (16) [16]:

$$\frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (16)$$

Où :

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

q_m : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg.g^{-1})

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

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

Les constantes de l'équation de Langmuir sont déterminées graphiquement après linéarisation de cette relation (équation 17). En traçant la variation du rapport C_e/q_e en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $\{1/(q_m K_L)\}$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (17)$$

L'application de l'équation linéarisée de Langmuir aux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la concentration de Sm(III) sur la quantité de Sm(III) sorbée par gramme de résine a donné la **Figure 19** suivante:

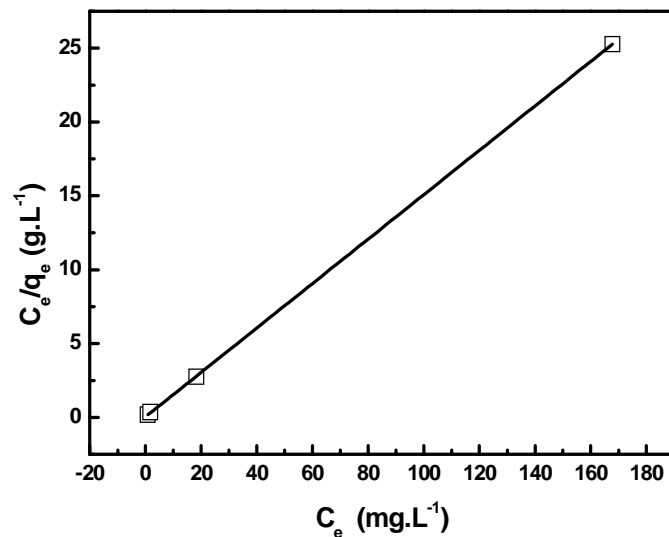


Figure 19: Courbe de l'expression linéaire de Langmuir

$$m_{résine} = 0,1 \text{ g}, V = 5 \text{ mL}, t = 10 \text{ min}, \text{vitesse d'agitation} = 200 \text{ rpm}, T = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéaire de l'équation 17 est de 0,9999. La valeur de q_m et de K_L sont déterminées graphiquement et sont respectivement $6,653 \text{ mg.g}^{-1}$ et $3,35 \text{ L.mg}^{-1}$. On remarque que la capacité de sorption maximale trouvée est $q_m = 6,653 \text{ mg.g}^{-1}$, est presque égale à celle trouvée expérimentalement $q_e = 6,65 \text{ mg/g}$.

✚ Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est aussi un modèle non linéaire qui suggère que la surface du résine est hétérogène, que tous les sites n'ont pas la même énergie et considère qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich suppose aussi que les sites actifs de grande affinité sont les premiers à être occupés [17]. L'expression de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation 18:

$$\frac{X}{m} = K_F C^{1/n} \tag{18}$$

Où :

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

n et K_F , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

L'Equation 18 peut être linéarisée comme suit (Equation 19):

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (19)$$

L'équation de Freundlich (Equation 19) est appliquée pour l'adsorption de l'ion Samarium sur notre résine fonctionnalisée. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la Figure 20.

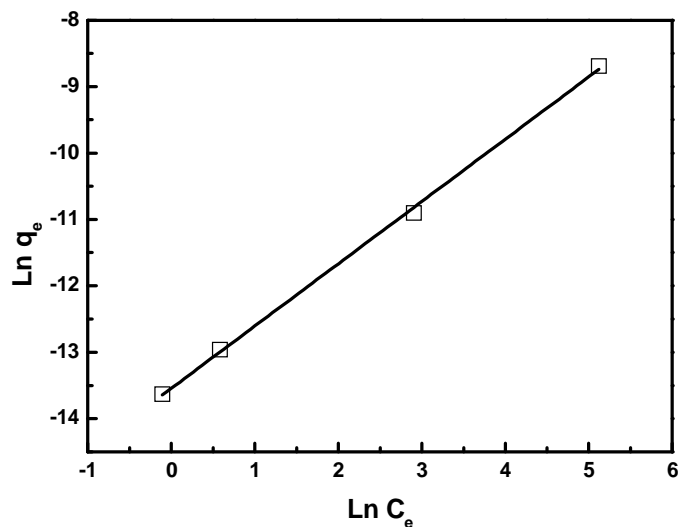


Figure 20: Courbe de l'expression linéaire de Freundlich

$m_{résine} = 0,1 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $t = 10 \text{ min}$, vitesse d'agitation = 200 rpm, $T = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$

Le coefficient de corrélation de la droite obtenue est égal à 0,988. Les valeurs de n et K_F sont déterminées graphiquement de la Figure 20. La constante indicative de la capacité de sorption théorique (K_F) est trouvée égale à $1,312 \text{ mg.g}^{-1}$ alors que la constante indicative de l'intensité de sorption (n) vaut $1,066 \approx 1$.

La comparaison entre les deux coefficients de corrélations (isotherme de Langmuir(0,999) et isotherme de Freundlich (0,988)) montre que pour les mêmes concentrations choisies, c'est le modèle de Langmuir qui décrit mieux la sorption de Sm^{3+} sur notre résine dans nos conditions de travail ; aussi le modèle de Freundlich prédit une capacité de sorption très petite ($1,312 \text{ mg.g}^{-1}$) par rapport à ce que nous avons trouvé expérimentalement ($6,65 \text{ mg.g}^{-1}$).

4. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Sm(III) a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 2,0 et 5,04 et en gardant tous les autres paramètres constants.

Les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure 22**.

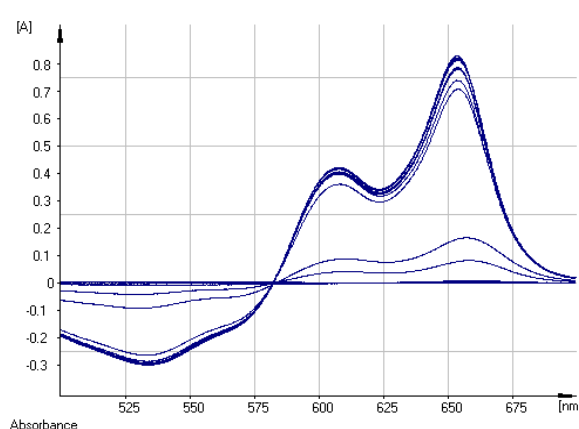


Figure 21: Evolution de l'absorbance des solutions de Samarium, à différentes pH initiaux.

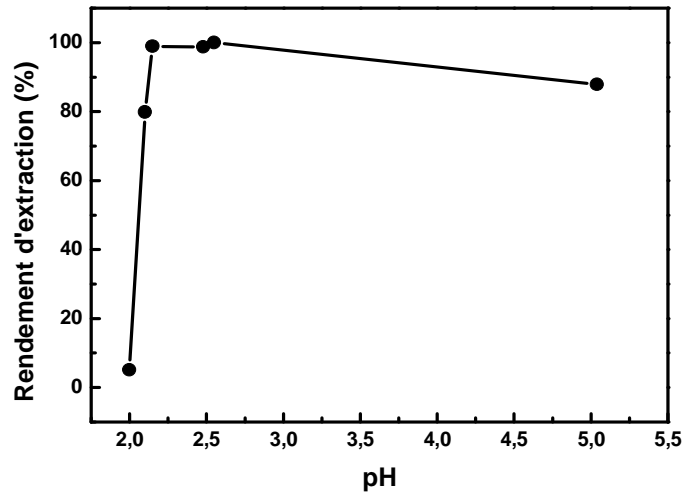


Figure 22: Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'extraction.
 $m_{résine}=0,1$ g, $V=5$ mL, $[Sm^{3+}]=10^{-3}$ M, $t=10$ min, vitesse d'agitation = 200 rpm, $T=25\pm 1$ °C.

De la **Figure 22**, on observe une augmentation du rendement (100%) lorsque le pH initial est entre 2,15 et 2,55. Au-delà d'un pH initial égal à 2,55 et inférieur à 5,04, le rendement d'extraction diminue faiblement. Un milieu acide fort défavorise l'extraction du Samarium. La résine étant sous la forme de sel, l'ajout d'acide fort redonne à la résine sa forme acide. Un test préliminaire sur cette résine dans sa forme acide a donné un rendement d'extraction de l'ordre de 4%. La **Figure 23** est similaire à la **Figure 22**, mais inversée.

Avec le Cyanex 301 on trouve que le rendement augmente avec l'augmentation de pH initial jusqu'à pH =3. Même résultat obtenu avec le D2EHPA [20].

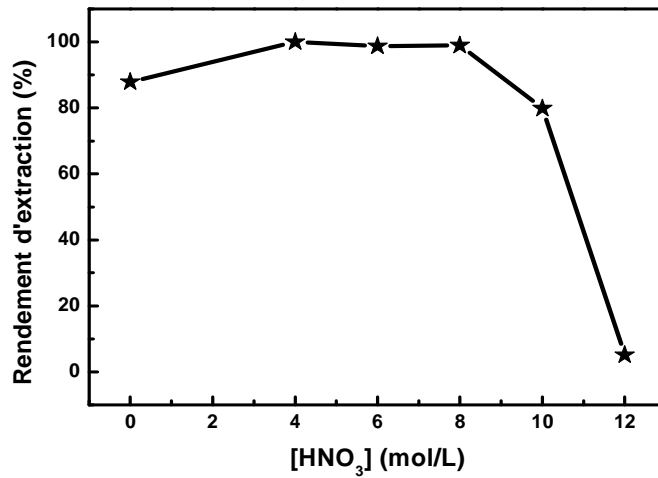


Figure 23: Effet de la concentration de HNO_3 sur le rendement d'extraction.
 $m_{\text{résine}} = 0,1 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $V_{\text{HNO}_3} = 5 \mu\text{L}$, $[\text{Sm}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$, $t = 10 \text{ min}$, vitesse d'agitation = 200 tpm,
 $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

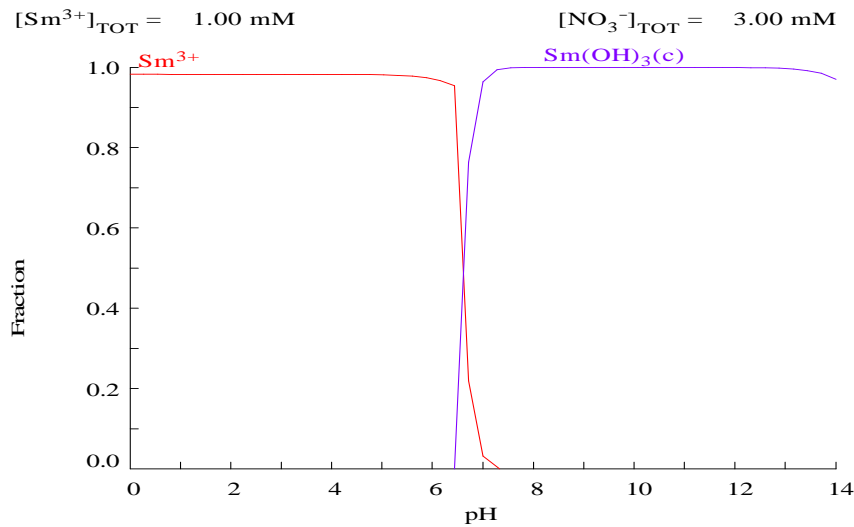


Figure 24: Prédominance des espèces de l'ion Samarium en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu

- A $\text{pH} \geq 6,4$; d'après la **Figure 24** on a un début de formation de l'hydroxyde $\text{Sm}(\text{OH})_3$ neutre insoluble en phase aqueuse. La formation de cet hydroxyde rendra l'extraction de par l'échange cationique impossible, ce qui entrainera une diminution dans le rendement d'extraction.

- Dans le domaine de pH étudié on est en présence d'une seule espèce Sm^{3+} .

Ce diagramme de prédominance des espèces de l'ion Samarium est élaboré à l'aide du logiciel

MEDUSA (**M**ake **E**quilibrium **D**iagrams **U**sing **S**ophisticated **A**lgorithms), qui est une interface windows aux programmes INPUT-SED-PREDOM de MS-DOS et qui exécutent les calculs requis pour créer des diagrammes d'équilibre chimique. La base de données utilisée par le logiciel MEDUSA (HYDRA) a été développée par InorganicChemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden (www.kemi.kth.se).

5. Effet de la force ionique

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de Samarium a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires précédemment décrites. On ajoute des quantités pesées de sel dans la phase aqueuse et on fait notre extraction.

- Avec le Thiocyanate de Potassium

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 25**:

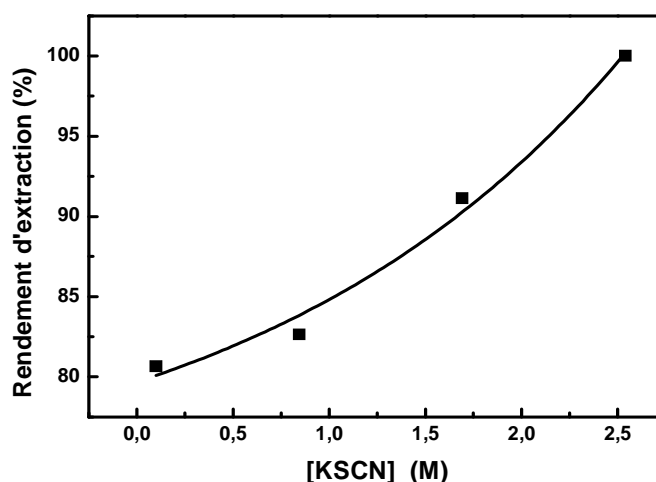


Figure 25: Rendement d'extraction en fonction de la concentration en Thiocyanate de Potassium
 $m_{résine} = 0,1 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $[Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$, $t = 10 \text{ min}$, $pH_i = 5,04$,
 vitesse d'agitation = 200 tpm, $T = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Le rendement d'extraction est meilleur avec ajout à partir d'une concentration en KSCN égale à 1,5 M.

L'ajout de KSCN à des concentrations élevées améliore le rendement d'extraction. De tels milieux existent dans les procédés hydrométallurgiques.

- Avec le Thiosulfate de Sodium

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 26**.

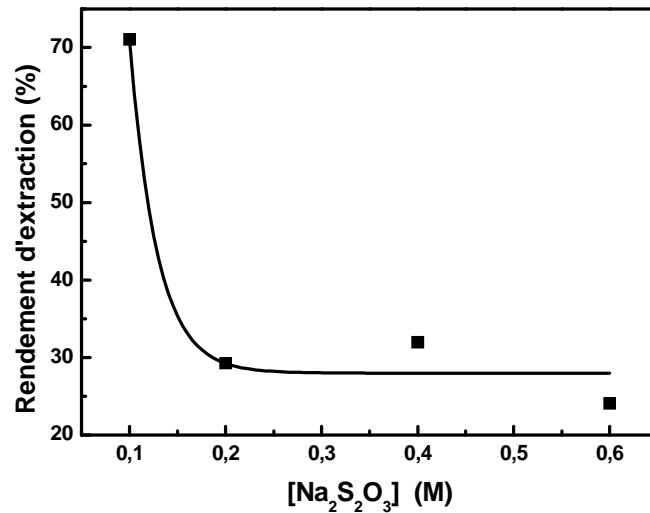
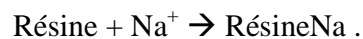


Figure 26: Rendement d'extraction en fonction de la concentration de Thiosulfate de Sodium
 $m_{résine} = 0,1 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $[Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$, $t = 10 \text{ min}$, $pH_i = 5,04$,
 vitesse d'agitation = 200 tpm, $T = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

L'effet négatif d'ajout de $Na_2S_2O_3$ peut être expliqué par le fait que Na entre en compétition avec le samarium dans l'extraction selon l'équation:



En effet, il n'est pas certain que tous les sites de la résine sont sous la forme de sel.

6. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de Samarium est étudié aux températures 30, 35, 40, 45, 50°C et 55°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure 27**.

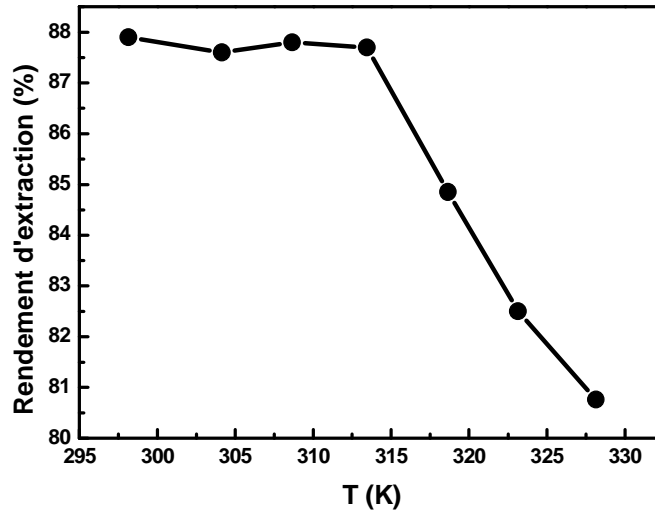


Figure 27: Evolution du rendement d'extraction de Sm (III) en fonction de la température.
 $m_{résine} = 0,1 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $[Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$, $t = 10 \text{ min}$, $pH_i = 5,04$,
 vitesse d'agitation = 200 tpm.

On observe expérimentalement que l'effet de la température n'est perceptible qu'au-delà d'une température supérieure à 315K. Au-delà de cette température le rendement d'extraction chute. Ce qui nous permet de conclure que les paramètres thermodynamiques ne seront calculés qu'entre 315K et 330K.

✚ Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de Samarium par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (21)$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{\Delta R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (22)$$

Où R: constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); K_c est le coefficient de distribution de Sm^{3+} entre les deux phases, aqueuse et solide.

Les valeurs de K_c ont été calculées par la relation:

$$K_c = [M]_{\text{résine}} / [M]_{\text{aq}} \quad (23)$$

$[M]_{\text{résine}}$ et $[M]_{\text{aq}}$ sont respectivement les concentrations de Samarium dans la phase solide et dans la phase aqueuse à l'équilibre en mol/L.

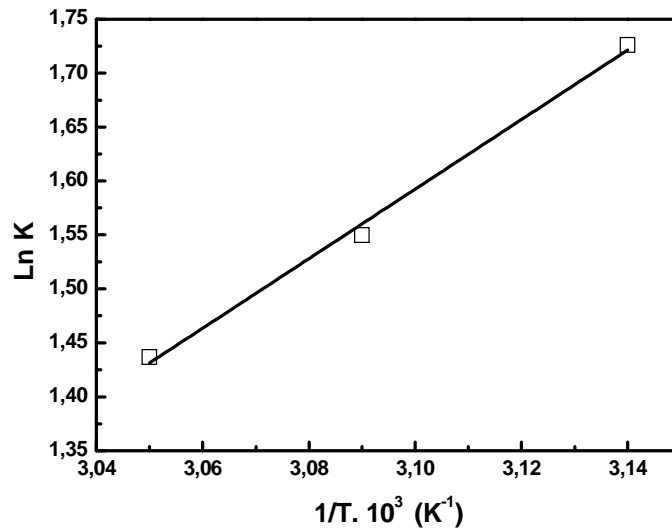


Figure 28: Evolution de $\text{Ln } K_c$ en fonction de $1/T$.
 $m_r = 0, 1 \text{ g}$, $[Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V = 5 \text{ mL}$, $pHi = 5, 04$

La courbe de la **Figure 28** est une droite, de la forme:

$$\text{Ln } K_c = 1,40 + 3,22 \cdot \frac{1}{T} \quad (24)$$

La comparaison entre l'équation (22) et la relation donnant la droite de la **Figure 28** (éq.24), donne:

$$1,40 = \frac{\Delta S}{R} \implies \Delta S = +11,64 \text{ J/K}$$

$$3,22 = \frac{-\Delta H}{R} \implies \Delta H = -26,77 \text{ KJ/mole}$$

Tableau 12: Paramètres thermodynamiques de sorption de Samarium par la résine Chelex 100

Paramètres thermodynamiques	ΔH (kJ/mole)	ΔS (J.K ⁻¹)	ΔG (kJ/mole)		
Température (K)	-	-	318,65	323,15	328,15
Valeurs	-26,77	+11,64	-30,48	-30,53	-30,59

La valeur positive de ΔS permet de conclure que le système continu à évoluer; que la réaction est exothermique et qu'elle est spontanée.

D'autres auteurs ont trouvé que l'extraction de Samarium par le D2EHPA (0,06 M) est aussi une réaction exothermique ($\Delta H = -13,02$ kJ/mole) et que la réaction est spontanée ($\Delta G = -5,35$ kJ/mole) mais le complexe formé est stable ($\Delta S = -25,66$ J/ K). Avec le Cyanex 301 (0,06 M) ils ont trouvé que la réaction est endothermique ($\Delta H = +2,34$ kJ/mole) et que le complexe formé est stable ($\Delta S = -74,37$ J/K), mais la réaction est non spontanée ($\Delta G = 24,51$ kJ/mole) [20].

C. Etude de l'élution

Une fois saturée en samarium, la résine sodique peut être réutilisée après élution de Samarium. Pour l'élution de Sm(III) de notre résine on a choisi de tester les acides HNO₃ et HCl à des concentrations égales (0,5 – 1 – 2 M) et l'eau distillée et suivant le même mode opératoire. 5mL d'éluant sont ajoutés à 0,1g de résine riche en Sm(III), le mélange est agité pendant 1 h. 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 suivante:

$$Rdt = \frac{\text{Absorption de la phase aqueuse après élution}}{\text{Absorption de la solution de Samarium initialement traitée}} \times 100 \% \quad (25)$$

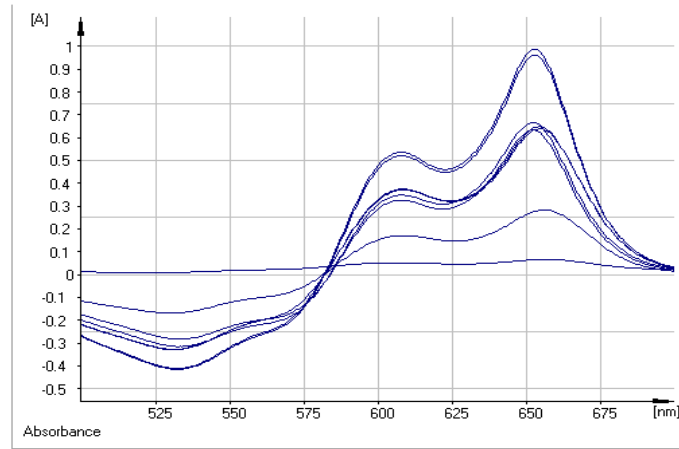


Figure 29: Evolution de l'absorbance sur la désorption, en présence d'une solution d'ArsénazoIII

Les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure 30**.

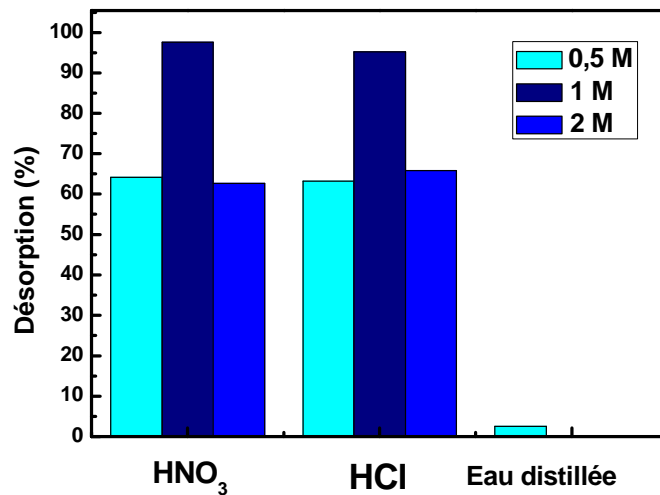


Figure 30: Effet de la concentration de l'éluant sur la désorption
 $V=5 \text{ mL}$; $t = 120 \text{ min}$; $m = 0,1 \text{ g}$

La figure 30 montre qu'une solution de HCl ou de HNO₃ (1,0 M) est suffisante pour l'élution de plus de 95% de Sm(III) retenu sur la résine Chelex 100. Le rapport entre le volume aqueux (solution acide) et la masse de la résine chargée est pris égale à 50 mL/g; et que la désorption des ions Sm³⁺ est négligeable (2,5%) lors de l'utilisation de l'eau distillée.

R. Torkaman et col. ont montré que l'élution avec HCl 1M puis avec HNO₃ 1M donne les meilleurs rendements [20].


Conclusion générale

L'application de la résine sodique Chelex 100 dans la rétention de Sm^{3+} à partir d'un milieu aqueux nitraté a montré que:

- L'extraction de Samarium à partir de la résine sodique (Chelex 100) est très rapide, l'équilibre est atteint au bout de 15 minutes.
- Les données expérimentales suivent le modèle du pseudo- second -ordre.
- L'étude diffusionnelle montre que c'est le modèle de la diffusion à travers le film liquide qui contrôle la vitesse d'adsorption.
- Le rendement d'extraction chute si le volume de la phase aqueuse dépasse 5mL.
- La vitesse d'agitation n'a aucun effet sur le rendement d'extraction au-delà de 200 tpm.
- Le rendement d'extraction de Samarium augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Sm (III) jusqu'à 10^{-3} M.
- La rétention de Sm (III) augmente avec la concentration initiale en Sm (III).
- La capacité maximale de rétention de Cd(II) est égale à 6,65 mg/g.
- Le modèle de Langmuir décrit mieux le comportement de sorption des ions Sm^{3+} sur la Chelex 100.
- Un milieu acide fort défavorise l'extraction du Samarium; et que la valeur optimale du pH initial est dans l'intervalle [2,15 - 5,04].
- Le rendement d'extraction diminue légèrement en présence du sel KSCN à des faibles concentrations, il devient meilleur seulement au-delà d'une concentration de 1,5M.
- L'ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a un effet négatif sur l'extraction de Samarium.
- L'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [30 °C – 55 °C] fait diminuer le rendement d'extraction.
- L'extraction de Samarium par la résine Chelex 100 est spontanée ($\Delta G < 0$) et exothermique ($\Delta H < 0$), et que le complexe formé dans la phase résine continu à évoluer ($\Delta S > 0$).
- L'élution de la résine Chelex 100 chargée en Sm (III) est possible par l'utilisation de HCl ou de HNO_3 (1M). L'élution est presque totale au bout d'une heure d'agitation.

Références bibliographiques

1. G. D. Christian, Analytical Chemistry, Ed John Willey and Sons, Chap. 16 (1994).
2. J. L. Cortina, N. Miralles, A.M. Sastre, M. Aguilar. Reactive & Functional Polymers, 32 (3), 221, (1997).
3. S. Hirano, K. T. Suzuki. Exposure, metabolism and toxicity of rare earths and related compound, in Environmental Health Perspectives, 104, 85, (1996).
4. A. Lévêque, P. Maestro. Terres rares, Génie des procédés, Technique de l'ingénieur, (1992).
5. Human Health Fact Sheet on Samarium, Los Alamos National Laboratory.
6. J. Emsley. Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements, Oxford, England, UK, Oxford University Press, poche (ISBN_978-0-19-850340-8, lire en ligne [archive]), « Samarium », 371–374, (2001)
7. F. De Dardel. Techniques d'ingénieur, Traité des procédés unitaires, Echange d'ion. Principe de base, J2783-1, J2783-9 (1992)
8. Mémento Technique de l'eau, Tome 1, Edition du cinquantenaire, chap.3 (1989).
9. C. Yriex and col, Rev. Sci. Eau, 9(3), 280-281, (1996).
10. D. Balou, E. Fabritius, A. Gilles. Chimie, Tome 2; Ed. Ellipses (1999).
11. O. Abderrahim, thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D₂EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèniméthylène phosphonique. Etude comparative, Tlemcen, (2006).
- A. Rahmati, A. Ghaemi, M. Samadfam; Annals of Nuclear Energy, 39 (1), 42–48, (2012).
12. O. Abderrahim, M. A. Didi, D. Villemin. A New Sorbent for Uranium Extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic Acid. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. 279 (1), 237-244, (2009).
13. S. Dib, H. Seffahi, Mémoire d'ingénieur. Application d'une résine phosphonée dans la sorption de l'euporium(III), Tlemcen; (2010).
14. R. Berrezouk; Mémoire d'ingénieur; soutenue le 06/12/2008 à l'université de Tlemcen.
15. A. Atia; Applied Clay Science 41, 73, (2008).

- 
16. Y.Nakayama et col., J. Appl.Polym.Sci.Pol.Chem. volume 26, p. 559, (1988)
 17. B. Cordero, V.Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán, Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », Dalton Transactions, p. 2832 – 2838; (2008).
 18. N.Gherbi, thèse de doctorat: étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Constantine, (2008).
 19. R. Torkaman, M.A. Moosavian, M. Torab-Mostaedi, J. Safdari; Hydrometallurgy 137 101–107 (2013).

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-solide de Samarium(III) par une résine fonctionnalisée de type Iminodiacétique Polystyrène - divinylbenzène sodique.

On a pu dégager les conditions optimales d'extraction de Sm(III); ainsi que les conditions de l'élution de Sm(III) retenu par la résine.

Mots clés: extraction liquide-solide, Samarium(III), résine fonctionnalisée, élution.

Abstract

This study consist to the liquid-solid extraction of Samarium(III) by Iminodiacétique Polystyrene-divinylbenzene sodique resin.

We have been able to clear optimal conditions to Sm (III) elution adsorbed by the resin.

Keywords: Sm (III), liquid-solid extraction, resin, elution

ملخص

هذا العمل يهدف الى دراسة فصل المادة السائلة في الوسط الصلب بالخصوص فصل "الساريوم" بواسطة مركب راتنجي من نوع ايمينو دي أسيتيك (أمين ثنائي حمض الخل) بولي ستيران (متعدد ستيران)-دي فنييل بنزان(ثنائي فنييل بنزان) صوديوم. من خلال هذه الدراسة توصلنا الى استخلاص الشروط المناسبة لفصل الساريوم (III) ايضا تحديد الشروط الممكنة من اجل استرجاع الساريوم (III) المحمل من طرف المركب.

الكلمات المفتاحية: السائل- الصلب, الساريوم, مركب راتنجي, استرجاع.