



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



L' UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification

THESE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN CHIMIE

Option : Chimie Analytique & Environnement

Présentée par:

M^{me} Afaf AMARA

Thème

**Extractions du Samarium (III), Cadmium (II) et
Mercure (II). Aspects cinétiques et thermodynamiques.
Optimisation des procédés.**

Soutenue le 29 juin 2015

Devant les membres de jury

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	M ^r . ABDERRAHIM Omar	Professeur	Univ. A.B de Tlemcen
Examineur	M ^r . AMRANE Abdeltif	Professeur	Univ. de RENNES 1- France
Examineur	M ^r . HADDOU Boumediène	Professeur	Univ. USTO-MB d'Oran
Examineur	M ^r . BAHMANI Abdellah	MCA	Univ. USTO-MB d'Oran
Directeur de Thèse	M ^r Didi Mohamed Amine	Professeur	Univ. A.B de Tlemcen

Année universitaire : 2014/ 2015

DÉDICACES

A mon époux

A mes enfants

A mes parents

A mes beaux parents

A mon frère et mes sœurs Wissem et Khadidja

REMERCIEMENTS

Je tiens avant toute chose, à remercier DIEU et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il m'a donné et qui m'ont permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

Ce travail a été effectué au *laboratoire des Technologies de Séparation & de Purification (LTSP)*, à l'Université *ABOU BEKR BELKAID* de Tlemcen, sous la direction du Professeur **DIDI Mohammed amine**. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance et de ma profonde gratitude, pour m'avoir dirigé dans mes recherches et pour la sollicitude constante et efficace qui était la sienne, tout au long de l'accomplissement de ce travail. Je le remercie pour ses conseils éclairés, pour les innombrables discussions scientifiques qu'on a eu, ainsi que pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté dans la rédaction de cette thèse. Sa rigueur et ses exigences de clarté scientifique resteront pour moi à tout jamais une référence et un exemple.

J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à :

- **Mr. ABDERRAHIM Omar**, Professeur à l'Université *ABOU BEKR BELKAID* de Tlemcen,

-**Mr. AMRANE Abdeltif**, Professeur à l'Université de RENNES 1 de France.

-**Mr. HADDOU Boumediène**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie d'Oran (USTO),

-**Mr. BAHMANI Abdellah**, Maitre de Conférence (A) à l'Université des Sciences et Technologie d'Oran (USTO),

pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger et pour avoir honoré de leur présence le jury de cette thèse.

Mes plus vifs remerciements à M^{elle} **Benaouda Wafaâ**, technicienne du *laboratoire des Technologies de Séparation & de Purification (LTSP)*, à l'université *ABOU BEKR BELKAID* de Tlemcen, pour son aide, ses encouragements et ses qualités humaines.

J'adresse mes profonds remerciements et toute ma sympathie à tous les amis et collègues, qui de près ou de loin m'ont soutenu et aidé, aussi bien sur le plan pratique que moral.

Mes derniers remerciements – et non les moindres – vont à mes parents, auxquels je dois tout et dont la bénédiction et le soutien inconditionnel me seront toujours indispensables et me permettront d'aller de l'avant.

Je suis enfin infiniment redevable envers mon époux, dont la disponibilité, la patience et la compréhension ont toujours été pour moi un merveilleux soutien et de source intarissable et de réconfort. Ce travail n'aurait sans doute jamais abouti sans sa présence Ô bien importante.

ABRÉVIATIONS

EPS	Extraction en phase solide
ELL	Extraction liquide-liquide
[Hg ²⁺]	Concentration de mercure dans la phase aqueuse
[Cd ²⁺]	Concentration de cadmium dans la phase aqueuse
[Hg(II)-Cd(II)]	Concentration du mélange (mercure(II)-cadmium(II)) dans la phase aqueuse
[Sm ³⁺]	Concentration de Samarium dans la phase aqueuse
D2EHPA	L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
TBP	Tributylphosphate
TOP	Tri-iso-octyl-phosphate
[D2EHPA]	Concentration de L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans la phase organique
[TBP]	Concentration de Tributylphosphate dans la phase organique
[TOP]	Concentration de Tri-iso-octyl-phosphate dans la phase organique
PAN	1-2Pyridyl-azo-naphthol
Az(III)	Arsénazo (III)
t	Le temps
tpm	Tour par minute
T	Température
D	Coefficient de distribution
V _{aq}	Volume de solution aqueuse
V _{org}	Volume de solution organique
A	L'absorbance
$\lambda_{\text{max d'adsorption}}$	Longueur d'onde maximale (nm)
C	La concentration de la solution étudiée
ΔH	Variation d'enthalpie
ΔS	Variation d'entropie
ΔG	Variation de la fonction de Gibbs
R ²	Coefficient de corrélation
C _s	Coefficient synergique

K_{ex}	Constante d'extraction
R	Constante des gaz parfaits
K	Degré kelvin
CMPO	Oxyde d'octyl(phenyl)- N,N-diisobutylcarbamoylméthylphoshine
TOODA	N,N,N,N-tétraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide
EHO	2-éthylhexanaloxime
DCQ	5,7-dichloroquinoline-8-ol
VP	4-vinylpyridine
IIP	Polymère des ions imprégnés
CCTS-TAA	Chitosan fonctionnalisée par la tris(2-aminoéthyl)amine

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
CHAPITRE I : GÉNÉRALITES ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	
I-1 Généralités et éléments bibliographiques su l'extraction liquide-solide des cations métalliques.....	5
I-1-1 Généralités sur l'extraction liquide-solide des cations métalliques.....	5
I-1-1-1 Introduction.....	5
I-1-1-2 Principe de base de l'extraction liquide-solide.....	5
I-1-1-3 Facteurs influençant l'extraction.....	6
I-1-1-4 Équilibre d'adsorption.....	6
a) Concept d'isotherme d'adsorption.....	6
b) Approche thermodynamique.....	9
c) Approche cinétique.....	9
I-1-1-5 Classification des différents mécanismes d'extraction.....	12
a) Séparation par précipitation.....	13
b) Séparation par électrolyse.....	13
c) Séparation par membrane.....	13
d) Séparation par adsorption.....	13
e) Séparation par chromatographie.....	14
f) Séparation par échange ionique.....	14
j) Séparation par résine échangeuse d'ions.....	14
h) Séparation par résine imprégnée.....	15
I-1-1-6 Modélisation des essais d'extraction par les plans d'expériences.....	15
a) Généralité.....	15
b) Notion de modélisation mathématique.....	16
I-1-2 Éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-solide des cations métalliques.....	17
I-1-2-1 Introduction.....	17
I-1-2-2 Extraction des cations métalliques par les extractants solides usuels.....	17

a) Extraction par la résine CHELEX 100.....	18
b) Extraction par la résine AMBERLITE IRC 50.....	19
I-2 Généralités et éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des cations métalliques.....	20
I-2-1 Généralités sur l'extraction liquide-liquide des cations métalliques.....	20
I-2-1-1 Introduction.....	20
I-2-1-2 Principe de base de l'extraction liquide-liquide.....	21
I-2-1-3 Paramètres d'extraction.....	22
a) Constante de partition.....	22
b) Coefficient de distribution.....	23
c) Efficacité de l'extraction ou rendement.....	23
d) Facteur de séparation.....	24
I-2-1-4 Classification des différents mécanismes d'extraction.....	24
a) Extraction par solvatation.....	24
b) Extraction par échange de cations.....	25
c) Extraction par chélation.....	25
I-2-1-5 Propriétés des composants de la phase organique.....	26
a) Solvant.....	26
b) Extractant.....	26
c) Diluant.....	26
I-2-2 Éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des cations métalliques.....	27
I-2-2-1 Introduction.....	27
I-2-2-2 Extraction des cations métalliques par les extractants organiques usuels....	28
a) Extraction par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA).....	29
b) Extraction par le tri-butyl-phosphate (TBP).....	33
c) Extraction par le tri-iso-octyl phosphate (TOP).....	38
I-2-3 Généralités et rappels bibliographiques sur l'extraction synergique.....	
I-2-3-1 Généralités sur l'extraction liquide-liquide synergique des cations métalliques.....	40
I-2-3-2 Extraction synergique des cations métalliques dans un système à deux phases, aqueuse-organique.....	41
I-2-3-3 Rappels bibliographiques sur l'extraction d'ions métalliques divers par des	

mélanges synergiques de type extractant chélatant-extractant solvatant ou agent surfactant-extractant chélatant.....	41
I-3 Éléments bibliographiques sur l'extraction des métaux.....	42
I-3-1 Éléments bibliographiques sur l'extraction du mercure.....	42
I-3-1-1 Quelques notions sur le mercure.....	42
a) Généralité.....	42
b) Description.....	42
c) Toxicité.....	43
I-3-1-2 Extractants usuels utilisés dans l'extraction du mercure (II).....	44
I-3-2 Éléments bibliographiques sur l'extraction du cadmium.....	46
I-3-2-1 Quelques notions sur le cadmium.....	46
a) Généralité.....	46
b) Description.....	47
c) Écotoxicité du Cadmium.....	47
I-3-2-2 Extractants usuels utilisés dans l'extraction du cadmium (II).....	47
I-3-3 Éléments bibliographiques sur l'extraction du samarium.....	49
I-3-3-1 Quelques notions sur le samarium.....	49
a) Généralités.....	49
b) Description.....	50
c) Impact sur la santé et l'environnement.....	51
I-3-3-2 Extractants usuels utilisés dans l'extraction du samarium (III).....	51
I-3-3-3 Extraction synergique du samarium (III) par des mélanges synergiques de type extractant chélatant-extractant solvatant ou agent surfactant-extractant chélatant.....	52
I-4 Conclusion.....	54
Références bibliographiques.....	55

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II-1 Réactifs et appareillages utilisés.....	64
II-1-1 Réactifs utilisés.....	64
II-1-2 Appareils et instruments utilisés.....	64
II-2 Préparation des solutions.....	65

II-3 Méthodes d'analyses quantitatives	67
II-3-1 Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-Visible.....	67
II-3-1-1 Principe.....	67
II-3-1-2 Instrumentation.....	67
II-3-2 Dosage spectrométrique du mercure(II) par le Pyridyl-azo-naphthol.....	68
II-3-2-1 Caractéristiques physico-chimiques du complexant 1-(2-Pyridylazo)- 2-Naphtol (PAN).....	68
II-3-2-2 Développement de la méthode de dosage spectrométrique d'Hg (II) par le PAN.....	69
II-3-3 Dosage spectrométrique du samarium (III) par l'Arzénazo (III).....	69
II-3-3-1 Caractéristiques physico-chimiques du complexant l'Arzénazo (III).....	70
II-3-3-2 Réactions de l'Arzénazo (III).....	71
II-3-3-3 Quantification du Sm(III) en utilisant l'Arsénazo (III) comme complexant.....	71
II-4 EXTRACTION LIQUIDE- SOLIDE	71
II-4-1 Extraction du mercure, cadmium et leur mélange par la CHELEX 100.....	72
II-4-2 Réalisation des extractions du Hg(II) correspondantes au plan factoriel.....	72
II-4-3 Extraction du samarium par la CHELEX 100.....	73
II-4-4 Extraction du samarium par l'AMBERLITE IRC50.....	74
<i>a)</i> Conversion d'AMBERLITE IRC-50 (H ⁺) en AMBERLITE IRC-50 (Na ⁺).....	74
<i>b)</i> Extraction du samarium (III).....	74
II-5 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	75
II-5-1 Extraction liquide-liquide du samarium (III) par le D2EHPA.....	75
II-5-2 Extraction synergique du samarium (III) par le D2EHPA en présence de TBP ou de TOP.....	76
Références bibliographiques	77

CHAPITRE III : DISCUSSION DES RÉSULTATS

III-1 DOSAGE SPECTROMETRIQUE DU MERCURE PAR LE PAN	79
III-2 TECHNIQUES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	82
III-2-1 Extraction du mercure(II) et de cadmium(II) par la Chelex 100	82
III-2-1-1 Étude cinétique de l'extraction du Hg(II) et Cd(II).....	82

III-2-1-2 Effet de la concentration initiale du Hg(II) et Cd(II).....	82
III-2-1-3 Effet du pH initial.....	83
III-2-1-4 Effet de quantité de résine.....	85
III-2-1-5 Effet de la force ionique.....	86
III-2-1-6 Conclusion.....	87
III-2-2 Extraction du mélange (mercure(II)-cadmium(II)) par la Chelex 100.....	87
III-2-2-1 Étude cinétique de l'extraction du [Hg(II)-Cd(II)].....	87
III-2-2-2 Effet de la concentration initiale du mélange (mercure (II)-cadmium (II)).....	88
III-2-2-3 Effet du pH initial du mélange.....	89
III-2-2-4 Effet de quantité de résine.....	90
III-2-2-5 Effet de la force ionique.....	91
III-2-2-6 Conclusion.....	92
III-2-3 Étude comparative d'extractions liquide-solide des métaux lourds.....	93
III-2-3-1 Validation des modèles cinétiques.....	93
<i>a)</i> Modèle de pseudo premier ordre.....	93
<i>b)</i> Modèle de pseudo deuxième ordre.....	94
<i>c)</i> Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	95
<i>d)</i> Modèle d'Elovitch.....	96
<i>e)</i> Étude de la diffusion des ions Cd(II), Hg(II) et leur mélange.....	98
III-2-3-2 Étude de l'isotherme d'adsorption.....	102
<i>a)</i> Étude de l'isotherme d'adsorption du Cd(II).....	102
<i>b)</i> Étude de l'isotherme d'adsorption d'Hg(II).....	103
<i>c)</i> Étude de l'isotherme d'adsorption du mélange [Hg(II)-Cd(II)].....	105
III-2-3-3 Comparaison des pouvoirs extractants de Chelex 100 et ceux d'autres agents tirés de la littérature.....	107
III-2-4 Extraction liquide-solide du samarium(III) par la Chelex 100.....	109
III-2-4-1 Étude cinétique de l'extraction du Sm(III).....	109
<i>a)</i> Validation des modèles cinétiques de sorption des ions Sm(III) par Chelex 100.....	110
<i>b)</i> Étude diffusionnelle.....	112
III-2-4-2 Effet du volume.....	114
III-2-4-3 Effet de la vitesse d'agitation.....	114

III-2-4-4 Effet de la concentration initiale du Sm(III).....	115
III-2-4-5 Effet du pH initial.....	117
III-2-4-6 Effet de la force ionique.....	119
III-2-4-7 Étude thermodynamique.....	119
III-2-4-8 Étude de l'éluion.....	121
III-2-4-9 Conclusion.....	123
III-2-5 Extraction liquide-solide du samarium par l'Amberlite IRC50.....	124
III-2-5-1 Effet du pH initial.....	124
III-2-5-2 Étude cinétique de l'extraction du Sm(III).....	125
III-2-5-3 Effet de concentration initiale du Sm(III).....	130
III-2-5-4 Effet de quantité de résine.....	131
III-2-5-5 Études thermodynamiques.....	132
III-2-5-6 Conclusion.....	134
III-2-6 Méthodologie des plans d'expériences.....	135
III-2-6-1 Introduction.....	135
III-2-6-2 Matrice d'expériences/ plan d'expérimentation.....	136
III-2-6-3 Interprétation des résultats.....	137
III-2-6-4 Test de Student et analyse de la variance.....	138
III-2-6-5 Interprétation des interactions.....	140
III-2-6-6 Réponses de surface.....	144
III-2-6-7 Conclusion.....	146
III-3 TECHNIQUES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	147
III-3-1 Extraction du samarium (III) par le D2EHPA.....	147
III-3-1-1 Étude cinétique de l'extraction du Sm(III).....	147
III-3-1-2 Effet de la concentration initiale en Sm(III).....	149
III-3-1-3 Etude de l'effet de pH initial.....	150
III-3-1-4 Effet de la concentration de l'extractant.....	151
III-3-1-5 Effet de sel sur l'extraction de Sm(III).....	153
III-3-1-6 Effet de la température.....	154
III-3-2 Effet de synergie.....	156
III-3-3 Conclusion.....	158
Références bibliographiques.....	160

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	164
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	168
ANNEXE.....	180

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les extractions liquide-solide et liquide-liquide comptent parmi les techniques séparatives les plus pratiques et les plus utilisées, permettant la séparation et la récupération d'une grande variété d'éléments métalliques dont, les métaux de transition, les lanthanides... ; Si l'hydrométallurgie représente son domaine de prédilection, ses applications dans d'autres domaines tels, le nucléaire (purification des déchets radioactifs), la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques) ou l'environnement (recyclage des métaux toxiques) ne sont pas moins importants.

Tout au long du développement de ces techniques, une kyrielle d'agents extractants ont été utilisés, dont les plus importants sont les supports inorganiques (la silice, les silices greffées, les oxydes métalliques) ; les supports organiques (les charbons, le charbon actif, carbone graphite, carbone graphite poreux) ; les polymères naturels (cellulose, chitosane) ; les polymères organiques de synthèse (copolymères PS-DVB et leurs dérivés, polyacrylates, polyéthylène et polytétrafluoroéthylène) ; et les acides phosphoriques, les β -dicétones, et les hydroximes pour l'extraction liquide-solide et liquide-liquide respectivement.

Étant donné que la croissance industrielle augmente la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les eaux, notamment les métaux (Cd, Hg, Cu...). La tâche actuelle du spécialiste (chercheurs, ingénieurs, techniciens...) 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.

Les lanthanides appelés aussi terres rares sont devenus des éléments stratégiques de par leurs propriétés et leurs applications. La chimie de coordination des lanthanides a longtemps été délaissée compte tenu d'un contrôle difficile de l'environnement de coordination de ces derniers. Toutefois, la maîtrise de l'environnement de coordination est motivée par de nombreuses applications. Les propriétés spectroscopiques et magnétiques ont été exploitées en imagerie médicale. En effet, des complexes de gadolinium sont utilisés en imagerie par résonance magnétique en tant qu'agents de contraste et des complexes d'euporium, de terbium ou de ytterbium sont utilisés en imagerie optique en tant que marqueurs fluorescents. Les propriétés spectroscopiques des lanthanides ont également été exploitées pour la mise au point de convertisseurs de lumière. Ils trouvent également de nombreuses applications dans le traitement de combustible nucléaire pour la séparation actinides/lanthanides ou encore en biologie pour la catalyse de l'hydrolyse de l'ADN.

Nous nous sommes proposé dans ce travail de réaliser l'extraction du mercure (II), cadmium (II), du mélange (mercure (II)- cadmium (II)) et du samarium (III) par les extractants suivants : les résines commerciales Chelex 100 et l'Amberlite IRC 50, l'acide di (2-éthyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA), le tributylphosphate (TBP) et le tri-iso-octyl phosphate (TOP).

L'étude des extractions est réalisée dans un système métal-extractant avec une optimisation des principaux paramètres régissant une telle opération, comme le temps de contact, le pH du milieu, la concentration initiale en métal, sa force ionique, la concentration de l'extractant, l'effet de température...De telles explorations visent l'amélioration du pouvoir extractant des différents ligands utilisés vis-à-vis de ces métaux à travers l'optimisation de leur efficacité (%).

Outre l'introduction générale, le contenu de cette thèse sera agencé en trois chapitres dont :

* un premier chapitre consacré aux rappels bibliographiques concernant :

- des généralités sur les extractions liquide-solide et liquide-liquide et rappels bibliographiques sur les extractants utilisés,

- des généralités sur les ions métalliques utilisés dans cette thèse et rappels bibliographiques sur leurs récupérations et éliminations de solutions aqueuses,

* Un second chapitre réservé à la partie expérimentale dont : les différents produits et équipements utilisés, les techniques adoptées sont présentées, ainsi qu'une description de l'ensemble des expériences réalisées pour mener à bien ce travail,

* L'ensemble des résultats établis seront enfin discutés dans le troisième chapitre, à la lumière des données analytiques obtenues et de celles de la littérature se rapportant directement à notre travail,

Une conclusion générale viendra enfin clore ce travail, résumant la quintessence des résultats établis et indiquant quelques perspectives à venir.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

I-1 GÉNÉRALITÉ ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE DES CATIONS MÉTALLIQUES

I-1-1 GÉNÉRALITÉ SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE DES CATIONS MÉTALLIQUES

I-1-1-1 Introduction

L'extraction liquide-solide a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient l'extractant et une phase liquide, qui contient le cation métallique à extraire.

I-1-1-2 Principe de base de l'extraction liquide-solide

L'extraction en phase solide met en jeu des interactions entre un support solide (adsorbant, agent chélatant où 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 existantes 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. Cela veut dire que si la matrice est modifiée (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 [1].

Généralement, l'extraction en phase solide se déroule en quatre étapes qui sont détaillées dans la figure I.1 [1, 2].

➤ 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 solvataion 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'éluion. Il est préférable d'utiliser un éluant modéré capable d'entraîner la totalité du soluté et d'éviter 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.

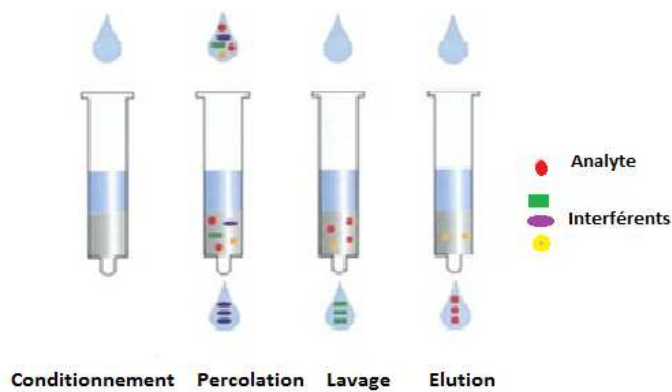


Figure I.1 : Extraction en phase solide

I-1-1-3 Facteurs influençant l'extraction

L'extraction liquide - solide dépend de certains facteurs, qui sont :

- ✓ le choix de la phase solide : on prend en considération le nombre de sites disponibles pour la fixation des solutés,
- ✓ la nature hydrophobe ou hydrophile de la phase solide,
- ✓ la vitesse d'agitation,
- ✓ le temps de contact : c'est le temps nécessaire pour que la phase solide sorbe le maximum de composés d'intérêt présents dans la phase aqueuse [3].

I-1-1-4 Équilibre d'adsorption

La connaissance des paramètres influençant un équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités de sorption d'un sorbant.

a) Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations en masse, nombre de moles ou en volume du substrat adsorbé (gaz, liquide ou solide dissout dans un solvant) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration du

substrat en phase liquide ou de la pression du substrat en phase gazeuse à l'équilibre. Elles sont exprimées généralement sous forme d'équations mathématiques. Les isothermes d'adsorption les plus utilisées sont :

➤ *Isotherme de Langmuir*

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes : La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'existence de sites définis d'adsorption, la surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées [4]. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante d'équilibre de Langmuir définie ci-dessous :

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

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).

Des développements de l'équation (I.1) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature [5], deux sont très utilisées :

$$\text{Langmuir I} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e K_L} \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (I.2)$$

$$\text{Langmuir II} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + C_e \frac{1}{q_m} \quad (I.3)$$

On définit un rapport R_L (équation I.4) [6] comme une grandeur sans unité indiquant la nature de l'adsorption. L'adsorption est dite favorisée quand R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et elle est défavorisée quand R_L tend vers l'unité ($R_L \rightarrow 1$).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.4)$$

- Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich [4], est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. Elle est de la forme suivante [7] :

$$q_e = K_f C_e^n \quad (I.5)$$

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

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + n \text{Log } C_e \quad (I.6)$$

Avec : K_f une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} .

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que de 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.

- Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [8-9] :

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \ln (A_T C_e) \quad (I.7)$$

Où b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

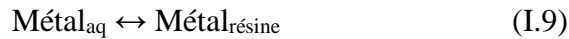
R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ KJ/ mol}$),

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

T : température absolue.

b) Approche thermodynamique

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption [3].



La constante d'équilibre K prend l'expression suivante :

$$K_c = \frac{[\text{Métal}_{\text{résine}}]}{[\text{Métal}_{\text{aq}}]} \quad (\text{I.10})$$

et qui est égale au coefficient de partage D .

L'adsorption est une réaction d'équilibre et l'enthalpie d'adsorption est donnée par les relations suivantes [10-11]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.11})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{I.12})$$

Des deux équations (I.11) et (I.12), on peut déduire :

$$\ln K_c = \left(-\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} + \frac{1}{R} \Delta S \quad (\text{I.13})$$

Où :

K_c est la constante d'équilibre de l'extraction,

ΔH : variation de l'enthalpie,

R : constante des gaz parfaits,

T : température en kelvins.

Le tracé de la courbe qui suit l'évolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$, nous permettra de déterminer ΔH , ΔS et ΔG .

c) Approche cinétique

La cinétique de sorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbant dans la solution en fonction du temps de contact. L'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps comprend les quatre étapes (figure I.2) suivantes [12] :

➤ le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant ;

➤ le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant ;

- la diffusion des solutés à l'intérieur des pores ;
- la réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbant du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant.

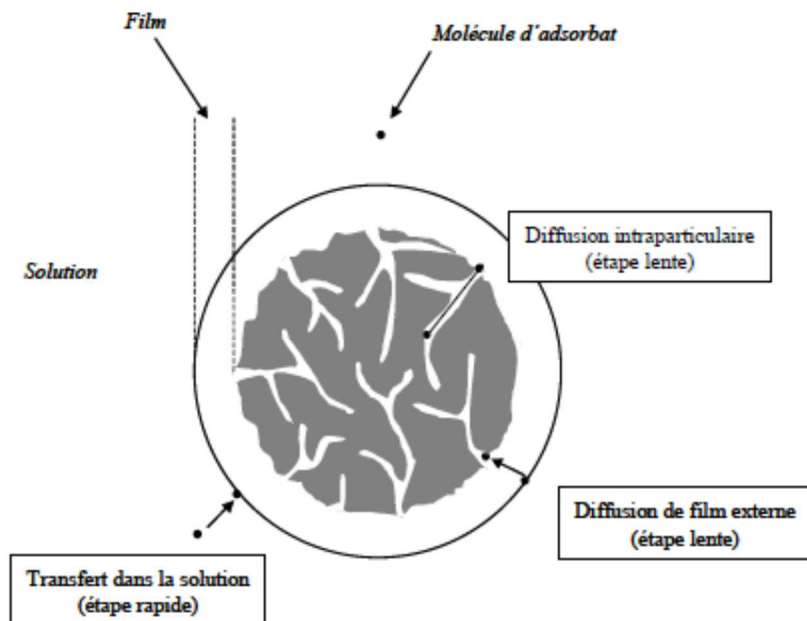


Figure I.2 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide

Le modèle mathématique de la cinétique de sorption est basé sur la représentation que l'on se fait du mécanisme de la sorption selon les trois situations suivantes :

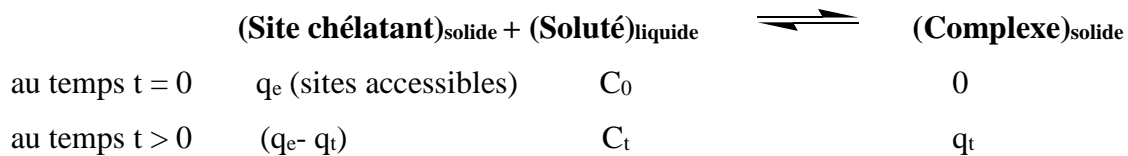
- la vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de soluté et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas, ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur les énergies de liaisons.

- la vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination "driving force models" ; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.

➤ la vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

- Réaction globale

La réaction de sorption d'un soluté en phase solide est une réaction superficielle qui peut être globalement schématisée par [1] :



Globalement, l'expression cinétique de cette réaction de sorption doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption proprement dite (constante de vitesse k_{ads}) et de sa réaction inverse de désorption ($k_{\text{dés}}$), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre K_d selon l'équation (I.14) :

$$K_d = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{dés}}} \quad (\text{I.14})$$

- Expression de pseudo-premier ordre

L'expression d'une adsorption du pseudo-premier ordre [13], est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{I.15})$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (\text{I.16})$$

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.

- Expression du pseudo-second ordre

Une expression aussi très utilisée est celle du pseudo-second ordre [14] ; 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.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.17})$$

Ou encore :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (\text{I.18})$$

- Expressions du n^{ème} ordre

D'après la littérature [1], 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-1)^{ème} ordre partiel par rapport aux sites d'adsorption) et de n^{ème} ordre par rapport aux sites complexés pour la désorption :

$$\frac{d\theta_t}{dt} = k_{ads} \cdot (1 - \theta_t)^{n-1} \cdot C_t - k_{dés} \cdot \theta_t^n \quad (\text{I.19})$$

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 $n = 1$.

I-1-1-5 Classification des différents mécanismes d'extraction

Les anciens procédés d'élimination des métaux d'un sol consistaient à faire des lavages avec des détergents tels que le sulfonate de dodécyle de sodium (SDS). Ce sont des méthodes simples et faciles à réaliser mais présentaient de très faibles sélectivités, la stabilisation et la fixation des contaminants en les convertissant vers des formes insolubles et très stables telles que les métaux lourds en sulfures (CdS, HgS), le chrome en oxyde. Une autre alternative comportait la solidification et la stabilisation des métaux polluants dans du ciment Portland avant de les enterrer. Avec le développement de la chimie dans tous les domaines (métallurgie, agroalimentaire, colorant,.....etc.) et la diversification de polluants en

quantité et qualité, le développement de nouvelles méthodes plus sélectives et plus efficaces est devenu donc nécessaire [15].

Plusieurs procédés se sont développés. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite les séparations par précipitation, par distillation, par échangeur d'ions, par chromatographie de partage ou d'adsorption, par électrolyse, par électrophorèse, par membrane... etc.

a) Séparation par précipitation

Elle repose sur la solubilité différentielle des composés formés en présence d'un même réactif, les moins solubles précipitent, les autres restants en solution. La séparation de la phase solide est alors réalisée par filtration ou centrifugation.

b) Séparation par électrolyse

Elle est basée sur l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique et qui crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement : les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode. Quand la tension appliquée est suffisante, les réactions d'oxydation et de réduction se produisent aux interfaces électrolyte - électrode de l'anode et de la cathode respectivement.

c) Séparation par membrane

Une membrane est un matériau organique (polymère) ou minéral (obtenu par exemple par frittage de grains céramiques), mis sous forme de parois minces (0,05 mm à 2 mm), a la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants d'un fluide et donc de permettre la séparation de certains éléments qui composent ce fluide.

d) Séparation par adsorption

Elle résulte de la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de la matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide.

Les phases dites adsorbantes sont des supports dont la surface est active par nature (silice, alumine, charbon, polymères poreux) et les solutés y sont retenus essentiellement par adsorption. Actuellement, la silice est encore la phase (polaire) non greffée la plus utilisée. Elle était, avant 1960, la seule phase connue avec l'alumine pour l'extraction de composés polaires dissous dans des solvants peu polaires.

e) Séparation par chromatographie

Lorsque les substances dissoutes ont des propriétés très voisines, les différences de solubilité sont trop faibles, même en jouant sur l'action différentielle du pH ou des complexants, les séparations complètes sont difficiles. On doit alors opérer par extraction fractionnée, ou mieux encore par chromatographie.

La chromatographie est un procédé dynamique de séparation permettant des échanges continus par déplacement automatique d'une phase par rapport à une autre. On distingue, selon la nature des phases et des phénomènes mis en jeu, les techniques suivantes :

- chromatographie de partage entre solvants,
- chromatographie par échangeurs d'ions,
- chromatographie en phase gazeuse de partage (liquide - gaz) ou d'adsorption (solide - gaz).

f) Séparation par échange ionique

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles ayant la propriété d'échanger leurs ions au contact des solutions d'électrolytes. On peut utiliser à cet effet des produits naturels, bois ou silico-aluminates comme les zéolithes, mais les plus courants sont des résines synthétiques. L'échange ionique a un avantage dans le traitement des effluents du fait de la production d'un minimum de déchets contaminés. Cependant, bien qu'il soit intensivement employé dans l'adoucissement de l'eau, l'élimination du nitrate et le traitement des eaux de chaudière, les problèmes dus à la sélectivité d'échange de cation/anion ont limité son utilisation dans plusieurs autres domaines. Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre le soluté chargé de la phase aqueuse et la phase solide portant une charge opposée. Deux cas d'échanges peuvent se présenter, cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH, et sont généralement sujettes à des cinétiques relativement longues.

j) Séparation par résine échangeuse d'ions

Les résines sont de hauts polymères organiques qui peuvent contenir un grand nombre de fonctions ionisables. Les résines les plus disponibles dans le commerce sont en grande partie fonctionnalisées par des groupes acides sulfoniques ou carboxyliques (résines cationiques) et par des cations d'alkyles d'ammonium (résines anioniques).

La possibilité d'augmenter la sélectivité vers un métal donné par la production de nouvelles résines de chélation était connue depuis 1957. Les groupements qui sont actuellement très utilisés pour fonctionnaliser les résines sont (Schéma I.1) :

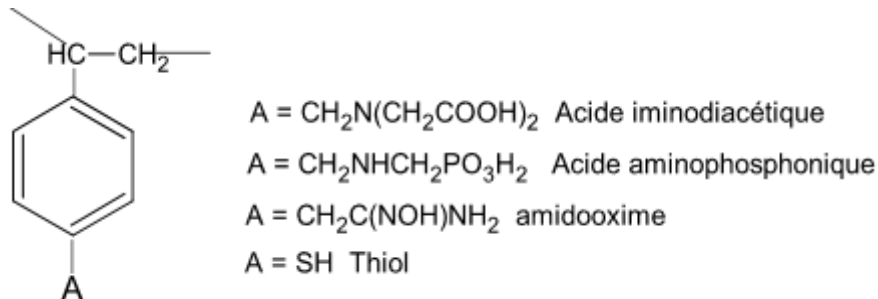


Schéma I.1 : Les groupements les plus utilisés pour la fonctionnalisation des résines

h) Séparation par résine imprégnée

Une nouvelle approche pour incorporer une sélectivité dans une résine échangeuse d'ions consiste à faire adsorber un extractant liquide de grande sélectivité sur la matrice d'un polymère non fonctionnalisé. Les avantages d'un tel processus résident dans le fait que l'extractant maintient sa grande mobilité et sa capacité élevée de chélation car il n'y a pas de grandes contraintes imposées par son attachement au polymère. "Bayer" était la première compagnie à tirer des profits de cette technologie avec leurs résines Levestrel [12]. Pour minimiser la perte d'extractant par la lixiviation du polymère imprégné, la compagnie a développé une méthode de copolymérisation du mélange de monomère et d'extractant. Ces résines sont encore actuellement disponibles et sont employées dans quelques applications industrielles.

I-1-1-6 Modélisation des essais d'extraction par les plans d'expériences

a) Généralité

Les plans d'expériences sont applicables à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur Y et des variables, X_i , qui peuvent modifier la valeur de Y.

La méthode des plans d'expériences sert 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 avec le modèle (Box et coll., 1978). Ajoutons que cette méthode apporte 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 l'on adopte une démarche logique et rigoureuse dont la mise en œuvre est de la responsabilité de l'expérimentateur [16-17].

b) Notion de modélisation mathématique

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, d'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 :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (I.20)$$

Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor. Si les dérivées du développement de Taylor peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_{ii}^2 + \dots \quad (I.21)$$

Où :

- Y est la réponse,
- X_i, X_j représentent les niveaux attribués aux facteurs i et j,
- a_i, a_{ij} et a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique postulé.

Chaque point expérimental apporte une valeur de la réponse. Or cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. On dispose donc d'un système de n équations à p coefficients inconnus. Sa résolution ne peut être menée à bien que si l'on a au minimum autant d'équations que de coefficients. L'application d'une corrélation empirique consiste ainsi à établir un système d'équations mathématiques afin de déterminer les constantes d'un polynôme qui s'ajustent le mieux aux variations d'une propriété étudiée, Y.

I-1-2 ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE DES CATIONS MÉTALLIQUES

I-1-2-1 Introduction

L'extraction liquide-solide 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.

I-1-2-2 Extraction des cations métalliques par les extractants solides usuels

De nombreux supports solides ont été développés pour l'extraction liquide-solide. Parmi les différents matériaux, nous retrouvons des supports de type silice ou polymère organique sur lesquels sont immobilisés les extractants classiques utilisés en l'extraction liquide-liquide.

Trois approches sont possibles pour la préparation de ces solides fonctionnalisés :

- (i) La fonctionnalisation du support par imprégnation [18],
- (ii) La fonctionnalisation du support par greffage sur la surface du support [19], ou encore
- (iii) La fonctionnalisation du support par condensation d'organosilane par voie sol/gel [20].

Le support utilisé doit présenter certaines caractéristiques : (i) l'inertie vis-à-vis des ions retenus, (ii) la stabilité aux actions chimiques et aux actions physiques, (iii) une surface spécifique conséquente et (iv) une morphologie sphérique pour un compactage optimal dans le cas de la mise en colonne du matériau.

De nombreux supports commerciaux ont été immobilisés tels les gels de silice ou encore polymères de type polyacrylate. Ainsi on peut citer dans le premier cas, les silices imprégnées [21], dopées [22] ou fonctionnalisées [23-25] ou encore l'Amberlite XAD7 fonctionnalisée par le CMPO et le TBP [26] et l'Amberlite XAD4 greffée par le cathécol pour la seconde catégorie [27].

Des silices fonctionnalisées ont également été préparées par condensation du ligand silylé et du tétraéthoxysilane [28]. Des essais de pré-organisation des sites de complexation ont été effectués pour améliorer la sélectivité par l'introduction, dans le milieu réactionnel, de Nd^{3+} ou de Eu^{3+} . Enfin, on recense également l'utilisation de supports hybrides composés d'un copolymère styrène-divinylbenzène immobilisé sur des particules de silice et fonctionnalisés par divers extractants : le TOGDA [29 - 31], le CMPO [29, 32] ou les bis (triazinyl) pyridines [33].

a) Extraction par la résine CHELEX 100

La résine *Chelex 100* de Bio rad a été utilisée dans cette thèse. Elle est classée dans la même catégorie que les résines cationiques faiblement acides mais diffère des résines échangeuses ordinaires car possédant des qualités telles qu'une grande sélectivité pour les métaux et une force de liaison très élevée.

Cette résine est composée de copolymères de divinylbenzène, est constituée de paires d'ions d'imino-diacétate qui agissent comme des groupes chélatants en attachant les ions métalliques polyvalents. La résine *Chelex 100* opère dans les pH basiques, neutres et faiblement acides. La quantité de résine utilisée dépend de la concentration en cations de la solution [34].

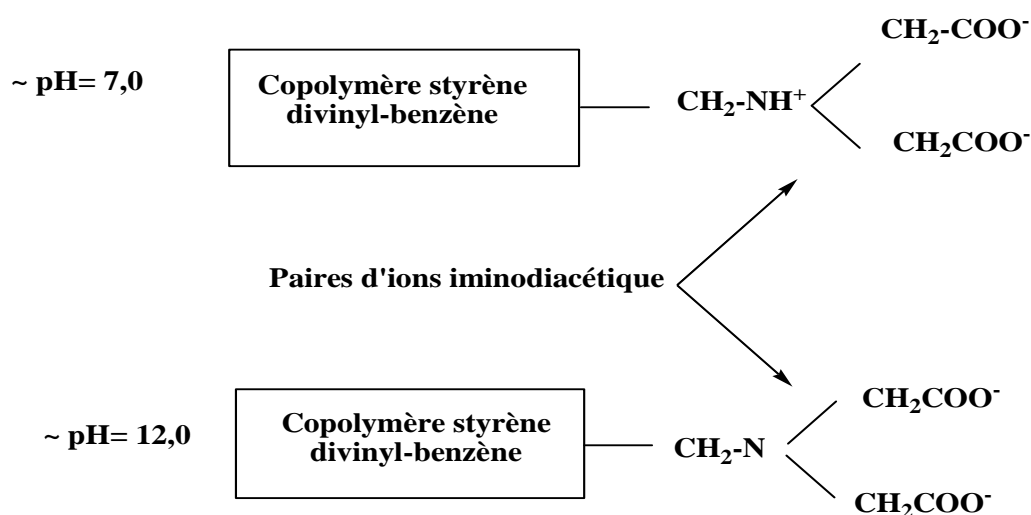


Schéma I.2 : Structure de la Chelex 100

Riley et Taylor (1968) sont les premiers à proposer l'utilisation de la *Chelex-100* pour la préconcentration de métaux de trace totale de l'eau de mer, ensuite étendue rapidement dans des études de spéciation après les découvertes de Florence et Batley (1975, 1976 et 1977)

que la résine était sélective et pouvait être utilisée pour se différencier des fractions labiles et non-labiles de métaux de trace [35].

Ces dernières années, de nombreuses applications ont été entreprises avec les résines chélatentes comme nouveaux extractants. Quelques exemples d'applications de la résine *Chelex 100* à différentes formes pour l'extraction d'analytes en milieu aqueux sont répertoriés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Chelex 100 utilisée en EPS

Extractant	Espèces retenues	Auteurs	Réf.
Chelex 100 (Fe ³⁺)	Se(IV) ; Te(IV)	<i>T.Ferri, P.Sangiorgio</i>	[36]
Chelex 100 (H ⁺)	Tl(I) ; Tl(III)	<i>T-S. Lin, J.O. Nriagu</i>	[37]
Chelex 100 (Ca ⁺)	Cd(II),Co(II),Pb(II),Ni(II), Zn(II)	<i>K.C. Bowles et coll.</i>	[38]
Chelex 100 (Na ⁺)	DNA	<i>Kirsty Phillips et coll.</i>	[39]
Chelex 100 (La ³⁺)	Phosphate	<i>Rudolf S.S. Wu et coll.</i>	[40]
Chelex 100 (Na ⁺)	Cu(II)	<i>J. K. Kiptoo et coll.</i>	[41]
Chelex 100 (H ⁺)	V(V), V(IV)	<i>T.Soldi et coll.</i>	[42]

b) Extraction par la résine AMBERLITE IRC 50

La résine *Amberlite IRC-50 (H⁺)* est indiquée comme étant un acide méthacrylique divinylbenzène. En réalité, elle est synthétisée par copolymérisation en suspension de l'acide méthacrylique (95 % en masse) et du divinylbenzène (5 % en masse). 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 cations faiblement acides avec une capacité d'échange importante. La résine est stable dans le domaine de température allant jusqu'à 120°C. La résine *Amberlite IRC-50 (H⁺)* est macroporeuse, les diamètres de pores étant compris entre 0,3 et 1,18 mm. Enfin, sa capacité d'échange est estimée à 9 meq/g.

La résine *Amberlite IRC-50* a été largement développée par la société Rohm et Haas. C'est un support présentant une grande surface spécifique et une porosité élevée. Elle est fortement hydrophobe et elle est utilisée principalement pour l'extraction des composés organiques contenus dans les eaux.

En 1993, A. *Chahi et coll.* [43] ont étudié l'utilisation de la résine *Amberlite IRC-50* dans la dispersion et la purification des roches des argiles à phosphates, carbonates et sulfates.

Plus récemment, *S. Mustafa et coll.* [44] ont réalisé la récupération du Chrome (III) par la résine de forme sodique à différentes concentrations initiales en métal (0,962–19,23 mM) et à différentes températures (293–313 K°) pour une valeur de pH de solution initiale entre 2,5 et 3,5. Malgré ces deux applications encourageantes, l'utilisation de *l'Amberlite IRC-50* n'a pas encore montré de réels intérêts dans ce domaine.

I-2 GÉNÉRALITÉS ET ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES CATIONS MÉTALLIQUES

I-2-1 GÉNÉRALITÉ SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES CATIONS MÉTALLIQUES

I-2-1-1 Introduction

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant a connu au cours de la seconde moitié du XX^e siècle un essor considérable notamment avec le développement de l'industrie et de l'énergie nucléaire. Elle constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé de transfert de matières qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange [45- 47].

Les recherches bibliographiques récentes montrent que l'extraction liquide-liquide est de plus en plus employée dans le domaine industriel pour la récupération des métaux lourds et des produits organiques à partir d'effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement.

L'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tels que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc.

Dans certains cas elle s'impose comme procédé de séparation, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [48, 49] :

- la séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- la séparation azéotropique,
- la séparation de composés thermosensibles ou instables,
- la concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

Ainsi, cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique en raison de ses nombreuses applications dans divers secteurs.

I-2-1-2 Principe de base de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant constitue une des méthodes d'extractions des plus utilisées en analyse immédiate. Elle permet de réaliser le transport d'un (ou plusieurs) soluté(s) métallique(s), initialement contenu dans une phase liquide vers une phase non miscible à la première.

Le système comprend généralement :

- une phase aqueuse de cations métalliques qui, selon leur nature et leur composition, peuvent exister sous forme d'ions libres ou de complexes chargés ou neutres,
- une phase organique appelée solvant, constituée d'un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant organique.

L'extractant est une molécule organique possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique des complexes lipophiles organo-solubles. Afin de réaliser cette extraction liquide-liquide, deux opérations distinctes doivent être effectuées :

- le mélange intime des deux phases par brassage (agitation),
- la séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation (temps d'agitation) est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

À l'équilibre, la phase aqueuse prend le nom de "raffinat" tandis que la phase organique est appelée "extrait".

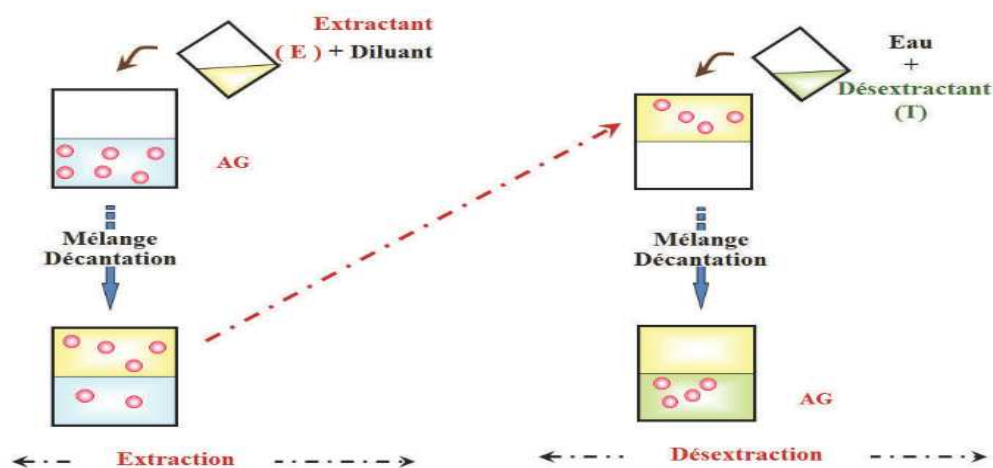


Figure I.3 : Principe d'une extraction liquide-liquide

Quand une phase aqueuse contenant un métal est en contact avec une phase organique dans laquelle le métal est extrait, il va être distribué entre les deux phases.

I-2-1-3 Paramètres d'extraction

a) Constante de partition

Lors du partage d'une espèce chimique M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, on observera un transfert de M d'une phase à l'autre jusqu'à égalité des potentiels chimiques μ de M dans les deux phases :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \quad (I.22)$$

Les indices aq et org désignent respectivement les phases aqueuse et organique ;

Par définition :

$$\mu_{M(aq)} = \mu^\circ_{M(aq)} + RT \ln a_{M(aq)} \quad (I.23)$$

$$\mu_{M(org)} = \mu^\circ_{M(org)} + RT \ln a_{M(org)} \quad (I.24)$$

a et μ° sont respectivement l'activité et le potentiel chimique standard de M dans les phases aqueuse et organique.

À l'équilibre d'extraction on a :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \quad \rightleftharpoons \quad a_{M(org)} / a_{M(aq)} = e^{+\Delta\mu^\circ/RT} = P_M \quad (I.25)$$

avec:

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

T : température (Kelvin),

$\Delta\mu^\circ$: différence de potentiel chimique standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre (J.mol⁻¹),

P_M : constante de partage ou de distribution.

L'équation (I.25) représente la loi de distribution, elle implique qu'à température et pression constantes, le rapport $a_{M(org)} / a_{M(aq)}$ soit constant à l'équilibre.

L'activité a_M dans chaque phase est liée à la concentration C_M par la loi de Bertholl et Nernst :

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad f_M \text{ est le coefficient d'activité}$$

On aura :

$$P_M = f_{M(\text{org})} \cdot C_{M(\text{org})} / f_{M(\text{aq})} \cdot C_{M(\text{aq})} = e^{+\Delta\mu^\circ/RT} \quad (\text{I.26})$$

La détermination de la constante de partage P_M pourra être réalisée si l'on connaît les coefficients d'activité calculés par la loi de Dubay-Huckel ; mais si on travaille avec des solutions très diluées alors le coefficient f_M tend vers l'unité et on aura alors :

$$P_M = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{aq})} \quad (\text{I.27})$$

b) Coefficient de distribution

Les équations (I.26) et (I.27) ne sont valables que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est alors utilisé, c'est le coefficient de distribution noté D_M :

$$D_M = \sum C_{M(\text{org})} / \sum C_{M(\text{aq})} \quad (\text{I.28})$$

Avec $\sum C_M$: concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

Le coefficient de distribution mesure alors l'affinité du soluté pour les deux phases aqueuse et organique, il dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

c) Efficacité de l'extraction ou rendement

L'extraction liquide-liquide d'une espèce chimique peut être exprimée par son efficacité ou taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).

$$E_M = 100 C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})} / [(C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})}) + (C_{M(\text{aq})} V_{M(\text{aq})})] \quad (\text{I.29})$$

$$E_M = 100 D_M / [D_M + (V_{M(\text{aq})} / V_{M(\text{org})})] \quad (\text{I.30})$$

Soit quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M(aq)}/V_{M(org)} = 1$)

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1) \quad (I.31)$$

d) Facteur de séparation

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments (M et N) est défini par le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (I.32)$$

I-2-1-4 Classification des différents mécanismes d'extraction

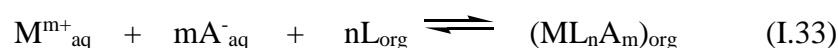
Le transfert d'un soluté d'une phase d'alimentation dans un solvant peut nécessiter ou non un transfert réciproque de matière (c'est-à-dire aussi du solvant vers la phase alimentation). Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit de types de réactions gouvernant le transfert du soluté. Lo, Baird et Hanson classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales [50] : la solvataion, l'échange de cations, l'échange d'anions et la chélation. Toutefois, une cinquième catégorie existe mais elle est peu utilisée, appelée extraction par substitution [51].

a) Extraction par solvataion

Un solvant est un composé organique possédant un atome d'oxygène, d'azote, de phosphore, ou de soufre, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes métalliques [52].

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis-à-vis des sels métalliques neutres et est utilisé pur ou dilué dans un solvant organique inerte.

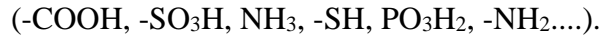
L'extraction par solvataion d'un cation métallique M^{m+} d'un milieu aqueux contenant l'anion minéral A^- par un extractant L, est décrite par l'équilibre suivant :



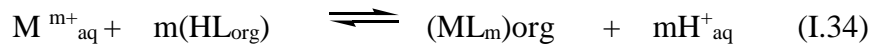
Cet équilibre montre que l'extraction est favorisée par une augmentation de la concentration de l'extractant L dans la phase organique ou de l'anion A^- dans la phase aqueuse.

b) Extraction par échange de cations

Cette extraction est réalisée au moyen d'extractants qui sont des acides organiques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton, exemples :



L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide HL est décrite par l'équilibre suivant :



c) Extraction par échange d'anions

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.

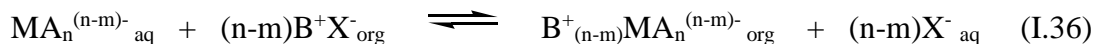


Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont des cations ammoniums (R_4N^+), arsoniums (R_4As^+) et phosphoniums (R_4P^+) accompagnés par un anion halogéné X^- . Les plus utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires (exemple Aliquat 336) et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [53].

L'équilibre d'extraction correspond à un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases.

d) Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cations. Il possède un groupement fonctionnel acide faible ($-\text{OH}$ ou $-\text{SH}$) et un groupement donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique.



L'extractant, dans ce cas, a l'avantage de pouvoir saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal [54].

Les extractants chélatants sont des molécules organiques très peu solubles dans l'eau, possédant un groupement [OH] et un atome d'oxygène ou d'azote échangeur d'électrons susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique. L'une des propriétés les plus remarquables de cette catégorie d'extractants est leur stabilité [55].

I-2-1-5 Propriétés des composants de la phase organique

a) Solvant

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

b) Extractant

Tout comme le solvant, l'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique un composé organo-soluble.

Ses propriétés physiques, cependant, ne l'autorisent pas à former avec la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible. Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont [56,57] :

- relativement pas cher,
- présente une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- sa purification est facile après l'extraction,
- se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

c) Diluant

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse.

On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité,

densité). Bien évidemment, des critères d'ordre technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle,...) entrent en jeu dans le choix du diluant [58].

Il représente le constituant principal d'un solvant industriel (60 à 95%) ; il a été pour très longtemps considéré que le rôle d'additif inerte était l'amélioration des propriétés physico-chimiques de l'extractant (masse volumique, viscosité, émulsivité, tendance aux entraînements mécaniques ou par solubilité après contact, stabilité chimique ou radiolytique).

Les études récentes ont montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique de l'échange liquide-liquide [59-61].

Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant et donc bouleverser les mécanismes d'extraction ; les acides organophosphorés sont des dimères dans les hydrocarbures saturés et sont des monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane, heptane,...), aromatiques (benzène, toluène, chloroforme,...), et leurs dérivés halogénés (tétrachlorure du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène,...).

I-2-2 ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES CATIONS MÉTALLIQUES

I-2-2-1 Introduction

Un grand nombre de travaux sont cités dans la littérature et qui visent le développement des processus de séparation et de concentration des métaux, par utilisation de la technique d'extraction liquide-liquide.

Compte tenu de la facilité de sa mise en œuvre et de la diversité de ses domaines d'application, l'extraction liquide-liquide constitue une technique des plus prometteuses et des plus utilisées dans le domaine de la séparation et la concentration des ions métalliques à partir de solutions aqueuses. En effet, depuis les premières applications dans l'industrie nucléaire durant les années 40 (séparation, récupération et purification d'éléments radioactifs), cette technique n'a cessé de se développer, pour s'étendre à des secteurs aussi divers que les industries pharmaceutiques, agroalimentaire, pétrolière, pétrochimique ou l'hydrométallurgie.

La mise au point d'agents extractants spécifiques et hautement sophistiqués sur le plan structure a permis par ailleurs, l'utilisation de cette même technique séparative, dans des domaines aussi sensibles et actuels que ceux de l'environnement (purification et valorisation d'effluents liquides industriels pollués) ou des sciences de la vie (désintoxication médicamenteuse par voie orale ou cutanée).

La littérature, particulièrement prolixe dans ces domaines, comporte un nombre considérable de publications, d'ouvrages et de mise au point. De ce fait, nous ne citerons dans ce qui suit, que les résultats établis en matière d'extraction liquide-liquide des cations métalliques et ceux ayant trait directement à nos travaux.

I-1-4-2 Extraction des cations métalliques par les extractants organiques usuels

Dans le but d'extraire le samarium (III) et d'étudier l'effet de solvant sur l'extraction liquide-liquide par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique ; le tri-butyl-phosphate et le tri-isooctyl-phosphate nous avons effectué une recherche bibliographique sur l'extraction des cations métalliques, allant des alcalins, aux métaux de transition et aux lanthanides.

Une série d'acides carboxyliques de structures diverses tels, le triméthyl-3,5,5 hexanoïque, l'éthyl-2 hexanoïque, le bromo-2 décanoïque ou les phényles carboxyliques a par exemple été élaborées par *J.S Preston* et *H.Yamada* et les vertus extractantes de ces systèmes explorés vis-à-vis du zinc (II), cadmium (II), et le cuivre (II) [62-65].

Un certain nombre d'ouvrages rapportent par ailleurs, l'utilisation de systèmes organiques dérivés de l'acide phosphorique dont, l'acide monoctyl-phenyl-phosphorique, le bis (2-éthylhexyl) phosphorique et les acides organo-phosphorés bis-fonctionnalisés, dans l'extraction de cations métalliques divers tels, Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu (II), terres rares,... [66-69].

Des dérivés d'isoxazolones-5, tels les 4-acyl-3-phényl isoxazol-5-ones, ont révélé d'excellentes propriétés extractantes vis-à-vis de l'aluminium (III), gallium (III), indium (III), praséodyme (III), europium (III), et ytterbium (III) [70,71].

Un grand nombre de dérivés aminés dont, l'éthylène-N,N'-ditétradécyl-N,N'-diacétique (EDDAT), la tétrabenzylamine pentaerythryl ou certains dérivés de la N-benzyl hydroxylamine, se sont avérés d'excellents extractants des métaux alcalins, métaux de transition et des lanthanides [72-76].

De nombreux travaux relativement récents, évoquent l'élaboration d'une série d'agents chélatants de type acyl-pyrazolones et hydroximes ainsi que l'étude de leur mode d'extraction vis-à-vis de métaux de transition divalents (Co(II), Zn(II), Cu(II) et Cd(II)), trivalents (Fe(III) et Ga(III)), de métaux alcalins, alcalino-terreux et des lanthanides [77-81].

Des extractants macrocycliques de type éther-couronnes [82-84], polyazamacrocycles [85-87], thiacycouronnes [88,89] et plus récemment des calixarènes [90-94] ont enfin été utilisés avec succès dans l'extraction des métaux alcalins, alcalino-terreux, des métaux de transition et même de l'ion uranyl UO_2^{+2} .

a) Extraction par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)

❖ Généralité

Le *D2EHPA* est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium et les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [95-97].

Son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique, sa faible solubilité dans la phase aqueuse, sa grande disponibilité et sa grande souplesse dans l'extraction de divers métaux.

Dans les opérations d'extraction par solvant, le *D2EHPA* est généralement mélangé avec d'autres substances qui jouent le rôle à la fois de diluants, ou d'agents synergiques. Comme diluants, on peut citer : les hydrocarbures (*toluène, benzène, n-heptane, cyclohexane*), les hydrocarbures substitués (*dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone*), les alcools (*1-octanol, cyclohexanol*) et les cétones (*méthylisobutylcétone, diéthylcétone*).

❖ Propriétés physico-chimiques

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 2 résume quelques propriétés physiques de cet acide.

Le *D2EHPA* est connu comme produit dangereux car il provoque de graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ($\leq 60^{\circ}\text{C}$). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [98].

Tableau I.2: Propriétés physiques du D2EHPA

Caractéristiques	Unité	Valeurs
Masse molaire	(g/mole)	322,43
Masse volumique à 25°C	(g/mL)	0,976-0,977
Indice de réfraction à 25°C		1,4418
pKa (Ka : constante d'acidité)		1,72
Constante de dimérisation (K _d)		5,01. 10 ⁴
Viscosité dynamique à 20°C	(poise)	0,56
Température d'ébullition à 1 atm	(°C)	155
Point flash (méthode à capsule ouverte)	(°C)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau à 20°C	(% mas)	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA à 20°C	(% mas)	2,4

❖ **Comportement du D2EHPA dans les solvants**

Le *D2EHPA* est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant. Dans les solvants non polaires, le *D2EHPA* est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (Schéma I.3):

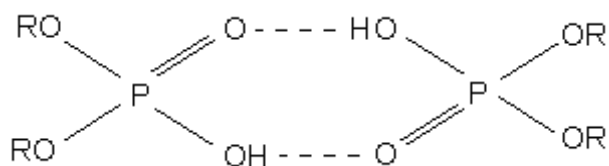


Schéma I.3 : Structure dimère du D2EHPA

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du *D2EHPA* s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le *D2EHPA* est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans les milieux aqueux; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse.

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du *D2EHPA* varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du *D2EHPA* diminue avec l'augmentation importante de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température.

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du *D2EHPA* est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [98].

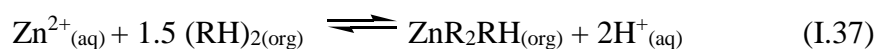
❖ Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par le *D2EHPA*

Les premières utilisations du *D2EHPA* dans l'extraction liquide-liquide datent depuis les années 1949 [99].

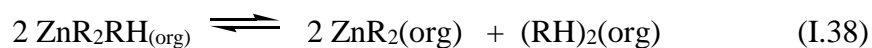
En 1955, l'usine *Kerr Mc Gee* à Shiprock-New Mexico, utilise déjà le *D2EHPA* comme extractant pour récupérer l'uranium à partir de ses minerais [100].

Au début des années 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory), a développé un procédé de récupération de l'uranium à partir du mélange *D2EHPA-TOPO*. Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître davantage durant les années 1980 [101-102].

D. D. Pereira et coll. [103] ont étudié la récupération de zinc (II) par extraction liquide-liquide en milieu sulfate à partir des effluents industriels qui contenaient plusieurs espèces métalliques comme le cadmium, le cobalt, le fer, le plomb, le manganèse et le nickel en utilisant l'*acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique* comme extractant. L'équilibre d'extraction peut être exprimé comme suit:



À l'interface liquide-liquide



Dans la phase organique

La méthode s'est avérée adéquate pour l'extraction du zinc, le temps d'équilibre est estimé à 5 min pour des pH inférieurs à 2,5. Cependant, à pH = 2,5 en milieu sulfate, l'extraction du zinc (II) peut être réduite de 11,9 à 2 g.L⁻¹.

En 2010, l'effet du diluant sur le comportement acido-basique de l'*acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)* dans un système à deux phases et l'extraction de Cu(II) a été étudié par F. Ghebghoub et D. Barkat par pH-métrie. Les valeurs des pK_A ont été déterminées et suivent l'ordre croissant suivant : *1-octanol* < *méthylisobutylcétone* < *cyclohexane* < *toluène* < *dichlorométhane* ~ *chloroforme*. La variation de la nature du diluant sur l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate par l'*acide di(2-éthylhexyl) phosphorique* a permis d'établir l'ordre d'extraction suivant: *1-octanol* > *cyclohexane* > *méthylisobuthylcétone* > *dichlorométhane* > *chloroforme* ~ *toluène* [60].

Un autre travail traitant le comportement du *D2EHPA* dans un système à deux phases a été rapporté. Les constantes d'équilibre ont été déterminées par la méthode de colorimétrie en milieu perchlorate, nitrate et chlorure [104].

Une étude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du Nickel (II) par le mélange *2-éthylhexanal oxime (EHO)* et d'*acide di(2-éthylhexyl) phosphorique* comme un co-extractant, le *D2EHPA* a engendré un phénomène de synergisme thermodynamique et une catalyse de la réaction d'extraction. L'étude cinétique a prouvé que c'est le *D2EHPA* qui perd son proton autrement plus labile que celui de l'*oxime*- pour former le complexe neutre $Ni(A)_2(H_2O)_4$. Les ordres partiels apparents sont respectivement égaux à 1 pour le *D2EHPA*, 0 pour le *EHO* et -1 par rapport aux protons [105].

R. Grimm et Z. Kolarik [106] ont réalisé l'extraction du zinc (II), du cuivre (II), du cobalt (II), du cadmium (II) et du nickel (II) dans des milieux aqueux différents, 1M (Na, H)NO₃ et 1M (Na, H)Cl par le *D2EHPA* dans le dodecane. Les stoechiométries des espèces extraites sont: ZnL₂HL, ZnL₂2HL, CuL₂2HL, CoL₂2HL, CdL₂3HL et NiL₂4HL dans les deux milieux aqueux.

Les géométries des complexes organométalliques extraits pour le cuivre, le cobalt et le nickel sont, plans carrés, tétraédriques et octaédriques respectivement dans les diluants inertes (*dodecane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène*). Dans un diluant polaire tel que le *2-éthylhexanol*, les auteurs ont assumé une coordination axiale des molécules de *2-éthylhexanol* à l'ion central de cuivre (II). Ils ont aussi montré que l'ordre d'extraction du Zn(II), Cu(II), Cd(II), Co(II) et Ni(II) par l'*acide di-2-éthylhexyl phosphorique* est le suivant: - Zn(II) > Cd(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II); dans le milieu nitré.

A. Sekkal et coll. [107] ont proposé un procédé de dépollution par extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée, de l'extraction du chrome (III) par le *D2EHPA*, le *TOPO* et le mélange *D2EHPA/TOPO*, en absence et en présence de *KCl*. L'extraction du Cr^{3+} est expliquée par la formation de différents complexes avec les molécules du *D2EHPA* et du *TOPO* respectivement. L'extraction par *MLS* (*membrane liquide supportée*) donne de meilleurs résultats que l'extraction liquide-liquide et cela en présence et en absence de *KCl*, et quel que soit l'extractant utilisé *D2EHPA* ou *TOPO* ou la combinaison *D2EHPA/TOPO*. Dans ces trois cas de figure (utilisation de *D2EHPA* ou *TOPO* ou *D2EHPA/TOPO*) le cas discontinu donne de meilleurs rendements et cela que ce soit en présence ou en absence de *KCl*. La présence de *KCl* dans la phase d'alimentation fait augmenter le rendement de l'extraction quel que soit : la technique d'extraction utilisée (liquide-liquide ou sur membrane liquide supportée) et le système utilisé (continu ou discontinu).

b) Extraction par le TBP

❖ Généralité

Le *TBP* occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire usé l'emploient dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers [108].

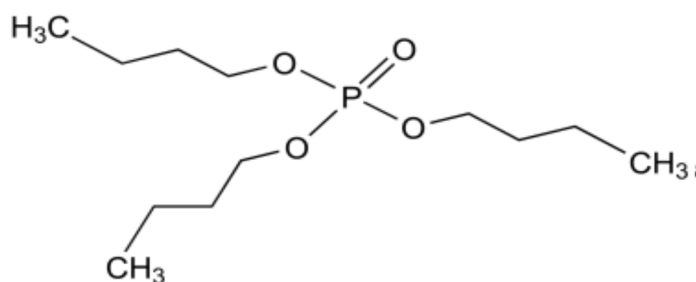


Schéma 1.4 : Structure du tributylphosphate

De même, il est utilisé, mais beaucoup moins, dans le recyclage du combustible contenant le thorium, il existe encore plusieurs applications du *TBP* entrant dans :

- la production de l'uranium de degré nucléaire,
- la séparation du plutonium,
- la séparation des fractions actinide/lanthanide à partir des recyclages des déchets.

En dehors du domaine nucléaire, le *TBP* est utilisé en chimie minérale dans:

- la séparation individuelle des terres rares,
- la séparation du zirconium et de l'Hafnium,
- l'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et cobalt.

❖ Propriétés physico-chimiques

Le *TBP* est un liquide incolore, d'aspect huileux, non volatil et non inflammable à la température ambiante. C'est une substance toxique; une quantité de 5 ppm est déjà suffisante pour entraîner par contact des irritations des yeux et des membranes des muqueuses [109].

La solubilité du *TBP* dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs. Dans les solutions aqueuses de HNO_3 , H_2SO_4 , NH_4NO_3 , la solubilité dépend des concentrations [110]. D'autres propriétés physiques du *TBP* sont présentées aussi dans le tableau I.3.

Tableau I.3: Propriétés physiques du TBP

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire (g/ mole)	266,32
température d'ébullition (°C) à 1 atm	284
température de fusion (°C)	< - 80
Masse volumique (g/ mol)	0,9727
Indice de réfraction de la raie D du Na à 25 °C	1,4225
tension de surface (mN/m) à 20°C	27,55
Constante diélectrique à 25°C	8,05-8,13
point d'éclair (°F)	295
Viscosité (c. poise)	3,32
moment dipolaire (debyes)	3,1

Par ailleurs, le *TBP* est peu miscible à l'eau mais soluble dans l'alcool, l'éther et dans la majorité des solvants organiques.

Le *TBP* est un composé qui se dégrade par chauffage et sous l'action de certaines substances comme les acides et le $POCl_3$. Il est stable pour des températures inférieures à 100°C. Il se décompose thermiquement en formant 1,2 % d'acide orthophosphorique pendant 70 heures à 178°C et 8,4 % en 2 heures à 240°C. La pyrolyse du *TBP* a lieu aux environs de 300-350°C; elle engendre la décomposition du *TBP* en composés acides du phosphore et en hydrocarbures insaturés (oléfines) [111-113].

❖ Applications

Le domaine d'utilisation privilégié du *TBP* reste celui de l'extraction des métaux et en particulier de l'uranium à partir des solutions de lixiviation du minerai contenant cet élément.

Les avantages que présente le *TBP* font que cette substance soit préférée à d'autres dans de nombreux procédés. Parmi ces avantages on peut citer:

- bonnes propriétés physiques (densité, viscosité, point éclair),
- stabilité acceptable à l'acide nitrique,
- pouvoir extractant convenable,
- l'utilisation de sels neutres n'est pas nécessaire,
- bonne décontamination des produits de fission,
- dans des conditions plus sévères (échelle industrielle):
 - ✓ la précipitation est évitée,
 - ✓ les procédés ne nécessitent pas de grandes quantités de liquides,
 - ✓ la corrosion est minimisée,
 - ✓ la dégradation des solvants est minimisée.

Évidemment, ces derniers avantages sont étroitement liés à certaines contraintes technologiques, tel le pH, la concentration des solutions traitées, etc...

Ce qui détermine dans la plupart des cas certains inconvénients dans l'utilisation du *TBP* sont:

1/ la décontamination n'est pas parfaite pour l'obtention de l'uranium et du plutonium de haute pureté,

2/ le *TBP* et ses diluants sont souvent soumis à une radiolyse et une dégradation chimique.

L'état des connaissances actuelles sur le *TBP* permettent de conférer au *TBP* une place qui ne pourrait être contestée par aucun autre agent extractant.

D'autres utilisations pratiques lui confèrent le rôle de solvant pour certaines huiles. Par ailleurs, il est intéressant de noter que le *TBP* est ignifuge, stable à la lumière et que c'est un antimoussant efficace utilisé pour doper les lubrifiants [114].

❖ Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par le TBP

La première introduction du *Tributylphosphate* comme extractant est dus à *Pagel et coll.* à la fin des années 40 ; depuis, et durant les décennies qui ont suivi, plusieurs travaux de séparation et de récupération des acides carboxyliques avec cette catégorie d'extractants ont été décrits et brevetés [115].

A.S. Kerts et C.J. King [116] ont été les premiers à étudier en détail les mécanismes d'extraction provoqués par l'emploi du *Tributylphosphate* comme extractant des acides carboxyliques en lui accordant une catégorie à part dans la classification des extractants.

C. Zidi et coll. en 2013, ont élaboré un système à membrane liquide supportée (*MLS*) contenant un mélange d'extractant solvant (*Tributylphosphate (TBP)*) et de solvant organique adéquat (kérosène) pour le traitement de milieux liquides chargés en phénol ou en vanilline. Des études préalables de l'extraction liquide-liquide (*ELL*) ont été menées afin de définir la faisabilité d'un procédé d'extraction de phénol ou de la vanilline par un système à *MLS*. Les propriétés complexantes du *TBP* ont été étudiées en *ELL* et en transport à travers une *MLS*. D'autre part, le recours au mélange *TBP-kérosène* comme phase organique engendre une extraction quantitative du phénol et de la vanilline. Les résultats expérimentaux de l'étude du transport facilité du phénol à travers une *MLS* obtenus, révèlent que le meilleur rendement de transport a été accompli avec une solution aqueuse source à pH 2 et une solution aqueuse réceptrice 0,2 M *NaOH* et que l'efficacité du transport diminue en fonction du temps durant 5 jours de fonctionnement continu. L'étude du transport facilité de la vanilline à travers une *MLS* contenant le mélange *TBP-kérosène* a été également décrite. L'extraction optimale de la vanilline a été accomplie en utilisant 20% *TBP* (v/v) dans le kérosène comme mélange organique membranaire, une solution aqueuse source à pH 1 et une solution aqueuse réceptrice 0,5 M *NaOH*. Une efficacité d'extraction de la vanilline stable aux alentours de 63% avec le système à *MLS* développé a été obtenue durant 5 jours d'expérimentation en continu [117].

S. Azzoug et coll. [118] ont utilisé le *TBP* en extraction liquide-liquide et pour le co-transport facilité du plomb et du cadmium à travers les membranes liquides supportées. L'étude de l'ensemble des paramètres influençant l'extraction du plomb et du cadmium ainsi que le transport de ces métaux à travers une membrane liquide supportée a été entreprise. Les grandeurs caractérisant l'extraction et le transport ont été déterminées.

Les résultats ont abouti aux conclusions suivantes:

- le *TBP* est un meilleur extractant du plomb et du cadmium,
- un temps d'agitation de 8 minutes est celui qui a donné les meilleurs rendements d'extraction,
- le cadmium est mieux extrait que le plomb avec le *TBP*,
- le chloroforme est un meilleur solvant,
- un temps d'imprégnation d'une heure est largement suffisant pour effectuer un transport efficace des ions métalliques,
- le *TBP* est un meilleur transporteur du plomb et du cadmium à travers la *MLS*.

S. K. Majumdar et *A. K. De* [119] présentent une méthode d'extraction rapide de Fe(III) par le *Tributylphosphate*. L'extraction quantitative se fait en milieu acide chlorhydrique 3 M à 6 M, en utilisant du *TBP* à 100 %. Les effets de la concentration du *TBP*, de l'agent de relarguage et des divers ions sur le comportement de l'extraction du Fe(III) ont été étudiés. Les espèces que l'on peut extraire sont $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{TBP}$ et $\text{H}[\text{FeCl}_4(\text{TBP})_2]$ en milieu acide chlorhydrique 2 M et 6 M respectivement.

Comme l'application principale de *TBP* consiste dans l'extraction d'éléments en solution aqueuse, il a été jugé nécessaire d'énoncer, ne serait-ce que sommairement le principe général de la combinaison du *TBP* avec ces éléments. L'extraction du nitrate d'uranyle en est l'exemple significatif. Son mécanisme peut se résumer aux réactions suivantes [120]:



La détermination des coefficients stœchiométriques confirme ce mécanisme. En fait, les constantes de distribution de ces systèmes sont justes proportionnelles au carré de la concentration en acide.

Dans le cas des systèmes d'acétate, phosphate et sulfate d'uranyles, l'ion uranyle se combinerait avec l'anion de la phase aqueuse, puisque le taux de distribution est juste constant dans les zones où les concentrations en acide sont faibles. Le principe d'extraction de l'acide nitrique par exemple est établi comme étant:



Ce mécanisme peut être généralisé à d'autres acides, le principe étant le même et consiste dans la formation de combinaisons telles HCl-TBP , $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-TBP}$, $\text{HClO}_4\text{-TBP}$, etc....

c) Extraction par le Tri-iso-octyl phosphate (TOP)

❖ Généralité

Le *Tri-iso-octyl phosphate* (TOP), plus communément connu sous le nom de *Tris* (2-éthylhexyle) phosphate, porte la formule chimique $C_{24}H_{51}O_4P$, et qui est identifié par Chemical Abstracts Service (CAS). Il apparaît comme un liquide visqueux et incolore, possédant une faible pression de vapeur. Il est soluble dans l'alcool, l'acétone et l'éther, mais insoluble dans l'eau. Il est produit à partir de phosphore et l'oxychlorure de 2-éthyl-hexanol [121].

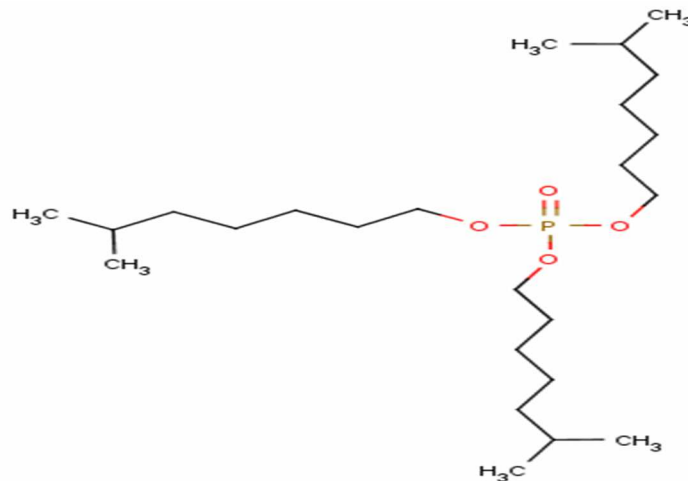


Schéma I.5 : Structure du Tri-iso-octyl phosphate

❖ Propriétés physico-chimiques

Le *Tri-iso-octyl-phosphate* est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau I.4 résume quelques propriétés physiques.

Le *Tri-iso-octyl-phosphate* est connu comme une substance avec peu de risques toxiques, résultant en une bonne performance de résistance à haute température et à basse température, la tension interfaciale de *Tri-iso-octyl-phosphate* pur peut atteindre plus de 21 mN/m [122].

Tableau I.4: Propriétés physiques du tri-iso-octyl-phosphate

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire (g/ mole)	434,63
Indice de réfraction	1,44342
Densité (g/cm ³) à 20 °C	0,924
Point de solidification (°C)	<-70
Point d'ébullition à 0,7 KPa (°C)	220
Viscosité dynamique à 20 °C (mPa.s)	14
Point flash (°C)	206,6
Température de décomposition (°C)	280
Température d'inflammation (°C)	370
Solubilité du TOP dans l'eau à 18 °C (%mass)	< 0,1

❖ **Utilisation du Tri-iso-octyl phosphate**

Le *Tri-iso-octyl-phosphate* (TOP) a été largement utilisé comme plastifiant, retardateur de feu et de solvant. En tant que plastifiant, il est utilisé en tant que composant de stabilisateurs de vinyle, des additifs et des compositions de graisses ignifugeants pour le plastique de vinyle et des composés de caoutchouc de synthèse. Comme retardateur de feu, il est utilisé dans les produits de consommation, tels que des vêtements.

Aujourd'hui principalement utilisé en tant que solvant de traitement, au lieu de l'hydro-terpinéol, pour la production de peroxyde d'hydrogène par le procédé à l'antraquinone. Il s'agit d'un solvant idéal dans ce procédé, pour sa faible volatilité et son bon coefficient de distribution, la propriété de résistance au froid est supérieure aux esters adipates.

❖ **Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par le Tri-iso-octyl phosphate**

Le *Tri-iso-octyl-phosphate* est aujourd'hui principalement utilisé comme solvant de traitement, au lieu de l'hydro-terpineol, pour la production de peroxyde d'hydrogène par le procédé à l'antraquinone. Il est également un plastifiant froid résistant et ignifuge appliqué dans les résines éthyléniques, cellulosiques et les caoutchoucs synthétiques [123].

Il est utilisé aussi dans les procédés de placage électrolytiques de la polyoléfine avec du cuivre, de nickel ou de cobalt avant le dépôt électrolytique d'un métal, le traitement de surface comprend l'application d'un composé organophosphoré tel que le *Tri-iso-octyl-phosphate* [124].

En 2005, un procédé a été proposé pour augmenter les propriétés d'adhérence sur un support en isolant thermique et en particulier en polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, après consolidation, d'une composition de liants minéraux hydrauliques caractérisés en ce qu'on ajoute une quantité suffisante du *Tri-iso-octyl-phosphate* ou un mélange d'un mono, di ou tri ester de phosphate à la dite composition [125].

Plus récemment, le *Tri-iso-octyl-phosphate* (TOP), a été utilisé comme agent d'extraction pour l'extraction de l'uranium (VI) et le thorium (IV). Un prolongement de ces travaux a montré que TOP pourrait également être utilisé pour l'extraction du tellure en milieux halogénures [126].

I-2-3 Généralités et rappels bibliographiques sur l'extraction synergique

I-2-3-1 Généralités sur l'extraction liquide-liquide synergique des cations métalliques

Dans l'extraction liquide - liquide d'un métal, l'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique est intéressante. Elle permet parfois d'augmenter les rendements considérablement.

On pose E_1 et E_2 respectivement les coefficients de distribution d'un métal pour deux extractants Ex_1 et Ex_2 . Si dans les mêmes conditions d'extraction, le mélange des deux extractants produit une extraction de coefficient de distribution E_{1+2} supérieur à " E_1+E_2 ", on dit qu'il y a un phénomène de synergisme [127].

- Système synergique

Selon la classification de HEALY [128], basée sur la nature des deux extractants, on distingue six types de systèmes synergiques :

1. extractant échangeur de cations / extractant neutre,
2. extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anions,
3. extractant échangeur d'anions / extractant solvant,
4. deux extractants échangeurs de cations,
5. deux extractants échangeurs d'anions,
6. deux extractants solvants.

I-2-3-2 Extraction synergique des cations métalliques dans un système à deux phases, aqueuse-organique

Depuis l'établissement de l'effet synergique observé lors du mélange de deux extractants organiques, un tel phénomène semble acquérir une importance sans cesse grandissante, tant sur le plan fondamental que celui de l'expérience.

Selon la classification de *T. V. Hearly* et *J.F.Desreux*, le système synergique le plus approprié dans le cas des opérations d'extraction liquide-liquide, semble être celui constitué par l'association d'un extractant chélatant (acide) et d'un extractant solvatant. Il se forme en effet une espèce organométallique lipophile, neutre, susceptible d'être extraite par solvataion.

Les extractants acides les plus communément utilisés sont des substrats simples échangeurs de cations tels, l'acide carboxylique et l'acide organophosphoré et des extractants chélatants acides tels, l'acyl-pyrazolones et isoxazolones et les β -dicétones. Les alkyl- et aryl-phosphates, les oxydes de phosphines ainsi que les ligands N-donneurs, constituent par ailleurs les extractants synergiques solvatants les plus connus.

D'autres systèmes synergiques ont été récemment mis au point par la combinaison d'un agent surfactant chélatant acide. De tels systèmes ont fait preuve d'une grande aptitude à améliorer, aussi bien le pouvoir extractant de différents substrats organiques, que leurs cinétiques de transfert de masse vis-à-vis d'ions métalliques divers. Ces nouveaux systèmes synergiques ont ainsi été testés avec succès dans deux mélanges extractifs différents à savoir, un mélange à deux phases aqueuses et un mélange aqueux-organique.

I-2-3-3 Rappels bibliographiques sur l'extraction d'ions métalliques divers par des mélanges synergiques du type extractant chélatant-extractant solvatant ou agent surfactant-extractant chélatant

M.Taheri a étudié l'extraction de l'indium (III) par la *benzoylpyrazolone* (HPMBP), la *thénopyrazolone* (HPMTP) et la *laurylpyrazolone* (HPMLP), en absence et en présence de l'*oxyde trioctylphosphine* (TOPO) comme agent synergique. Les différentes espèces organométalliques extraites ont par ailleurs été isolées et leurs stœchiométries établies, à la fois en solution et à l'état solide [129].

L'extraction du cobalt (II) a par ailleurs été réalisée par *Itoh et coll.*, par utilisation de la *dithizone* (H_2DZ) comme ligand extractant. Ceci a permis l'extraction du Co(II) avec une efficacité optimale en présence de *TBP* [130].

M.Mashimo et coll. ont rapporté en 1997 l'extraction de l'aluminium (III) et du béryllium (II) avec l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D_2EHPA), en présence de l'acide

dinonylnaphtalène sulfonique (*DNNSA*) en guise de surfactant anionique. L'effet synergique apparaissant au-delà de la *CMC* de la *DNNSA*, a été attribué à l'inclusion des molécules *D₂EHPA* dans les micelles de l'acide *DNNSA* [131].

I.L. Dukov et coll. ont procédé à l'extraction d'ions trivalents issus des lanthanides La, Eu, Tb, Ho, Tm, et Lu, par utilisation, outre la *HPMBP*, de l'Aliquat 336 sous forme de chlorure (*QCl*) et de perchlorates (*QCIO₄*), comme surfactant cationique, dans du benzène. Les résultats issus des différentes extractions ont été analysés par la méthode graphique des pentes, ce qui a permis d'établir la formation de complexes du type $Q[LnPMBP](Q^+$ représente le sel d'ammonium quaternaire et *Ln* le lanthanide extrait) et d'évaluer les valeurs des constantes d'extraction des différents ions métalliques [132].

I-3 ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION DES MÉTAUX

I-3-1 Éléments bibliographiques sur l'extraction du mercure

I-3-1-1 Quelques notions sur le mercure

a) Généralité

La toxicité des vapeurs de mercure est connue depuis l'antiquité et l'hydrargyrisme fait l'objet depuis 1919 d'un tableau de maladie professionnelle. La diminution de moitié depuis 1980 de la consommation mondiale de mercure et les efforts portés sur la prévention, notamment en milieu professionnel, fait que l'intoxication mercurielle grave revêt un caractère exceptionnel. Cependant, les niveaux de mercure rejetés dans l'environnement ont considérablement augmenté depuis le début de l'avènement de l'industrie, avec notamment une intoxication au méthylmercure (MeHg) possible par voie alimentaire. Il persiste une exposition humaine sous-estimée, pas seulement professionnelle, mais aussi extraprofessionnelle, notamment alimentaire lors de la consommation de poissons, et dans une moindre mesure par les amalgames dentaires et certains vaccins contenant du mercure. Les niveaux d'exposition sont certes plus faibles, mais l'impact sur la santé est discuté et pousse à prendre sur un plan national et mondial des mesures pour réduire les rejets et limiter les utilisations du mercure dans les produits ou procédés [133].

b) Description

Le mercure existe sous trois formes : le mercure élémentaire ou métallique, le mercure inorganique et le mercure organique. Le mercure est un métal blanc argenté, brillant, très dense et très mobile [134]. C'est le seul métal liquide à température ambiante, ce qui lui a

valu son symbole (Hg) du mot grec latinisé hydrargyrum (argent liquide). Le mercure élémentaire ou mercure métal est volatil aux températures ambiantes habituelles (assez pour être à l'origine d'intoxication) et pratiquement insoluble dans l'eau. Il forme des amalgames avec de nombreux métaux. En plus de l'élément lui-même (Hg^0), le mercure peut exister sous deux valences principales +1 et +2, correspondant aux composés mercurieux et mercuriques.

De la spéciation dépend la cinétique et la toxicité du mercure qui est un toxique cumulatif.

Parmi les composés minéraux inorganiques, on peut retenir les composés suivants : le sulfure mercurique (HgS), l'oxyde mercurique (HgO), les chlorures mercurique et mercurieux (HgCl_2 , Hg_2Cl_2), le sulfate mercurique (HgSO_4). . .

Les dérivés organomercuriques peuvent être classés en trois catégories :

- les composés alkylés qui sont les plus toxiques : composés méthylmercuriels (hydroxydes, chlorures, cyandiamides...), éthylmercuriels (hydroxydes, chlorures...), diméthylmercure et diéthylmercure;
- les dérivés alkoxyalkylés (chlorure et silicate de méthoxyéthylmercure);
- les dérivés arylés (diphénylmercure, acétate et nitrate de phénylmercure) en général moins dangereux.

Les trois principales formes du mercure sont sa forme élémentaire, les sels inorganiques divalents et le mercure organique alkylé (surtout le Méthylmercure) [135]. Les composés organométalliques du mercure sont en général plus toxiques que les composés minéraux. Les dérivés alkylés sont les plus toxiques, car ils sont plus volatils et plus stables dans les milieux biologiques que les molécules arylées ou alkoxyalkylées. L'importante volatilité du mercure élémentaire et de quelques-uns de ses composés, ainsi que la liposolubilité de certains de ces dérivés organiques, et dans une moindre mesure du mercure métal lui-même, sont à l'origine des risques d'intoxication graves.

c) Toxicité

L'Hg, de par sa capacité de bioamplification dans les réseaux trophiques, présente des facteurs de bioconcentration très élevés. Chez les mollusques il est de l'ordre de 10^6 . Chez les poissons, et en particulier ceux du sommet des chaînes alimentaires, il peut atteindre 10^7 . En Méditerranée, une anomalie de distribution de l'Hg dans les organismes a été détectée. Il s'agit de valeurs très élevées en Hg chez les poissons, en particulier, thon, sardine et anchois. Selon les auteurs, l'origine de cette anomalie peut être le fait d'un taux de méthylation élevée

d'Hg dans les eaux méditerranéennes ou de particularités dans la structure des réseaux trophiques de cet environnement.

L'Hg est le seul élément chimique dont l'introduction dans le milieu marin a entraîné la mort d'hommes. En effet, c'est après le déversement de 150 t de mercure dans la baie de Minamata et le nombre important de victimes en découlant que les scientifiques se sont penchés avec plus d'attention sur le problème du mercure. Les poissons absorbent le mercure par voie respiratoire, au niveau des branchies, mais surtout par voie digestive. Il s'y accumule surtout au niveau du muscle. La partie la plus importante du mercure dans le muscle de poisson s'y trouve sous forme de monométhylmercure, qui est aussi la forme la plus toxique. Le taux de méthylmercure peut atteindre 95%.

Chez l'homme, la contamination par le mercure a de nombreuses conséquences [136]:

- détérioration du système nerveux,
- affaiblissement de l'ouïe, la vue, la parole,
- troubles psychomoteurs,
- attaque de la peau et des muqueuses et,
- paralysie.

L'OMS suggère que la quantité maximale de mercure absorbée par semaine pour un individu de 70 kg ne doit pas dépasser 200 µg. La communauté Européenne a fixé, en 1993, le taux de mercure total dans la chaire humide du poisson à 0,5 et 1 mg/kg (Journal officiel de la C.E., 16/6/93).

I-3-1-2 Extractants usuels utilisés dans l'extraction du mercure (II)

Une série de résines cellulosiques thio- et amine modifiées ont par ailleurs été synthétisées et utilisées dans l'extraction du mercure (II) en 2011, par *Y. Takagai et coll.* Les résines modifiées, particulièrement *l'o-benzenedithiol* et *l'o-aminothiophénol* révélaient être très efficaces pour l'extraction des ions de mercure (II) en milieu fortement acide (pH < 1,0).

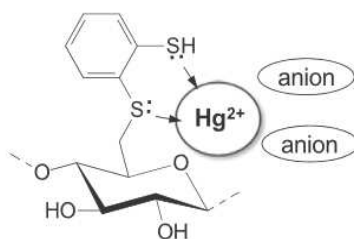


Schéma I.6: Représentation schématique du complexe formé entre le mercure (II) et *L'o-benzenedithiol* de cellulose modifiée

L'*o*-benzenedithiol de cellulose modifiée montre une très bonne sélectivité vis-à-vis d'Hg(II), d'où la capacité d'adsorption est estimée à 23 mg.g⁻¹ de résine [137].

Une nouvelle résine *chitosan* (CCTS) fonctionnalisée avec la *tris*(2-aminoethyl) amine (TTA) a été synthétisée en étudiant sa capacité d'adsorption d'Hg(II) à différents pH initiaux de solution. La résine synthétisée a mis en évidence une sélectivité marquée vis-à-vis de l'Hg(II) dans une large gamme de pH, avec une régénération excellente avec 2 M de HNO₃ utilisé comme éluant.

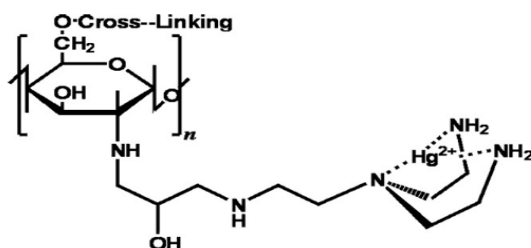


Schéma I.7 : Structure proposée de chélation d'Hg(II) sur CCTS-TAA

La méthode proposée a montré que le CCTS-TAA qui a été rechargé dans une mini-colonne et installé ensuite sur un système Auto-Prêt (AES) peut être appliqué à la collection/concentration en ligne et à la détermination des traces d'Hg(II) [138].

A.M. Starvin et coll. ont réalisé en 2004 [139], la synthèse, l'étude de la récupération et l'élimination du mercure (II) des déchets dangereux par le 1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol (TAN) fonctionnalisé sur le charbon actif (CA). La concentration de TAN dans CA, la quantité de TAN-CA, le temps de préconcentration et le volume de la phase aqueuse ont été variés et optimisés. Les moyens possibles d'élimination d'Hg(II) d'autres ions métalliques, qui vont probablement assister dans les déchets de l'industrie chlore-alkali sont discutés dans ce travail.

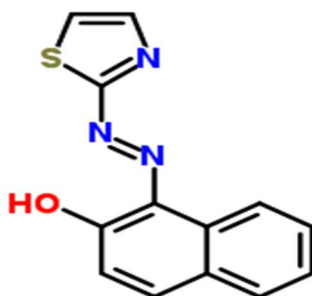


Schéma I.8: 1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol (TAN)

L'extraction liquide-liquide de mercure (II) à partir d'une solution hydrochlorique utilisant l'*Aliquat 336* (*trioctylmethylammonium chlorure*) comme extractant dissous dans le kérosène (*Exxsol D-80*) a été examinée. Dans la phase organique, le 1-octanol (15 % v/v) a été ajouté pour éviter la formation d'une troisième phase.

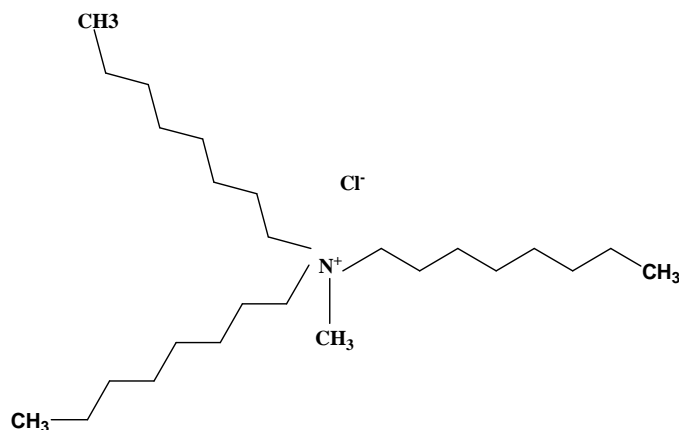


Schéma I.9: Structure de l'Aliquat 336

L'étude a été effectuée à température ambiante et le rapport volumique (aqueux/organique) =1. La cinétique d'extraction était très rapide et le mercure a été quantitativement extrait en 5 minutes à pH=1 [140].

D'autres études ont été effectuées sur l'extraction liquide-liquide de mercure (II) à partir de solution chlorhydrique en utilisant le *Cyanex 923* (*TRPO*) dissous dans du xylène [141]. A des volumes égaux de la phase aqueuse contenant du mercure (II) (0,1 mM) ; l'équilibre est atteint au bout de 30 min. Les résultats montrent que le mercure (II) est extrait dans le xylène comme $HgCl_2.3TRPO$. L'extractant utilisé a révélé une forte affinité extractive envers le mercure (II) par rapport à d'autres cations telles que : Zn(II), Cd(II), Ca(II), Ba(II), Mg (II) et Fe(III) à partir de solution chlorhydrique à un pH compris entre 1 et 2.

I-3-2 Éléments bibliographiques sur l'extraction du cadmium

I-3-2-1 Quelques notions sur le cadmium

a) Généralité

Le cadmium fut découvert en 1809 par le médecin et chimiste suédois Magnus Martin Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois. Le nom de cadmium vient du latin *cadmia* « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc (le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de Kadmeia) [142].

b) Description

Le cadmium (Cd) est un élément chimique appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, a la structure électronique [Kr] 4d¹⁰ 5s², avec un numéro atomique 48 et une masse atomique de 112,4 g/mol. La masse volumique est d'environ 8,7 g/cm³, le classant de ce fait dans le groupe anciennement dénommé « métaux lourds » défini par une masse volumique supérieure à 5 g/cm³. C'est un métal peu répandu à l'état naturel, et présent à l'état d'impuretés dans divers minerais, notamment le zinc, le plomb et le cuivre. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, les minerais les plus importants contenant du cadmium sont la greenockite (CdS), très souvent associée à la Sphalérite (ZnS), et l'Otavite (CdCO₃) et le Monteponite (oxyde).

Le cadmium dans l'environnement n'est quasiment jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation +2, le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique. Dans l'eau, le cadmium métallique n'est pas soluble, ses sels le sont plus ou moins (la solubilité dépendant du contre - ion et du pH) [98].

c) Écotoxicité du Cadmium

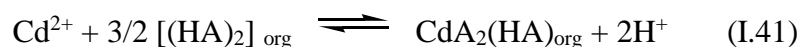
Cet élément est toxique à faibles doses pour de nombreuses espèces animales et végétales, aquatiques et terrestres; par exemple il peut déformer le squelette du vairon (suite à des fractures spontanées de vertèbres, souvent à proximité de la queue) dès l'exposition à 7,5 µg de cadmium/litre, dose 5200 fois moins importante que la LC50 pour 96 h, et qui est proche des taux de cadmium des cours d'eau pollués des régions baltes où a eu lieu cette étude.

Face à ces risques et aux autres contaminations environnementales, les piles NiMH moins polluantes et moins dangereuses pour la santé ont remplacé à partir de 2008 les piles NiCd au sein de l'Union européenne. Les piles NiMH ont en outre elles aussi disparu, au profit des accumulateurs lithium-ions, dans la quasi-totalité des appareils nomades [142].

I-3-2-2 Extractants usuels utilisés dans l'extraction du cadmium (II)

V. Kumar et coll. [143] ont procédé à l'extraction de cadmium (II) de solution sulfatée utilisant l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) avec 1% isodecanol dans le kérosène à partir des effluents industriels. Les différents paramètres d'extraction tels que le pH, temps de contact, la concentration de l'extractant, le rapport O/A ont été examinés.

Le mécanisme d'extraction de cadmium en milieu sulfaté par *le D2EHPA* dans le kérosène pourrait être représenté à l'équilibre par :



Les résultats ont démontré que l'extraction quantitative de cadmium était faisable à un pH= 4,5 pendant 2 minutes, un ratio O/A 1:1 avec une concentration initiale de D2EHPA 0,15 mM.

C. Xiong et coll. ont quant à eux étudié le comportement extractant d'un nouvel agent chélatant synthétisé, la résine *triéthylènetétramine de polystyrène modifiée* pour l'élimination d'Hg(II), Cd(II) et Pb(II) en solutions aqueuses. La résine *polystyrène-triéthylènetétramine (PS-TETA)* a été synthétisée à partir de *polystyrène chlorométhylée (PS-Cl)* et *triéthylènetétramine (TETA)*. Des études en réacteur fermé suggèrent clairement la haute capacité d'adsorption de la résine *PS-TETA* pour Hg(II), Cd(II) et Pb(II) [144].

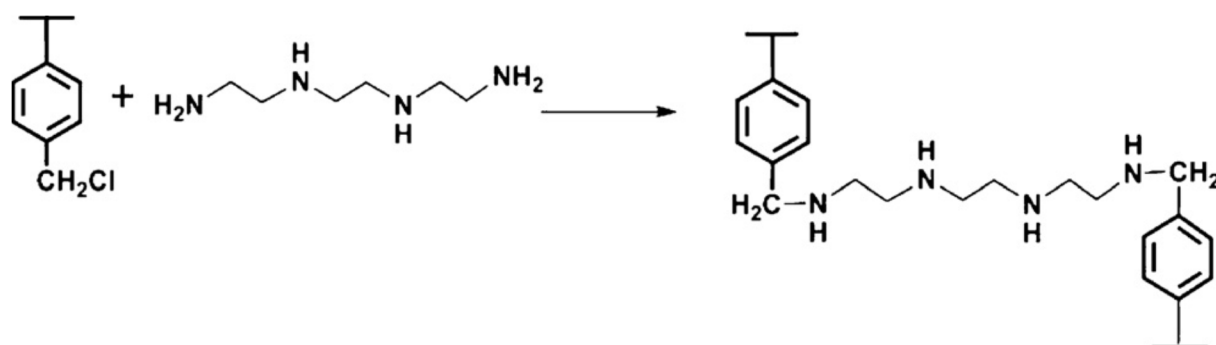


Schéma I.10 : Synthèse proposée pour la résine PS-TETA

C. Basualto et coll. [145] ont procédé à l'extraction du cadmium (II) à travers les *membranes liquides à émulsion (ELM)* dans le kérosène. Le *D2EHPA* a été utilisé comme transporteur mobile et *le Span-80* comme surfactant. L'*ELM* a permis le transport métallique efficace du Cd(II). Les résultats ont montré que la concentration de l'extractant dans la phase organique a une influence positive sur l'extraction métallique, ainsi la structure possible du complexe extrait a été déterminée et la constante d'équilibre d'extraction a été calculée.

Les extractions de cadmium (II) en milieu chlorure utilisant *le 1-(2-pyridyl)-tridecane-1-one (2PC12)*, *le 1-(2-pyridyl)-pentadecane-1-one (2PC14)*, *le 1-(4-pyridyl)-tridecane-1-one (4PC12)* et *le 1-(4-pyridyl)-pentadecane-1-one (4PC14)* oximes ont été examinées. L'influence de la concentration d'extractant, la concentration initiale du métal, la

concentration d'ions de chlorures et divers diluants polaires et non-polaires ont été étudiées par A. Parus et coll. en 2011 [146].

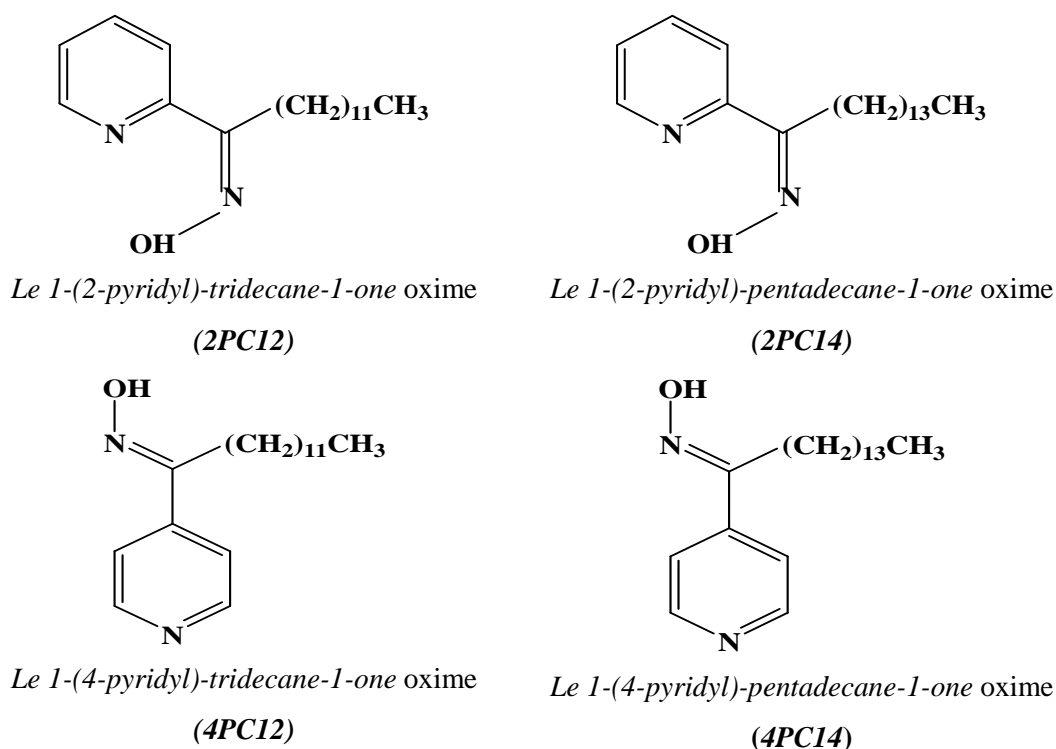


Schéma I.11 : Structure des pyridyl ketoximes

Les résultats indiquent que seul le cadmium (II) est extrait par les 2-pyridyl de ketoximes en milieu chlorure comme un complexe solvaté dimère $[(CdCl_2(2PC12 \text{ ou } 14))_2]$ et que l'extraction dépend du diluant, la concentration de l'extractant et la concentration d'ions chlorures. Le cadmium (II) a été effectivement extrait utilisant le chloroforme et des hydrocarbures mixtes avec le decan-1-ol comme diluant et régénéré de la phase organique chargée par l'eau distillée ou à partir de solution aqueuse d'ammonium.

I-3-3 Éléments bibliographiques sur l'extraction du samarium

I-3-3-1 Quelques notions sur le samarium

a) Généralité

Le samarium a été découvert par spectroscopie en 1853 par le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac par ses lignes nettes d'absorption dans le didyme, et isolé à Paris en 1879 par le chimiste français Paul Émile Lecoq de Boisbaudran du samarskite minérale $(Y, Ce, U, Fe)_3(Nb, Ta, Ti)_5O_{16}$. Bien que le samarskite ait été découvert dans l'Oural, à la fin des années 1870, un nouveau minerai a été situé en Caroline du Nord.

Le minerai samarskite était nommé par Vasili Samarsky - Bykhovets, le chef d'État-major du corps des ingénieurs des mines de Russie en 1845-1861. Le nom de l'élément est dérivé du nom du minerai. En ce sens, le samarium a été le premier élément chimique à être nommé d'après une personne vivante. Avant l'avènement de la technique de séparation par échange d'ions dans les années 1950, le samarium n'avait pas d'utilisation commerciale à l'état pur. Cependant, un sous-produit de la purification par cristallisation fractionnée de néodyme est un mélange de samarium et de gadolinium qui a acquis le nom de " Lindsay Mix" auprès que l'entreprise qui l'a faite. Ce matériau est considéré comme ayant été utilisé pour des barres de commande nucléaires dans certains réacteurs nucléaires. Aujourd'hui, un produit de base similaire est sous le nom de concentré " samarium- europium - gadolinium " (ou SEG concentré). Il est préparé par extraction au solvant des lanthanides mélangés extraits de bastnaesite (ou monazite). Étant donné que les lanthanides lourds ont la plus grande affinité pour le solvant utilisé, ils sont facilement extraits de la masse en utilisant des proportions relativement faibles de solvant. Tous les producteurs de terres rares non bastnaesite qui transforment, le font sur une grande échelle suffisamment avant de poursuivre la séparation des composants du SEG, ce qui le rend à 1 ou 2% du minerai d'origine. Ces producteurs font donc du SEG un produit en vue de sa mise en marché pour fabriquer les processeurs spécialisés. De cette manière, la teneur en europium de valeur du minerai est recueillie pour une utilisation dans la fabrication de luminophore. La purification du samarium suit le retrait de l'euporium. À l'heure actuelle, étant en surplus, l'oxyde de samarium est moins coûteux à l'échelle commerciale à cause de la relative abondance du minerai [147].

b) Description

Le samarium est de symbole atomique : Sm, numéro atomique : 62, bloc f, Groupe IIIB, Période 6, élément de masse atomique 150,36. Le nombre d'électrons dans chacune des orbitales de samarium est de 2, 8, 18, 24, 8, 2 et sa configuration d'électrons [Xe] 4f⁶ 6s². L'atome de samarium présente un rayon atomique de 180 Å et un rayon atomique de Van der Waals de 229 Å.

Le samarium naturel est un mélange de plusieurs isotopes, dont trois sont instables ayant une longue demi-vie et 21 isotopes de samarium existent [147].

Dans sa forme élémentaire, le samarium a un aspect blanc argenté. On ne trouve pas le samarium comme élément libre dans la nature, mais se trouve dans les minerais de cerite, gadolinite, samarskite, monazite et bastnaésite. Bien que le samarium soit classé comme un élément de terres rares, il est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est parmi

les éléments de terres rares ou lanthanides qui sont fréquents mais difficiles et coûteux à extraire de la terre [147,148].

c) Impact sur la santé et l'environnement

Le samarium appartient à la famille des terres rares. Les terres rares ont tous des propriétés comparables. Les terres rares sont essentiellement présentes dans deux types de minerais: la monazite et la bastnaésite. Elles sont utilisées en catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescentes,...). On trouve peu de samarium dans la nature, car il est présent en 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.

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 [149].

I-3-3-2 Extractants usuels utilisés dans l'extraction du samarium (III)

Y.A. El-Nadi a réalisé en 2010 l'extraction du praseodymium (III) et du samarium (III) par l'oxyde trialkyl phosphine (*Cyanex 923*) dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le n-octane, cyclohexane, 1,2-dichloroéthane, le benzène, le toluène, le xylène et nitrobenzène en milieu nitré [59]. Les résultats ont montré que la composition de l'espèce extraite a été déterminée comme $[M(NO_3)_3 \cdot 2CY923]$ (*CY923* se réfère à *Cyanex 923*). Les résultats ont montré que pour une constante diélectrique du diluant croissante, le rendement d'extraction diminue tandis que les facteurs de séparation n'ont pas changé considérablement.

La synthèse d'un nano-pore de samarium (III) imprégné a été effectuée pour la séparation et la préconcentration d'ions de Sm(III) d'autres lanthanides en phase solide. Un complexe *DCQ-Sm-VP* a été utilisé pour la préparation d'ions imprégnés. Les polymères imprégnés ont exposé de bonnes caractéristiques pour l'adsorption et la préconcentration des

ions de Sm(III) dans la solution aqueuse. Bien que les ions de lanthanides (La, Y, Ue, Nd et Ce) possèdent des propriétés chimiques semblables, la sélectivité de Sm(III)-IIP pour Sm(III) était plus haute que celle des polymères non imprégnés [150].

Une étude cinétique sur l'extraction de quelques métaux rares par l'acide 2-ethylhexyl phosphonique (*EHPNA*) dans le xylène a été portée sur une membrane hydrophobe microporeuse de fibre creuse pour extraction. Les différentes variables expérimentales, comme le pH, le transporteur, l'ion métallique et l'agent de régénération ont été explorées [151].

H. Paudyal et coll. ont utilisé un gel orange pour l'extraction des ions métalliques de terres rares par une simple réaction de saponification avec l'eau citronnée. Les tests d'adsorption d'ions de terres rares comme Sm(III), Ho(III), La(III), Sc(III) et Lu(III) ont suggéré que ces ions de métaux des terres rares étaient efficacement adsorbés sur cet adsorbant [152].

La mesure de la cinétique d'extraction réductrice liquide-liquide de samarium d'un sel fondu vers un alliage métallique brassé électromagnétiquement a été étudiée par *C. Courtessole* en 2013 [153]. Afin d'optimiser les transferts de masse, un dispositif expérimental permettant d'agiter sans contact matériel les deux phases a été utilisé. Il apparaît que les cinétiques d'extraction de samarium (III) étaient très rapides.

Un nouvel extractant a été synthétisé par *D. Li et coll.* en 2011 utilisant le processus sec pour activer la bentonite suivie par le *N*-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine connectée avec l'agent d'accouplement *chlorosilane*. L'extractant synthétisé a été caractérisé par l'analyse élémentaire, FTIR et la thermogravimétrie et qui a prouvé que la bentonite a été modifiée avec succès. Les différentes conditions du nouvel extractant ont été examinées pour l'adsorption. Le samarium a été quantitativement adsorbé au pH 4 et durant 2 minutes. Dans ces conditions, la capacité maximale d'adsorption de Sm (III) révélait être 17,7mg.g⁻¹. Les ions de Sm(III) adsorbés étaient quantitativement élués par 2,0 mL d'HCl de concentration 0,1 M et une solution de CS(NH₂)₂ concentrée à 5 %. Le nouvel extractant a aussi été appliqué pour la préconcentration des traces de Sm(III) dans des échantillons environnementaux avec des résultats satisfaisants [154].

I-3-3-3 Extraction synergique du samarium (III) par des mélanges synergiques de type extractant chélatant-extractant solvant ou agent surfactant-extractant chélatant

X. Wang et M. D. Hui Liu se sont intéressés à l'extraction de samarium (III) avec les mélanges d'acide bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinique (*Cyanex272*, H₂A₂) et 8-

hydroxyquinoline (HQ) dans l'*heptane*, dans un milieu chloré. Le mélange synergique a révélé un meilleur pouvoir extractant vis-à-vis du samarium (III) par rapport à l'extractant seul. Les résultats montrent que Sm^{3+} est extrait dans l'*heptane* comme $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Q}(\text{HA})_{2(o)}$ ou $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Q}(\text{HQ})_4-(\text{HA})_{2(o)}$ avec le mélange synergique. Les résultats montrent que le système d'extraction synergique montre non seulement la capacité parfaite d'extraction synergique, mais surmonte aussi l'émulsification de la *8-hydroxyquinoline* [155].

Y. Hasegawa et coll. ont quant à eux étudié l'extraction synergique du samarium (III) avec la *pivaloyltrifluoroacetone (HA)* et le *N-methyl-N-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide (MePhPTA)* à travers une série de lanthanides (*Ln*).

Le taux de distribution (D) de Sm(III) dans une condition identique était le plus grand parmi tous les Lns(III). Le facteur de séparation (SF) entre Sm(III) et Nd(III) ($\text{SF} = \text{D}_{\text{Sm}}/\text{D}_{\text{Nd}}$) était 2,0 et SF entre Sm(III) et L'Eu(III), ($\text{D}_{\text{Sm}}/\text{D}_{\text{Eu}}$) était 1,4. Les résultats ont montré que l'espèce extraite dominante de Lns(III) léger était un complexe ternaire stable composé de Ln (III), *HA* et *MePhPTA* (B), appelé, LnA_3B , tandis que l'espèce extraite dominante de Lns(III) lourd était la paire d'ions, $[\text{LnA}_2\text{B}]^+\text{ClO}_4^-$ [156].

En 1973, le samarium (III) a été extrait par synergie par le *Thenoyltrifluoroacetone TTA (HA)* et son mélange synergique avec l'*oxyde triphenyl phosphine (TPPO)* ou l'*oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO)*. Le complexe extrait a été prouvé pour avoir la formule générale $\text{SmA}_3, 2\text{B}$ [157].

Le comportement d'extraction de Sm(III) à partir de solutions aqueuses de NaClO_4 utilisant le *1-nitroso-2-naphtol (HA)* et le *1,10-phénanthroline (Phen)* dans la gamme de pH de 4-9 à 0,1 M de force ionique a été étudié. L'extraction quantitative de Sm(III) a été trouvée dans la gamme de pH de 6,6 à 7,1 à 5×10^{-2} M dans les solutions de *HA* seul dans le *méthyl-isobutyl cétone (MIBK)*. L'extraction synergique de Sm est quantitativement extraite dans des solutions *MIBK* contenant 5×10^{-2} M de chaque *HA* et *Phen* dans la plage de pH 6,0 à 7,5. L'analyse des données suggère que le Sm^{3+} est extrait sous forme de chélates SmA_3 lorsque *HA* est utilisé seul. En présence de *HA* et *Phen*, à la fois $\text{SmA}_3(\text{Phen})$ et $\text{SmA}_3(\text{Phen})_2$ [158].

I-4 CONCLUSION

Lors de ce chapitre introductif, nous avons mis l'accent sur l'extraction liquide-solide et l'extraction liquide-liquide ; une critique des différents procédés utilisés et des rappels bibliographiques concernant les différents extractants et métaux utilisés dans cette thèse.

Lors de cette étude, il a été question de choix d'un extractant efficace qui permettra d'aboutir l'objectif défini. Il est apparu que ce thème a retenu (et retient encore) l'attention de plusieurs chercheurs de part la complexité des mécanismes qui interviennent et la nécessité d'une approche globale pour la modélisation du comportement d'un tel système (Extractant+ métal+ Eau).

Notre recherche bibliographique est axée sur l'importance de la résine Chelex 100 et la résine Amberlite IRC 50, en tant que résines à haute valeur ajoutée, et sur l'étude de l'extraction liquide-solide en tant que procédé de récupération et de valorisation des métaux à partir des effluents industriels.

Cependant, malgré la popularité de l'utilisation des acides phosphoriques et des composés organophosphorés en extraction liquide-liquide, à cette fin les mécanismes qu'ils engendrent sont assez méconnus, et la modélisation de tels processus de transfert s'avère primordiale afin d'optimiser de tels procédés.

Notre choix s'est porté sur l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique, le tributylphosphate et le tri-iso-octyl-phosphate comme extractants. La comparaison de ces procédés vis-à-vis de l'extraction liquide-liquide plaide en faveur de cette dernière technique pour sa sélectivité par rapport à ces extractants.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Ferrah, Thèse Doctorat d'Etat, U.A.B.B., Tlemcen, Algérie, **2013**.
- [2] L. Humbert, *Annales de Toxicologie Analytique.*, 2, 22, 61-68, **2010**.
- [3] S. N. Merad, Mémoire de Master, U.A.B.B., Tlemcen, Algérie, **2012**.
- [4] B. Benguell, A. Yacouta-nour, *C. R. Chimie*, 12, 762-771, **2009**.
- [5] S. Azizian, M. Haerifar, J. Basiri-parsa, *Chemosphere* 68, 2040–2046, **2007**.
- [6] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 1 (3), 38-45, **2012**.
- [7] J. Avom, J.Ketcha mbadcam, M.R.L. Matip, P. Germain, *African Journal of Science and Technology (AJST)*, 2 (2), 1-7, **2001**.
- [8] M.F. Sawalha, J.R. Peralta-videa, J. Romero-gonzalez, M.Duarte-gardea, J.L. Gardera-torredey, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 488–492, **2007**.
- [9] N. Gherbi, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Constantine, Algérie, **2008**.
- [10] O.Abderrahim, M.A. Didi, A. Kadous, D. Villemin, *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, 1 (3), 431-436, **2013**.
- [11] S. Mustapha, K.H. Shah, A. Naeem, T. Ahmad, M. Wasseem, *Desalination*, 264, 108–114, **2010**.
- [12] B. Medjahed, Thèse Doctorat d'Etat, U.A.B.B., Tlemcen, Algérie, **2013**.
- [13] Y.S. Ho, *Scientometrics*, 1 (59), 171-177, **2004**.
- [14] Y.S. Ho, *Journal of Hazardous Materials B136*, 681–689, **2006**.
- [15] A. Kadous, Thèse Doctorat d'Etat, U.A.B.B., Tlemcen, Algérie, **2011**.
- [16] L.J. Nogueira Duarte, Thèse Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique, Toulouse, **2005**.
- [17] J. Goupy, *Plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur*, **2013**.
- [18] R. Navarro, V. Gallardo, I. Saucedo, E. Guibal, *Hydrometallurgy*, 98, 257–266, **2009**.
- [19] L.C. Costa, A. S. Gomes, F.M.B. Coutinho, V.G. Teixeira, *Reactive & Functional Polymers*, 70, 738–746, **2010**.
- [20] S.A. Torry, A. Campbell, A.V. Cunliffe, D.A. Tod, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 26, 40–49, **2006**.
- [21] N. Demirel, M. Merdivan, N.Pirinccioglu, C.Hamaci, *Analytica Chimica Acta*, 485, 213–219, **2003**.
- [22] E. Bou-maroun, G.J. Goetz-grandmont, A. Boos, *Colloids and Surfaces A:*

- Physicochemical and Engineering Aspects, 287, 1–9, **2006**.
- [23] B.C. Mondal, A.K. Das, *Analytica Chimica Acta*, 477, 73–80, **2003**.
- [24] C. Ji, S. Song, C. Wang, C. Sun, R. Qu, C. Wang, H. Chen, *Chemical Engineering Journal*, 165, 573–580, **2010**.
- [25] A. Walcarius, C. Delacote, *Analytica Chimica Acta*, 547, 3–13, **2005**.
- [26] M. Yamaura, H.T. Matsuda, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 242 (2), 77–80, **1999**.
- [27] J. Bernard, Thèse Doctorat d'Etat, Université du Sud Toulon Var, France, **2008**.
- [28] S. Boureg, J-C. Broudic, O. Conocar, J. J. E. Moreau, D. Meyer, M. Wong Chi Man, *Chemistry of Materials*, 13 (2), 491–499, **2001**.
- [29] A. Zhang, E. Kuraoka, H. Hoshi, M. Kumagai, *Journal of Chromatography A*, 1061, 175–182, **2004**.
- [30] A. Zhang, E. Kuraoka, Z. Chai, W. Wang, *European Polymer Journal*, 43, 529–539, **2007**.
- [31] A. Zhang, H. Hoshi, Y-Z. Wei, M. Kumagai, T. Asakura, Y. Morita, *Journal of Alloys and Compounds*, 374, 451–455, **2004**.
- [32] Y. Wei, A. Zhang, M. Kulagai, M. Watanbe, N. Hayashi, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 41, 315–322, **2004**.
- [33] S. Usuda, R. Liu, Y. Wei, Y. Xu, H. Yamazaki, Y. Wakui, *Journal of Ion Exchange*, 21, 35–40, **2010**.
- [34] A. Gandeau, Rapport de stage master II, Université du Sud Toulon Var, France, **2010**.
- [35] L-S Wen, K-T Jiann, P.H. Santschi, *Marine Chemistry*, 101, 104–129, **2006**.
- [36] T. Ferri, P. Sangiorgio, *Analytica Chimica Acta*, 321, 185–193, **1996**.
- [37] T-S Lina, J. O. Nriagu, *Analytica Chimica Acta*, 395, 301–307, **1999**.
- [38] K.C. Bowles, S.C. Apte, G.E. Bateley, L.T. Hales, N.J. Rogers, *Analytica Chimica Acta*, 558, 237–245, **2006**.
- [39] K. Phillips, N. McCallum, L. Welch, *Forensic Science International: Genetics*, 6, 282–285, **2012**.
- [40] R.S.S. Wu, K.H. Lam, J.M.N. Lee, T.C. Lau, *Chemosphere*, 69, 289–294, **2007**.
- [41] J.K. Kiptoo, J. C. Ngila, N.D. Sillavwe, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1163–1167, **2009**.
- [42] T. Soldi, M. Pesavento, G. Alberti, *Analytica Chimica Acta*, 323, 27–37, **1996**.
- [43] A. Chahi, F. Weber, L. Prevot, J. Lucas, *Clay Minerals*, 28, 585–601, **1993**.

- [44] S. Mustafa, K.H. Shah, A. Naeem, M. Tahir, M. Wasseem, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 1–5, **2008**.
- [45] R. De, Academic Press (A Hartcourt Science and Technology Company), 11, 118-128, **2000**.
- [46] G. Cote. *Extraction Liquide-Liquide*, Techniques de l'Ingénieur, **1983**.
- [47] A. Sohair, S.A. Nasser, F.A. Hisham, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69 (2), 271 – 275, **1999**.
- [48] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Marcel Dekker pub, New York, 457–462, **2004**.
- [49] R. Blumberg, Academic Press, Londres, 1, 192, **1988**.
- [50] T.C. Lo, M.H. Baird, M.Hafez, C. Hanson, *Handbook of Solvent Extraction*, Wiley Interscience, NewYork, **1983**.
- [51] H. Fleish, *Handbook of experimental pharmacology*, (Eds. G.R.Mundy and T.J.Martin), Springer, Berlin, 107, 377-418, **1993**.
- [52] Y. Marcus, A.S. Kertes, Wiley-Interscience, New York, 49–57, **1969**.
- [53] H. FLEISH, in *Handbook of experimental pharmacology*, (Eds. Mundy G.R. & Martin J.), Springer, Berlin, 107, 377-418, **1993**.
- [54] P.M. Boonekamp, C.W.G.M. Lowik, L.J.A. Van der Wee-pals , M.M.L. Van wijk-Van Lennep, O.L.M. Bijvoet, *Journal of Bone and Mineral Research*, 2, 29–42, **1987**.
- [55] B. Harold, B. Arline, *A Consumer's Guide To Chelation Therapy and other Heart-Savers*, New Leaf Distributing Co, États-Unis,**1992**.
- [56] A. Leblanc, L. Fosset, G. Magnaud, G. Delmas, M. Desgranges, H. Sentenarc-roumanou, C. Lion, C. Charvy, A. Mohri, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 79 (1-4) , 141-145, **1993**.
- [57] J. Sary, E. Hladky, *Analytica Chimica Acta*, 28, 227-235, **1963**.
- [58] G.M. Ritcy, A.W. Ashbrook, *Solvent extraction principles and applications to process metallurgy*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, part-1, 15-20, **1984**.
- [59] W. Li, Z. Liu, Z. Wang, Y. Xu, *Energy Conversion and Management*, 88, 1041–1050, **2014**.
- [60] A.Z. Mendiburu, J. A. De Carvalho Jr, C. R. Coronado, *Journal of Hazardous Materials*, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2014.10.058>.

- [61] E. Lofstrom-engdahl, E. Aneheim, C. EkberkK, M. Foreman, G. Skarnemark, Z. Hajkova, B. Gruer, *Procedia Chemistry*, 7, 239 – 244, **2012**.
- [62] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 14, 171-188, **1985**.
- [63] J.S. Preston, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 12 (1), **1994**.
- [64] H. Yamada, T. Naito, K. Miwa, S. Yamada, H. Wada, *Analytical Sciences*, 15 (8), 773, **1999**.
- [65] H. Yamada, C. Kato, *Talanta*, 40 (7), 1049-57, **1993**.
- [66] F.G. Joe, G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, *Journal of Metals*, **1966**.
- [67] V.Shivarrudrappa, P.D. Mithapara, H.C.Jain, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 141 (1), 163-169, **1990**.
- [68] M.P.Elizaloe, M.Cox, M.Aguilar, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 14 (5), 833-848, **1996**.
- [69] K. Araki, K. Uezu, M. Goto, S. Furusaki, *Analytical Sciences*, 15 (7), 651-656, **1999**.
- [70] H. Ishii, S. Satoh, T. Odashima, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11 (3), 423-436, **1993**.
- [71] T. Odashima, S. Sato, T. Sato, H. Ishii, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 13 (5), 445-454, **1995**.
- [72] L. C. Robels, C. Garcia-Olalla, M. T. Alemany, A. J. Allell, *Analyst*, 116, 735-737, **1991**.
- [73] K. Haraguchi, M. Nishida, A. Ayame, M. Murozumi, T. Saitoh and H. Watanbe, *Analytical Sciences*, 5 (6), 735-738, **1989**.
- [74] M. Yurdakoç, H. Hoşgören, *Turkish Journal of Chemistry*, 22 (4), 373-378, **1998**.
- [75] D. Kara, M. Alkan, Ü. Çakir, *Turkish Journal of Chemistry*, 25 (3) 293-303, **2001**.
- [76] W. Mickler, E. Uhlemann, *Separation Science and Technology*, 28 (10), 1913-1921, **1993**.
- [77] K. Yoshizuka, H. Arita, Y. Baba, K. Inoue, *Hydrometallurgy*, 23 (2–3), 247–261, **1990**.
- [78] A. Tayeb, G.J. Goetz-Grandmont, J.P. Brunette, M.J.F. Leroy, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 8 (1), 1-34, **1990**.
- [79] K. Torkestani, O. Blinnova, J. Arichi, G.J. Goetz-Grandmont, J.P. Brunette, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 14 (6), 1037-1056, **1996**.
- [80] K.Ohto, S.Furukawa, T. Shinohara, K. Inoue, *Solvent Extraction Research and*

- Development, 4, 199-212, **1997**.
- [81] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, Turkish Journal of Chemistry, 25 (3), 381-389, **2001**.
- [82] Ü. Çakir, B. Icer, Y.K. Yildiz, M. Aklan, Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 34, 1, **1999**.
- [83] Y.Takeda, Akarabayashi, K.Endo, T. Yahata, Y. Kudo, S. Katsuta, Analytical Sciences, 14 (1), 215, **1998**.
- [84] H.Y. Mohammed, Thèse Doctorat d'Etat, U.S.T.O., Oran, Algérie, **2013**.
- [85] Z. M. Kassir, A-D M. Al-Muaibed, A.H.A. Karrem, T.A.K. Nasser, Analytica Chimica Acta, 156, 235-241, **1984**.
- [86] S.Arpadjan, M.Mitewa, P.R. Brontchev, Talanta, 34 (11), 953-956, **1987**.
- [87] Z. Brzozka, Z. Trybulowa, Analytica Chimica Acta, 172, 257-263, **1985**.
- [88] K. Saito, S. Murakami, A. Muromatsu, E. Sekido, Analytica Chimica Acta, 294 (3), 329-335, **1994**.
- [89] K. Saito, S. Murakami, A. Muromatsu, E. Sekido, Analytica Chimica Acta, 237 , 245-249, **1990**.
- [90] H. Deligöz, E. Erdem, H. Kocaokutgen, Turkish Journal of Chemistry, 24 (2), 157-164, **2000**.
- [91] D. D. Malkhede, P. M. Dhadke, S. M. Khopkar, Analytical Sciences, 15 (8), 781-784, **1999**.
- [92] T. Kakoi, T. Toh, F. Kubota, M. Goto, S. Shinkai, F. Nakashio, Analytical Sciences, 14 (3), 501-506, **1998**.
- [93] K. N. Koh, T. Imada, T. Nagasaki, S. Shinkai, Tetrahedron Letters, 35 (24), 4157-4160, **1994**.
- [94] T. Nagasaki, S. Shinkai, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 65 (2), 471-475, **1992**.
- [95] K. Yoshizuka, H. Kosaka, T. Shinohara, K. Ohto, K. Inoue, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 69 (3), 589-596, **1996**.
- [96] Y. Jin, Y. Ma, Y. Weng, X. Jia, J. Li, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (5), 3446-3452, **2014**.
- [97] O.D. Gadgil, V.H. Dalvi, K.T. Shenoy, H. Rao, S.K. Ghosh, J.B. Joshi, Chemical Engineering Science, 110, 169-184, **2014**.
- [98] B. Guezzen, Thèse Doctorat d'Etat, U.A.B.B., Tlemcen, Algérie, **2014**.

- [99] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, Vol.1, 90, **1984**.
- [100] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent Extraction, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, Vol.2, 167, **1979**.
- [101] Y-C Hoh, W-Y Chuang, W-K Wang, Hydrometallurgy, 15 (3), 381-390, **1986**.
- [102] J. Aparicio, M. Muhammed, Hydrometallurgy, 21 (3), 385-399, **1989**.
- [103] D.D. Pereira, S. D. Ferreira Rocha, M. B. Mansur, Separation and Purification Technology, 53, 89-96, **2007**.
- [104] G. Terry lenz, M. Smutz, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 30, 621-637, **1968**.
- [105] A. Buch, Thèse Doctorat d'Etat, Université de PARIS 6, France, **2001**.
- [106] R. Grimm, Z. Kolarik, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 38 (8), 1493-1500, **1976**.
- [107] M. A. Didi, A. R. Sekkal, D. Villemin, Scientific Study & Research, 6 (2), 349-361, **2006**.
- [108] M. Attou, Thèse de Magister, USTHB, Alger, **1986**.
- [109] H.R.C. Pratt, M.H.I. Baird, in: "Handbook of Solvent extraction", John Wiley & Sons, New York, 631, **1983**.
- [110] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi, A. Berrak, Ed. OPU, 19-23 Alger, **1984**.
- [111] H. E. Baumgarten, R. A. Setterquist, Journal of the American Chemical Society, 79 (10), 2605-2608, **1957**.
- [112] C. E. Higgins, W. H. Baldwin, The Journal of Organic Chemistry, 30 (9), 3230-3231, **1965**.
- [113] S.N. Bhattacharyya, B.N. Ganguly, Journal of Colloid and Interface Science, 118 (1), 15-19, **1987**.
- [114] A. Talbi, Mémoire de Master, U.A.B.B., Tlemcen, Algérie, **2012**.
- [115] A. Bouraqadi Idrissi, Thèse Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, **2006**.
- [116] A.S. Kertes, C.J. King, Biotechnology and Bioengineering, 28(2), 269-282, **1986**.
- [117] C. Zidi, R. Tayeb, M. Dhahbi, Journal of Materials and Environmental Science, 5 (3), 779-782, **2014**.
- [118] S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj, Journal de la Société Algérienne de Chimie, 20 (2), 73-82, **2010**.

- [119] K. M. Santosh, K. Anil. De, *Talanta*, 7, 1-6, **1960**.
- [120] X. Ye, S. Cui, V.F. De Almeida, P. H. Benjamin, B. Khomami, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 15406-15409, **2010**.
- [121] W.M. Kluwe, J. Huff, E. H.B. Matthews, R. Irwin, J.K. Hasema, *Carcinogenesis*, 6, 1577- 1583, **1985**.
- [122] G.J. Van Esch. Bilthoven, The Netherlands. World Health Organization Geneva, **2000**.
- [123] http://csjinyi.en.alibaba.com/product/315425459210235642/Tri_iso_octyl_Phosphate.html.
- [124] R.P. Bayer, P. Minn, United States Patent Office; 3,592,686; **1971**.
- [125] C. Hedouin, D. Joubert, R. Reeb, United States Patent Office, WO2005054391 A3, **2005**.
- [126] J. Emsley, *Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements*, Oxford University Press, 372, **2003**.
- [127] M. Taube, S. Siekieskis, *Nucléonica* 6, 489, **1961**.
- [128] T.V. Healy, G. Merlin, *Handbuch, Band 21 Teil D2. N° 21*, Springer Verlag Berlin, 360, **1975**.
- [129] M. Taheri, Thèse Doctorat d'Etat, U.L.P, Strasbourg, France, **1981**.
- [130] Y. Itoh, H. Kawamoto, H. Akaiwa, *Analytical Sciences*, 2 (1), 43, **1986**.
- [131] M. Mashimo, H. Sato, M. Ueda, I. Komazawa, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 30 (4), 706-711, **1997**.
- [132] I. L. Dukov, M. Atanassov, *Separation Science and Technology*, 39 (1), 227-239, **2005**.
- [133] L. Bensefa-colas, P. Andujar, A. Descatha, *La Revue de médecine interne*, 32, 416-424, **2011**.
- [134] <http://www.cnrtl.fr/definition/mercure>.
- [135] A. Pichard, M. Bisson, R. Diderich, B. Doornaert, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, A. Morin, D. Oberon, G. Pepin, S. Tissot, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, **2006**.
- [136] J.F. Risher, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta, Georgia, USA, **2003**.
- [137] Y. Takagai, A. Shibata, S. Kiyokawa, T. Takase, *Journal of Colloid and Interface Science*, 353, 593-597, **2011**.
- [138] L. Hakim, A. Sabarudin, K. Oshita, M. Oshima, S. Motomizu, *Talanta*, 76, 1256-

1260, **2008**.

- [139] A.M. Starvin, T. P. Rao, *Journal of Hazardous Materials*, B113, 75–79, **2004**.
- [140] F. De Mendonça Fabrega, M. Borges Mansur, *Hydrometallurgy*, 87, 83–90, **2007**.
- [141] R. Meera, T. Francis, M.L.P. Reddy, *Hydrometallurgy*, 61, 97–103, **2001**.
- [142] L. Bensefa-colas, P. Andujar, A. Descatha, *Intoxication aiguë et chronique au cadmium, la revue de médecine interne*, 31 (2), 107–115, **2010**.
- [143] V. Kumar, M. Kumar, M. Kumar JHA, J. Jeong, J-C Lee, *Hydrometallurgy*, 96, 230–234, **2009**.
- [144] C. Xiong, C. Yao, *Chemical Engineering Journal*, 155, 844–850, **2009**.
- [145] C. Basualto, M. Poblete, J. Marchese, A. Ochoa, A. Acosta, J. Sapaga, F. Valenzuela, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 (7), **2006**.
- [146] A. Parus, K. Wieszczycka, A. Olszanowski, *Hydrometallurgy*, 105 (3–4), 284–289, **2011**.
- [147] F. Szabadvary, *Handbook of the Chemistry and Physics of the Rare Earths*, Elsevier Science Publishers, 52, **1998**.
- [148] P. Enghag, *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, Applications*, John Wiley and Sons, 485, **2004**.
- [149] <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/sm.htm>.
- [150] S. Shirvani-arani, S. J.Ahmadi, A. Bahrami-samani, C. M. Ghannadi-Maraghe, *Analytica Chimica Acta*, 623, 82–88, **2008**.
- [151] A.G.Gaikwad, K. R.Chitra, G. D. Surender, A. D. Damodaran, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 17 (3) 191–199, **2003**.
- [152] H. Paudyala, B. Pangenja, K. N. Ghimirea, K. Inouea, , K. Ohtoa, H. Kawakitaa, S. Alamb, *Chemical Engineering Journal*, 195–196, 289–296, **2012**.
- [153] C. Courtessole, J. Etay, 21 Congrès Français de Mécanique, Bordeaux, 26 au 30 août **2013**.
- [154] D.Li, X. Changa, Z. Hu, Q. Wang, R. Li, X. Chaia, *Talanta*, 83, 1742–1747, **2011**.
- [155] X. Wang, M. Du, H. Liu, *Separation and Purification Technology*, 93, 48–51, **2012**.
- [156] Y. Hasegawa, S.Tamaki, H. Yajima, B. Hashimoto, T. Yaita, *Talanta*, 85, 1543–1548, **2011**.
- [157] A. Hisham, H. El-Naggar, *Microchemical journal*, 18, 405-411 **1973**.
- [158] R. R. Rao, A. Chatt, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 195 (2), 343-354, **1995**.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que des méthodes d'analyses utilisées.

Deux techniques d'extraction d'ions métalliques, à partir de solutions aqueuses, ont été utilisées :

- extraction liquide-solide pour les cations métalliques : Hg(II), Cd(II), le mélange [Hg(II)-Cd(II)], et Sm(III),
- extraction liquide-liquide du Sm(III),

Concernant la première technique de séparation qui est l'extraction liquide-solide, nous avons utilisé deux types d'extractants :

- la résine Chelex 100 pour le mercure (II), le cadmium (II) et leur mélange. Pour le samarium (III), nous avons utilisé deux résines : Chelex 100 et l'Amberlite IRC-50.

Comme seconde technique de séparation : extraction liquide-liquide, nous avons utilisé l'acide di (2-éthyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA), et son mélange synergique avec le Tri-iso-octyl-phosphate (TOP) et le Tri-butyl phosphate (TBP).

II-1 RÉACTIFS ET APPAREILLAGES UTILISÉS

II-1-1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le tableau II.1.

II-1-2 Appareils et instruments utilisés

Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABS. L'agitation a été assurée par un banc vibrant multiposte type Haier Platform shaker. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée, type Consort C831. Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type KIKAWERKE TC-2 a été utilisée pour la réalisation des expériences nécessitant la variation de la température. Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type « Analytik Jena SPECORD 210 plus » a été utilisé pour le dosage des cations métalliques Hg(II), Cd(II) et Sm(III).

Tableau II.1 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule	Fournisseur
Chlorure de mercure	HgCl_2	Sigma
Chlorure de cadmium dihydraté	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma
Nitrate de samarium hexahydraté	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma
Carbonate de samarium	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$	Sigma
Solution tampon	pH= 5,5 ; 10,0 ; 13,0	Riedel-de-Haen
Solution tampon	pH=4,0	Prolabo
1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	Sigma
Arsénazo (III)	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	Stinnes
Acide nitrique	HNO_3	Sigma
Chelex 100	Na^+	Sigma
Amberlite IRC-50	H^+	Fluka
Chlorure de sodium	NaCl	PANREAC
hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma
Thiosulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sigma
Acétate de sodium	CH_3COONa	Sigma
Thioscyanate de Potassium	KSCN	Merck
Tri-iso-octyl-phosphate	TOP	Alfa Aesar
Tri-butyl phosphate	TBP	Sigma
Acide di(2-éthyl-hexyl) phosphorique	D2EHPA	Sigma
Kérosène	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Sigma

II-2 PRÉPARATION DES SOLUTIONS

II-2-1 Préparation d'une solution de mercure (II) à 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; 271,5 mg de chlorure de mercure (HgCl_2) ($M = 271,5$ g/mol) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complétés jusqu'au trait de jauge.

II-2-2 Préparation d'une solution de cadmium (II) à 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; 220 mg de chlorure de cadmium ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ($M = 219,41$ g/mol) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complétés jusqu'au trait de jauge.

II-2-3 Préparation d'une solution de mélange [Hg(II)-Cd(II)] à 10^{-2} M

50 mL de solution de chlorure de mercure (HgCl_2) et 50 mL de solution de chlorure de cadmium ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à des concentrations initiales de 10^{-2} M sont mélangés dans une fiole jaugée de 100 mL.

II-2-4 Préparation d'une solution de PAN à 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 50 mL ; 124,6 mg de Pyridyl-azo-naphtol (PAN) ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$) ($M = 249,27$ g/mol) sont dissous dans un minimum d'éthanol, puis complétés jusqu'au trait de jauge.

II-2-5 Préparation d'une solution d'Arsénazo (III) à 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 50 mL ; 38,8 mg d'Arsénazo (III) ($M = 776,37$ g/mol) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complétés jusqu'au trait de jauge.

II-2-6 Préparation d'une solution de samarium (III) à 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; 444,7 mg de nitrate de samarium hexa hydraté ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($M = 444,47$ g/mol) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complétés jusqu'au trait de jauge.

II-2-7 Préparation d'une solution de D2EHPA à 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; 322,4 mg de D2EHPA ($M = 322,43$ g/mol) sont dissous dans un minimum de kérosène, puis complétés jusqu'au trait de jauge.

II-2-8 Préparation d'une solution de TBP à 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; 26,63 mg de TBP ($M = 266,31$ g/mol) sont dissous dans un minimum de kérosène, puis complétés jusqu'au trait de jauge.

II-2-9 Préparation d'une solution de TOP à 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; 43,4 mg de TOP ($M = 434,6331$ g/mol) sont dissous dans un minimum de kérosène, puis complétés jusqu'au trait de jauge.

N.B : Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution des solutions mères.

II-3 MÉTHODES D'ANALYSE QUANTITATIVE

II-3-1 Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-Visible

II-3-1-1 Principe

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée de manière complémentaire à la protométrie. Cette méthode consiste à suivre l'évolution des concentrations des espèces absorbantes en solution en fonction du pH. Le tracé des courbes, représentant la variation de l'absorbance ou la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximum de la solution (λ_{\max}) en fonction du pH, peut nous renseigner sur le nombre d'espèces absorbantes et préciser leur domaine de prédominance. Un logiciel permet l'affinement des dosages spectrophotométriques afin de déterminer les constantes de formation des espèces solubles. Cela nécessite l'enregistrement d'une quarantaine de spectres (200 - 900 nm) des solutions du système métal-ligand dans l'intervalle de pH de 2 à 12. À partir des valeurs des constantes de formation affinées, le logiciel permet également de déterminer les spectres d'absorption molaire de chacune des espèces absorbantes considérées dans le calcul. Les paramètres de ces spectres peuvent dans certains cas donner des informations sur la nature des atomes donneurs liés au cation métallique.

II-3-1-2 Instrumentation

Les dosages spectrophotométriques, réalisés selon un protocole expérimental similaire à celui des études protométriques, ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible du type « Analytik Jena SPECORD 210 plus » en utilisant des cuves en quartz de 1 cm. L'enceinte du spectrophotomètre est thermostatée à 25°C. L'appareil est relié à un microordinateur. Le logiciel Win-ASPECT PLUS, commercialisé par PERKIN-ELMER, permet l'enregistrement et la visualisation des spectres.

Les rendements d'extractions des métaux sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Ou, C_0 et C_t sont la concentration initiale et la concentration à l'instant t des métaux en mol/L respectivement.

II-3-2 Dosage spectrométrique du mercure (II) par le Pyridyl-azo-naphtol

Nos travaux se sont orientés vers l'utilisation d'une molécule de la famille des diazoïques. Les complexants du type diazoïque sont très souvent utilisés pour l'extraction et la concentration de différents « métaux lourds » présents [1-5] dans diverses matrices complexes avant l'analyse. Parmi ces chélates, nous nous sommes orientés sur le 1-(2-PyridylAzo)-2-Naphtol (PAN) présentant une forte affinité pour les cations de type (II) [6], permettant d'obtenir des complexes stables.

II-3-2-1 Caractéristiques physico-chimiques du complexant 1-(2-Pyridylazo)- 2-Naphtol (PAN)

Le 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol (PAN) (Schéma II.1), ligand chromophore, est utilisé dans différents domaines analytiques telles que la titration complexométrique, ou le dosage spectrophotométrique de plus que 30 éléments chimiques [7]. Il est utilisé aussi pour la séparation et la préconcentration de traces de métaux lourds dans différents milieux [8-13].

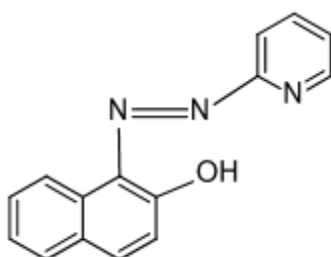


Schéma II.1 : Structure chimique du 1-(2-PyridylAzo)-2-Naphtol (PAN)

Il forme des complexes avec les ions métalliques. Peu soluble dans l'eau, la solubilisation est généralement réalisée en milieu alcoolique, par conséquent, toutes les préparations de solution à base de PAN ont été réalisées dans l'éthanol. La figure II.1 illustre la réaction de complexation d'un métal avec le PAN en milieu basique [14].

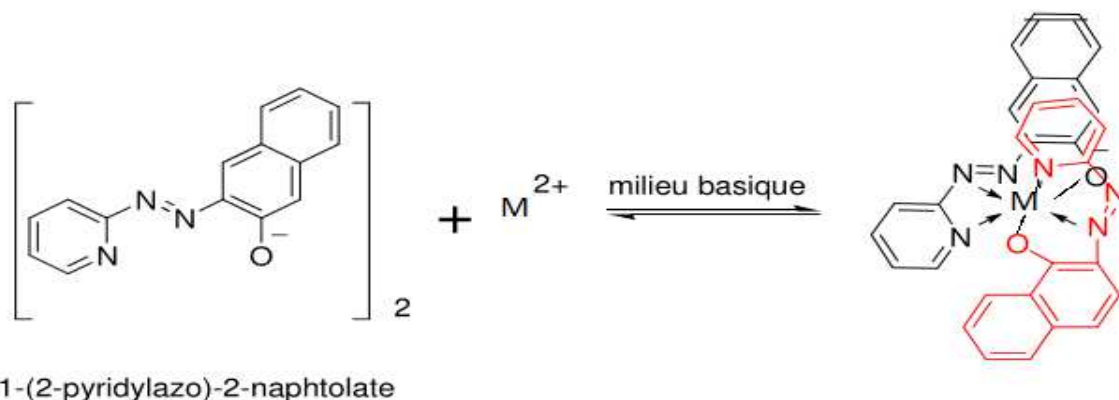


Figure II.1 : Structure proposée pour le complexe du PAN avec les métaux types M (II)

II-3-2-2 Développement de la méthode de dosage spectrométrique d'Hg(II) par le PAN

Le 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol (PAN) est tridenté, et forme avec l'atome central métallique différents chélates neutres ou chargés. Nous avons étudié la complexation du mercure, cadmium ainsi que leur mélange par le PAN, plusieurs solutions d'Hg(II), Cd(II) et le mélange [Hg(II)-Cd(II)] à une concentration de 1,0 mM ont été préparées. De chaque solution, 50 à 250 μL sont prélevés et mis dans des tubes à essai avec 700 μL de différentes solutions tampon (pH= 5,5 ; 10,0 et 13,0), puis, on ajoute différents volumes de 50 à 250 μL de solution de PAN à une concentration de 1,0 mM. Les spectres d'absorbances du PAN et leurs complexes métalliques ont été enregistrés dans la gamme de 500 à 800 nm. La stœchiométrie des complexes métalliques métal-PAN a été examinée en fonction des rapports molaires.

II-3-3 Dosage spectrométrique du samarium (III) par l'Arzénazo (III)

Les composés azotés basés sur l'acide chromotropique 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 -diazotée formée de l'acide chromotropique et de l'acide 3-o-aminophenylarsonique, de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6 disulfonique -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 du samarium 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 du samarium présent dans divers matériaux. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués [15].

II-3-3-1 Caractéristiques physico-chimiques du complexant 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 diéthylique. 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 [16].

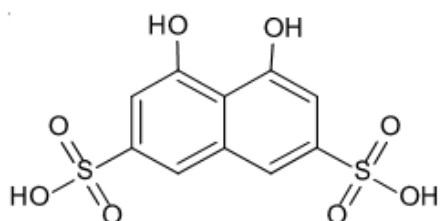


Schéma II.2.a : Structure de l'acide chromotrope

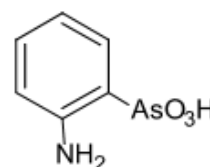


Schéma II.2.b : Structure de l'acide 3-aminophénylarsonique

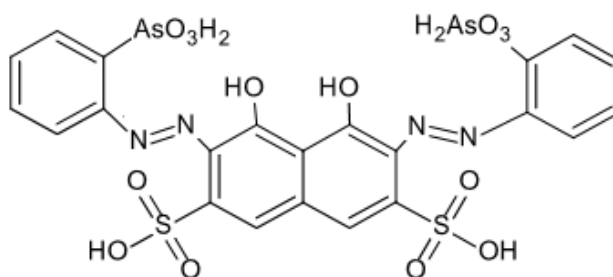


Schéma II.2.c : Structure de l'Arzénazo (III)

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

II-3-3-2 Réactions de l'Arzénazo (III)

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

La sensibilité des colorations est d'un coefficient d'extinction molaire 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 [17].

II-3-3-3 Quantification du Sm(III) en utilisant l'Arzénazo (III) comme complexant

La quantification du Sm(III) présent dans les échantillons à analyser a été faite par spectrophotométrie UV- Visible en utilisant l'Arzénazo (III) comme agent complexant. Une solution de 50 mL d'Arzénazo (III) à 0,5 mM a été préalablement préparée, 1 mL de cette solution a été ajoutée aux 100 μL de chaque prélèvement des solutions de samarium (III) à analyser suivie d'une dilution jusqu'à un volume total de 3 mL à pH = 4,0. Enfin les échantillons sont analysés par UV-visible.

II-4 EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

Les solutions d'ions métalliques d'Hg(II), Cd(II), leur mélange et Sm(III) sont préparées dans l'eau distillée.

Une étude paramétrique a été réalisée dans le but de déduire l'effet de la variation de chaque paramètre sur l'évolution du rendement de l'extraction.

Les extractions liquide-solide d'ions métalliques du mercure (II), cadmium (II) et le mélange [Hg(II)-Cd(II)] ont été effectuées à partir d'une phase aqueuse d'HgCl₂ et de CdCl₂.2H₂O en contact avec une phase solide « Chelex 100 ».

L'extraction en phase solide du samarium (III) a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Sm}_2(\text{CO})_3$ en contact avec les résines « Chelex 100 » et « Amberlite IRC 50 », respectivement.

Les procédés d'extraction ont été optimisés par l'étude des effets de plusieurs paramètres à température ambiante.

II-4-1 Extraction du mercure (II), cadmium (II) et leur mélange par la Chelex 100

Différents facteurs influençant les tests d'extraction du mercure, cadmium et leur mélange ont été étudiés :

➤ L'effet du temps de contact (2 à 180 min) sur l'extraction d'Hg(II), Cd(II) et le mélange [Hg(II)-Cd(II)] par la résine Chelex 100. Leurs concentrations initiales sont fixées à 1,0 mM.

➤ L'influence du pH initiale (1,6 à 8,08) des solutions d'Hg(II), Cd(II) et le mélange [Hg(II)-Cd(II)] sur leur rétention par la résine Chelex 100.

➤ L'effet des concentrations initiales d'Hg(II), Cd(II) et le mélange [Hg(II)-Cd(II)] sur l'extraction a été effectué en variant la concentration initiale de 0,01 à 1,0 mM.

➤ L'influence de la quantité de résine est testée par l'ajout de masses variables de Chelex 100 de 0,05 à 0,2 g. Les concentrations initiales d'Hg(II), Cd(II) et le mélange [Hg(II)-Cd(II)] sont fixées à 1,0 mM.

➤ L'effet de la force ionique sur la rétention d'Hg(II), Cd(II) et le mélange [Hg(II)-Cd(II)] a été effectué en variant la concentration de NaCl. Dans ce cas, différentes quantités de NaCl sont ajoutées (0,1 à 73 mg).

II-4-2 Réalisation des extractions de l'Hg(II) correspondantes au plan factoriel

Les valeurs regroupées dans le tableau II.2 sont celles des conditions opératoires des seize expériences correspondantes au modèle mathématique et des trois du milieu.

Tableau II.2 : Récapitulatif des paramètres d'extractions réalisées correspondants au plan factoriel

N°	pH _i	[Hg] (mM)	m _{NaCl} (mg)	Q résine (g)
1	1,60	0,01	0,1	0,05
2	7,03	0,01	0,1	0,05
3	1,60	1	0,1	0,05
4	7,03	1	0,1	0,05
5	1,60	0,01	73	0,05
6	7,03	0,01	73	0,05
7	1,60	1	73	0,05
8	7,03	1	73	0,05
9	1,60	0,01	0,1	0,2
10	7,03	0,01	0,1	0,2
11	1,60	1	0,1	0,2
12	7,03	1	0,1	0,2
13	1,60	0,01	73	0,2
14	7,03	0,01	73	0,2
15	1,60	1	73	0,2
16	7,03	1	73	0,2
17, 18, 19	4,31	0,5	36,55	0,125

II-4-3 Extraction du samarium (III) par la Chelex 100

Les expériences se sont déroulées en réacteur fermé (dans un erlenmeyer rodé de 25 mL), à température ambiante et à une vitesse d'agitation de 1000 tours par minute. Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de samarium par la résine Chelex 100, différents paramètres ont été étudiés :

- L'effet du temps de contact sur la sorption des ions Sm³⁺ par la résine Chelex 100 est étudié en faisant varier le temps d'agitation de 2 jusqu'à 120 min et pour deux concentrations initiales du Sm(III), respectivement 0,2 et 1 mM.
- L'effet de la variation du volume de la phase aqueuse, sur le processus de l'extraction de l'ion métallique Sm(III), a été examiné dans l'intervalle allant de 2,5 mL à 15 mL.
- L'influence de la variation de la vitesse d'agitation entre 100 tpm et 1200 tpm sur l'adsorption de samarium (III) par la résine Chelex 100.
- L'effet de la variation de la concentration initiale du samarium (III), sur sa rétention par la résine Chelex 100 a été testé dans l'intervalle allant de 0,2 mM à 5,0 mM.
- L'effet du pH initial de la phase aqueuse sur l'adsorption du samarium (III) par la résine Chelex 100 a été examiné entre 1,3 et 5,04. L'acide nitrique dilué a été utilisé pour ajuster le pH des solutions de Sm(III).

➤ L'effet de la force ionique est étudié par l'ajout, à la solution de samarium, de quantités mesurées d'électrolytes KSCN et de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 à 0,4 M).

➤ L'étude thermodynamique de l'extraction du samarium (III), à partir d'une solution aqueuse a été réalisée en exploitant les résultats de l'étude de l'effet de la variation de la température de la solution aqueuse sur le rendement d'extraction ; pour cela sept valeurs de températures ont été choisies : $T = 293, 303, 308, 313, 318, 323$ et 328 °K.

➤ La régénération de la résine Chelex 100 a été examinée par l'introduction d'un volume de 200 mL d'une solution de samarium de concentration 1,0 mM. On ajoute une masse de 4 g de résine et on met le tout sous agitation pendant 1 hr, ensuite on sépare les deux phases. Dans des béchers de 10 mL on introduit 0,1 g de cette résine et on ajoute 5 mL des différents éluants: HCl (0,5 M ; 1 M ; 2 M) ; HNO_3 (0,5 M ; 1 M ; 2 M) et l'eau distillée.

II-4-4 Extraction du samarium (III) par l'Amberlite IRC50

Pour déterminer les paramètres de sorption du samarium par l'Amberlite IRC50 de forme (H^+) et (Na^+), on a suivi les étapes suivantes :

a) Conversion d'Amberlite IRC-50 (H^+) en Amberlite IRC-50 (Na^+)

Dans un erlenmeyer de 250 mL, 100 g d'Amberlite IRC50 de forme (H^+) sont mélangés à 17 g d'hydroxyde de sodium dans environ 200 mL d'eau distillée. Après agitation pendant 2 h, la résine est filtrée et retraitée avec une solution d'hydroxyde de sodium fraîche, filtrée de nouveau, lavée avec l'eau distillée puis séchée.

b) Extraction du samarium (III)

La rétention de Sm(III) par l'Amberlite IRC50 a été examinée. Une quantité de résine Amberlite IRC50 de forme (H^+) ou (Na^+) (0,1 g) est mélangé avec 5 mL de solution de $\text{Sm}_2(\text{CO})_3$ dissoute dans 4 mL d'acide nitrique et diluée avec l'eau distillée pour l'obtention d'une concentration de 1 mM. L'extraction de samarium à partir d'une solution aqueuse de samarium (III) a été réalisée avec une vitesse d'agitation de 1000 tpm, à température ambiante, en étudiant les paramètres suivants :

➤ L'effet de pH initial de la solution sur la rétention de samarium (III) par l'Amberlite IRC50 résine de forme (H^+) ou (Na^+) a été examiné dans le domaine de pH 1,8 - 10,5. Les expériences ont été exécutées en ajoutant une quantité connue de résine (0,1 g) dans six erlens de 10 mL contenant chacun 5 mL de solution de samarium (III). Des solutions diluées d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium ont été utilisées pour ajuster le pH des solutions de samarium (III). Les échantillons ont été mis sous agitation pendant 15 minutes.

➤ Les tests cinétiques des solutions de samarium (III) à différentes températures (293, 313 et 333 K°) ont été effectués par agitation de 5 mL de solutions de samarium (III) de concentration initiale 1,0 mM avec 0,1 g de résine Amberlite IRC50 de forme (H⁺) ou (Na⁺), le temps de contact a été varié de 2 à 60 min.

➤ L'effet de concentration initiale de samarium (III) a été réalisé par mise en contact de 5 mL de solution de samarium (III) de concentration initiale allant de 0,01 à 5 mM avec 0,1 g de résine Amberlite IRC50 de forme (H⁺) ou (Na⁺). Le pH initial de la solution est fixé à 9,30.

➤ L'effet de quantité de résine a été étudié avec une solution de 5 mL de 1,0 mM samarium (III) et des quantités différentes d'adsorbant Amberlite IRC50 de forme (H⁺) ou (Na⁺) allant de 0,025 à 0,15 mg.

II-5 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

La solution d'ion métallique du Sm(III) est préparée dans l'eau distillée. L'extraction liquide-liquide du samarium (III) a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de Sm(NO₃)₂.6H₂O en contact avec une phase organique contenant les extractants D2EHPA, TBP et le TOP, ainsi que les mélanges « D2EHPA-TBP » et « D2EHPA-TBP » dilués dans le kérosène. Les expériences ont été effectuées à température ambiante.

II-5-1 Extraction liquide-liquide du samarium (III) par le D2EHPA

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de samarium (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, différents paramètres ont été étudiés :

➤ Une cinétique d'extraction est effectuée où la concentration des extractants D2EHPA, TBP et TOP et le rapport molaire sont fixés à 2,0 mM, 1,0 mM et 1,0 mM et 1 respectivement. Le temps de contact est varié de 2 à 20 minutes pour le D2EHPA, TBP et TOP. À la fin du temps fixé, les deux phases sont séparées par décantation, la quantité de métal restant dans la phase aqueuse est dosée par UV/visible.

➤ Effet des différentes concentrations initiales de samarium allant de 0,2 à 5 mM ont été testés dans des erlenmeyers de 10 mL auxquels a été ajoutée une solution d'extractant (D2EHPA) de 1,0 mM.

➤ Effet de la concentration initiale de l'extractant (D2EHPA) à différentes concentrations (de 1,0 à 60 mM), ont été introduites dans des erlenmeyers de 10 mL auxquels a été ajouté un volume de la solution aqueuse de samarium à 1,0 mM.

➤ L'effet du pH initial est testé à partir de plusieurs solutions de métal de même concentration 1,0 mM, mais à des pH initiaux différents. L'ajustement du pH est effectué par ajout d'une solution d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium. La concentration de l'extractant (D2EHPA) et le rapport molaire sont fixés à 2,0 mM et 1 respectivement.

➤ Effet de la force ionique sur l'extraction du samarium par D2EHPA est réalisé par l'ajout de quantités différentes de sel (acétate de sodium ou thiosulfate de sodium). La concentration du samarium, D2EHPA et le rapport molaire sont fixés à 1,0 mM ; 2,0 mM et 1 respectivement.

➤ D'autres types d'expériences sont effectués en variant la température de mélange D2EHPA (2,0 mM) et de la solution de samarium de concentration (1,0 mM) utilisant une plaque agitatrice chauffante multiposte avec régulateur de température. Les températures prises sont de 293 ; 303 ; 308 ; 313 ; 318 ; 323 et 328 °K.

II-5-2 Extraction synergique du samarium (III) par le D2EHPA en présence de TBP ou de TOP

Des essais d'extractions par le mélange synergique (D2EHPA - TBP) et (D2EHPA - TOP), de Sm(III) ont été effectués en faisant varier leur rapport volumique. La concentration de D2EHPA, TBP et de TOP est prise égale à 1,0 mM.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Eskandari, Bulletin of the Korean Chemical Society, 25 (8), 1137-1142, **2004**.
- [2] A. Afkhami, M. Bahram, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 60 (1–2), 181–186, **2004**.
- [3] A. Afkhami, M. Bahram, Microchimica Acta, 155 (3-4), 403-408, **2006**.
- [4] Y. Kalyan, A.K. Pandey, P.R. Bhagat, R.Acharya, V. Natarajan, G.R.K. Naidu, A.V.R. Reddy, Journal of Hazardous Materials, 166, 377–382, **2009**.
- [5] J. Iqbal, C. Yin, J. Geng, X. Li, Y. Du, B. Xiang Liu, Microchimica Acta, 177, 195–200, **2012**.
- [6] J. Desmond Brown, The Chemistry Of Heterocyclic Compounds, Pyridine Metal Complexes, partie 6A, Volume 14, **2009**.
- [7] I. Nemcova, Spectrophotometric Reactions, volume 22, **1996**.
- [8] A. Islam, M.A Laskar, A. Ahmad, Environmental Monitoring and Assessment, 175 (1-4), 201-212, **2011**.
- [9] D. Bohrer, P. C. Do Nascimento, M. Guterres, M. Trevisan, E. Seibert, Analyst, 124 (9), 1345-1350, **1999**.
- [10] S. Tokalioglu, H. Buyukbas, S. Kartal, Journal of the Brazilian Chemical Society, 17 (1), 96-106, **2006**.
- [11] A. Moghimi, E. Peykani, S. Samadi, Oriental Journal of Chemistry, 30 (3), 1211-1219, **2014**.
- [12] A. Islam, M.A. Laskar, A. Ahmad, Journal of Chemical & Engineering Data, 55 (12), 5553–5561, **2010**.
- [13] I. Narin, M. Soylac, K. Kayakirilmaz, L. Elci, M. Dogan, Analytical Letters, 36 (3), 641-658, **2003**.
- [14] L. Tzanis, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, France, **2008**.
- [15] S. B. Savin, Talanta, 8 (9), 673-685, **1961**.
- [16] S. B. Savin, Talanta, 15 (12), 1494-1495, **1968**.
- [17] S. B. Savin, S.N. Shtykov, A.V. Mikhailova, Russian Chemical Reviews, 75 (4), 341-349, **2006**.

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RÉSULTATS

INTRODUCTION

Les extractions liquide-solide et liquide-liquide des métaux Hg(II), Cd(II) et Sm(III) ont été étudiées. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été utilisées pour identifier les mécanismes de leurs rétentions. Les expériences, menées en mode batch, pour la détermination des paramètres influençant le système, tels le pH initial, la concentration initiale des métaux, la quantité de l'extractant..., ont été réalisées après la détermination du temps d'équilibre. Notre travail est subdivisé en trois sections :

- dosage spectrométrique du Hg(II), Cd(II), mélange [Hg(II)- Cd(II)] par le Pyridyl-azo-naphthol,

- réalisation des extractions liquide-solide pour les cations métalliques suivants : Hg(II), Cd(II), mélange [Hg(II)- Cd(II)] et Sm(III).

L'extraction du Hg(II), Cd(II) et leur mélange a été menée par la résine « Chelex 100 ». L'extraction du Sm(III) a été menée par deux résines : « Chelex 100 » et « Amberlite IRC50 ». L'étude expérimentale du mercure (II) a été effectuée selon un modèle mathématique « plan factoriel » qui nous permettra de prédire les performances de l'extraction.

- réalisation des extractions liquide-liquide pour le Sm(III) en utilisant l'acide di(2-éthyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA), et son mélange synergique avec le Tri-iso-octyl-phosphate (TOP) et le Tri-butyl-phosphate (TBP).

III-1 DOSAGE SPECTROMETRIQUE DU MERCURE PAR LE PAN

Le PAN présente plusieurs caractéristiques rendant ce dernier très utilisé comme agent chromogénique tel 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.

Le dosage spectrométrique du mercure (II), cadmium (II) et le mélange [Hg(II)-Cd(II)] par le 1-2 Pyridyl-azo-naphthol a été mis en évidence par deux voies envisagées : le pH initial de la solution et le rapport molaire.

Les résultats obtenus avec le cadmium et le mélange sont semblables à ceux du mercure, par conséquent nous ne présenterons que les résultats de mercure avec le PAN.

La complexation a été exécutée à pH 5,5 ; 10,0 et 13,0 pour déterminer la stoechiométrie du complexe [Hg(II)-PAN]. La méthode est basée sur la chélation du mercure (II) par le groupement hydroxyde et par l'atome d'azote de la pyridine. Le mercure (II), cadmium (II) et le mélange [Hg(II)-Cd(II)] peuvent être déterminés spectrophotométriquement en mesurant l'augmentation de l'absorbance du complexe en fonction de la longueur d'onde.

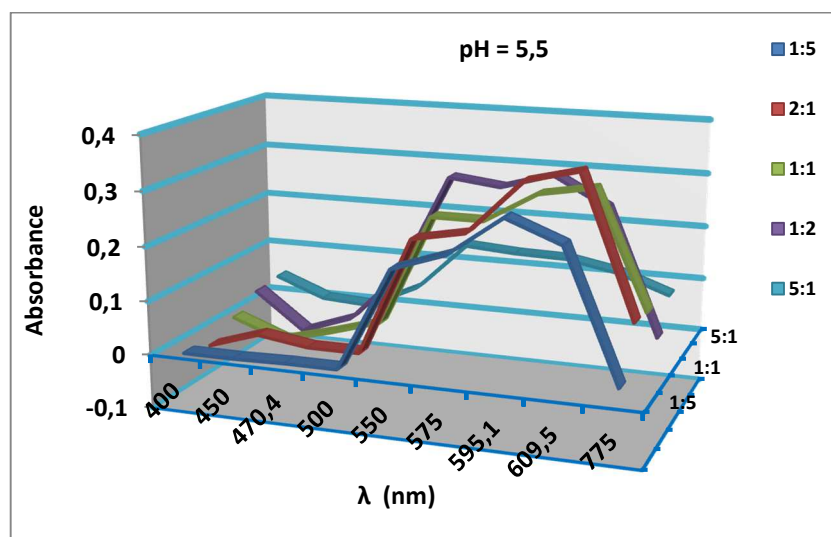


Figure III.1: Spectres de complexation d'Hg(II) par le PAN à pH 5,5
 $[PAN] = [Hg^{2+}] = 1 M$, rapport volumique ($[Hg^{2+}]/[PAN]$) des différents spectres: 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1

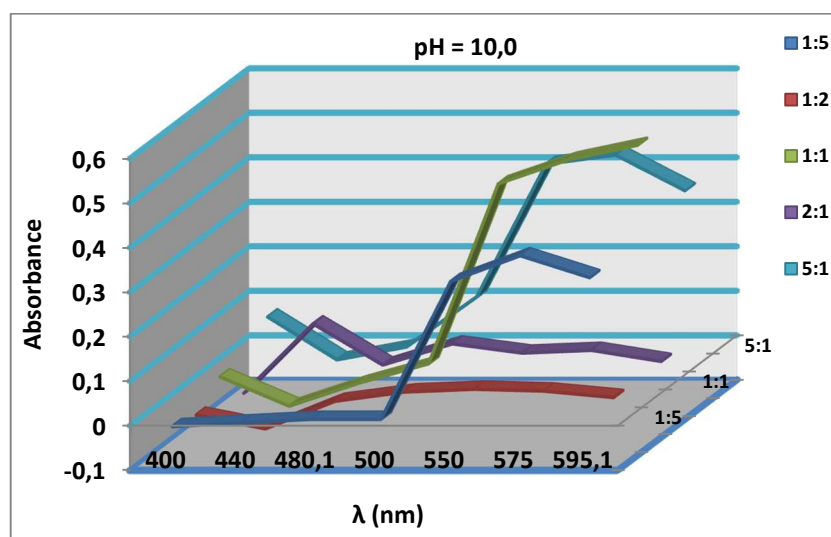


Figure III.2: Spectres de complexation d'Hg(II) par le PAN à pH 10,0
 $[PAN] = [Hg^{2+}] = 1 M$, rapport volumique ($[Hg^{2+}]/[PAN]$) des différents spectres: 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1

Dans un milieu acide, les protons sont attirés par la pyridine (base de Lewis), à pH= 5,5 ; une bande est détectée aux alentours de 580 nm.

Par contre lorsque le pH augmente, la bande s'élargit car en milieu basique, la dissociation des groupements hydroxydes est très favorisée. Enfin, à partir de pH = 13,0 ; les spectres montrent la formation graduelle d'un complexe ayant un maximum d'absorption à 590 nm.

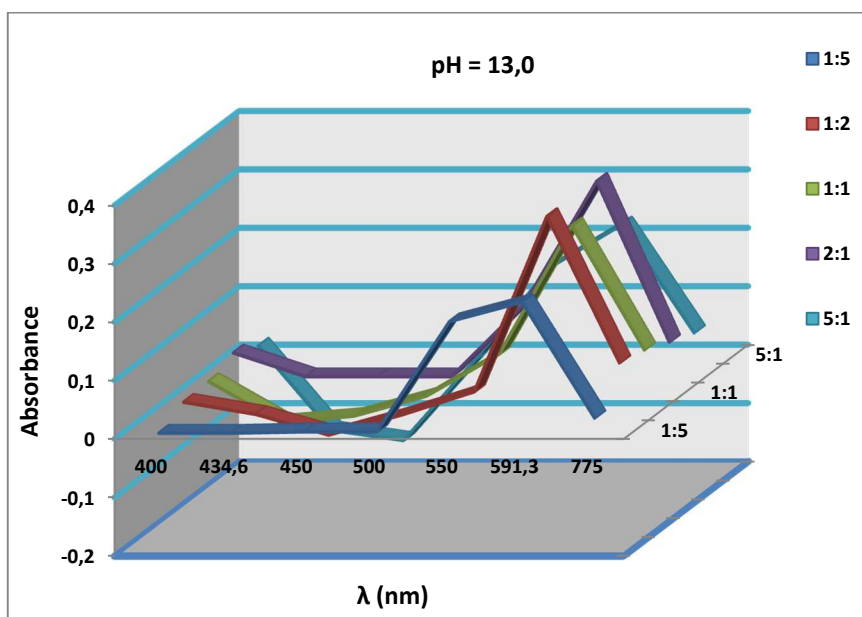


Figure III.3: Spectres de complexation de l'Hg(II) par le PAN à pH 13,0
 $[PAN] = [Hg^{2+}] = 1 M$, rapport volumique ($[Hg^{2+}]/[PAN]$) des différents spectres: 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1

Le PAN forme un complexe violet avec le mercure (II). La stœchiométrie du complexe (Hg-PAN) formé est (1:2) dans l'éthanol. Cette méthode est adéquate avec la loi de Beer-Lambert jusqu'à une teneur en mercure (II) égale à $10^{-6} M$. L'extrait est stable pour au moins 1 h pour le mercure et le cadmium. Des complexes [Hg-Cd-PAN] sont précipités quantitativement de leurs solutions après 10 min.

D'après ces résultats, le protocole de dosage du mercure (II), cadmium (II) et leur mélange est le suivant : 100 μL de la phase aqueuse ont été prélevés puis mis en contact avec 200 μL de la solution du PAN à $10^{-3} M$ et 700 μL de la solution tampon (pH = 13,0).

III-2 TECHNIQUES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

III-2-1 Extraction du mercure (II) et de cadmium (II) par la Chelex 100

III-2-1-1 Étude cinétique de l'extraction du Hg(II) et Cd(II)

Les concentrations initiales d'Hg(II) et de Cd(II) sont prises égales à 1 mM, puis mis en contact avec 0,1 g de résine Chelex 100. Le temps d'agitation est fait varier de 2 à 180 minutes. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (III.4).

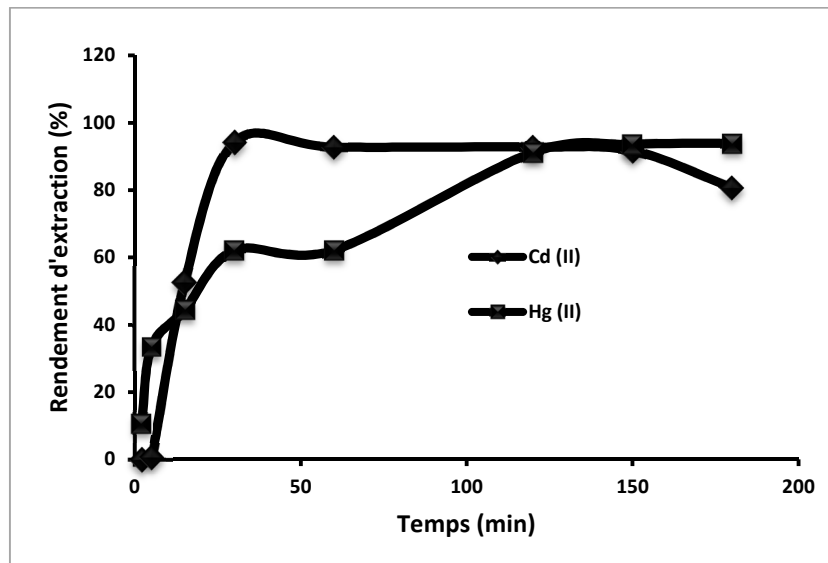


Figure III.4: Cinétique d'extraction d'Hg (II) et Cd(II) par la Chelex-100
Concentration initiale d'ions = 1 mM, $w = 0,1$ g, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm,
 $V = 5$ mL, $pH_i(\text{Cd}) = 3,9$ et $pH_i(\text{Hg}) = 5,7$

Les résultats montrent que les rendements maximaux d'extractions (94,3%) et (93,9%) sont obtenus après 30 et 140 minutes d'agitation pour le cadmium (II) et le mercure (II) respectivement. Ce résultat est inférieur à celui obtenu par *Manouchehri* et *Bermond* [1] dans l'extraction de cadmium, de cuivre et de plomb, qui était de 300 minutes et un maximum d'extraction de cuivre et de zinc à 240 et 300 minutes respectivement par la Chelex 100 [2].

Les capacités de sorption à l'équilibre en ions Cd(II) et Hg(II) par la résine Chelex 100 sont respectivement $q_e = 10,34$ et $12,75$ mg/g. La rétention des ions Hg(II) est plus importante que celle du Cd(II) sur la Chelex 100.

III-2-1-2 Effet de la concentration initiale du Hg(II) et Cd(II)

Le rendement d'extraction est fortement dépendant de la concentration initiale des ions Cd(II), Hg(II) et la résine. Les concentrations initiales du mercure (II) et de cadmium (II) testées étaient 0,01 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 et 1 mM ; mélangés avec 0,1 g de résine (figure III.5). Les

données indiquent que la variation de la concentration initiale détermine la concentration à l'équilibre et détermine aussi le caractère cinétique du processus.

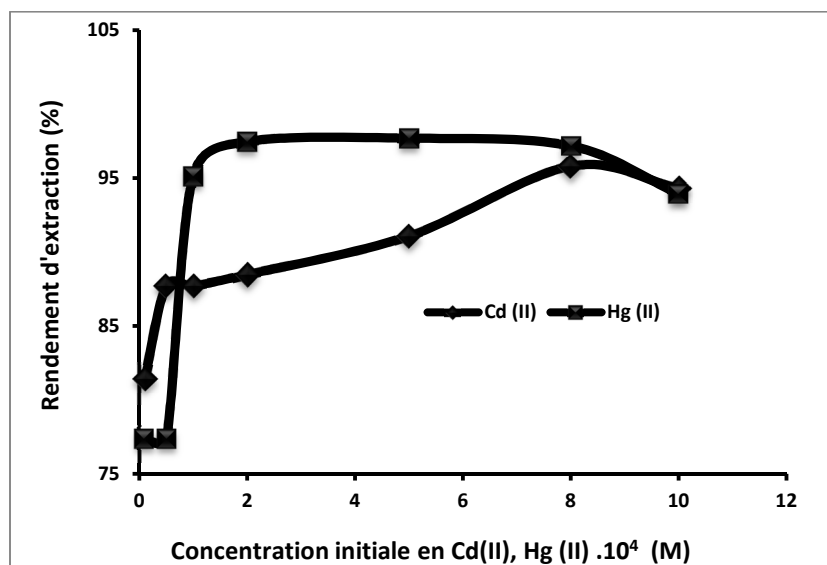


Figure III.5: Effet de la concentration initiale de Cd(II) et d'Hg(II) sur le rendement d'extraction par la Chelex-100. Temps de contact_{Cd(II)} = 30 min, temps de contact_{Hg(II)} = 140 min, w = 0,1 g, T = T_{ambiante}, vitesse d'agitation = 1000 tpm, V = 5 mL, pH_{i(Cd)} = 3,9 et pH_{i(Hg)} = 5,7

La quantité des ions de Cd(II) et d'Hg(II) adsorbée par unité de masse de résine a augmenté avec la concentration métallique initiale. Ceci est dû au fait que la sorption des ions métalliques était rapide par les sites disponibles à basse concentration. L'extraction de cadmium et de mercure adsorbés après l'équilibre est de 10,51 et 13,26 mg/g respectivement, aux concentrations initiales entre 0,8 et 0,5 mM. Ces valeurs sont proches à celles obtenues dans l'étude cinétique.

III-2-1-3 Effet du pH initial

La capacité de sorption des métaux par les résines est fortement influencée par le pH de la solution. Les résines sous la forme iminodiacétate (IDA) fonctionnent globalement de manière plus efficace à un pH compris entre 5 et 5,5 [3-5]. À ces pH, les éléments formant la matrice (Na) sont retenus par la résine par des liaisons faibles [6]. Toutefois, afin de vérifier ces résultats, un certain nombre d'extractions ont été effectuées avec un pH initial de la solution ajusté entre 1,6 et 8,0. Selon le pH du milieu, la résine Chelex 100 peut prendre différentes formes (figure III.6).

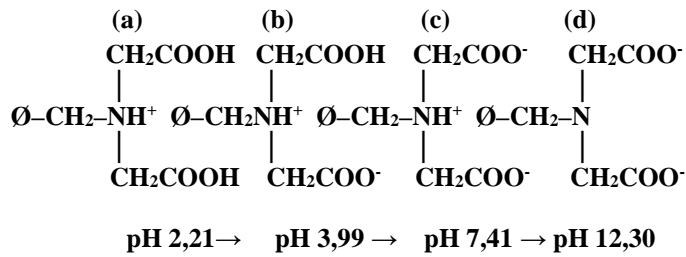


Figure III.6: Différentes formes de la résine Chelex 100 en fonction du pH

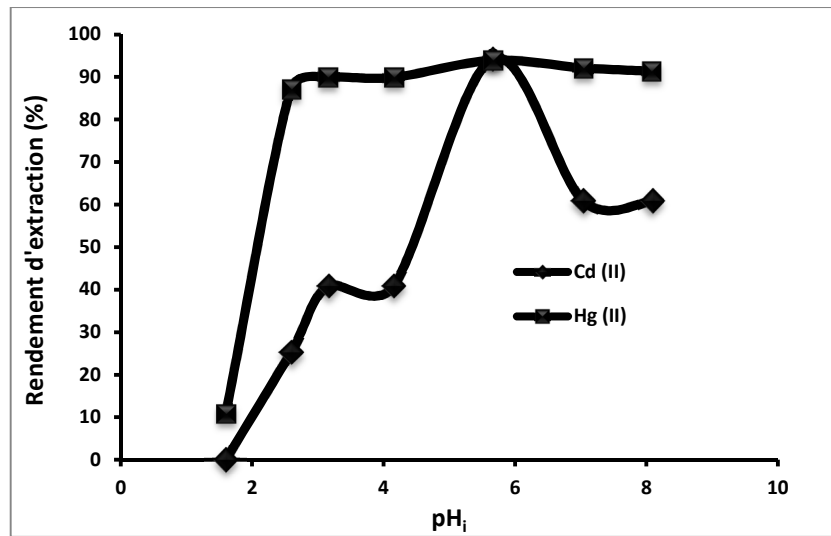


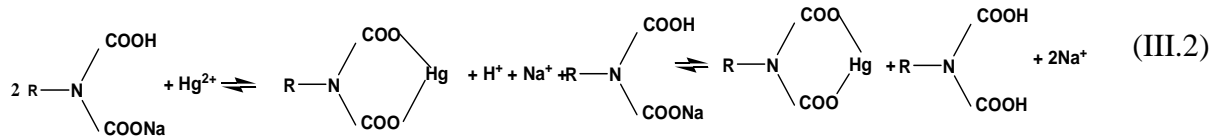
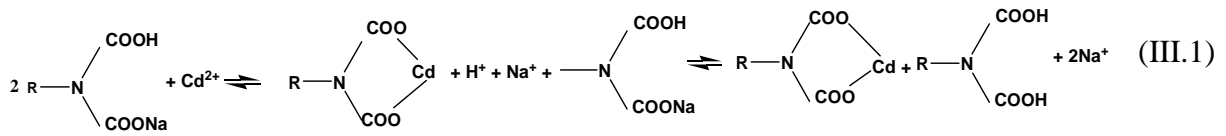
Figure III.7: Effet du pH initial sur le rendement d'extraction d'Hg(II) et Cd(II) par la Chelex 100
 Temps de contact_{Cd(II)} = 30 min, temps de contact_{Hg(II)} = 140 min, w = 0,1 g, T = T_{ambiante}, vitesse
 d'agitation = 1000 tpm, V = 5 mL, concentration initiale du métal = 1 mM

Les tests effectués ont montré que les rendements d'extractions, pour les deux éléments, dépassaient les 90 % à pH 5,7. Cette constatation s'accorde avec celle préalablement établie par Sari et coll., Bayramoğlu et coll. (2006) et Warnken et coll. (2000) lors de l'extraction d'Hg(II) et Cd(II) par d'autres extractants [7-9].

À des pH supérieurs, on remarque une diminution dans l'efficacité d'extraction. Ceci peut être attribué à la précipitation du cadmium sous forme d'hydroxyde de cadmium (Cd(OH)₂).

À des pH faibles (pH < 5,7), il y a une grande concentration en ions H⁺ qui provoque l'apparition d'une compétition de sorption entre les protons H⁺ et les ions Cd²⁺ et Hg²⁺ ainsi que l'apparition de charges positives sur l'extractant qui résulte de l'adsorption des ions H⁺ sur la surface de l'extractant solide, ce qui empêche l'approche des ions Cd(II) et Hg(II).

Les équations d'équilibre peuvent être écrites comme suit:



D'après les équations d'équilibres (III.1) et (III.2), une molécule est engagée dans la complexation des cations Cd (II) et Hg(II) respectivement.

III-2-1-4 Effet de quantité de résine

L'effet de quantité de la résine Chelex 100 sur le rendement d'extraction a été étudié dans la gamme de 0,05 à 0,2 g. On a observé que le rendement d'extraction augmente avec la quantité d'extractant (figure III.8). Au-delà de 0,125 g, la quantité de Chelex 100 n'a pas d'effet sur le rendement de l'extraction.

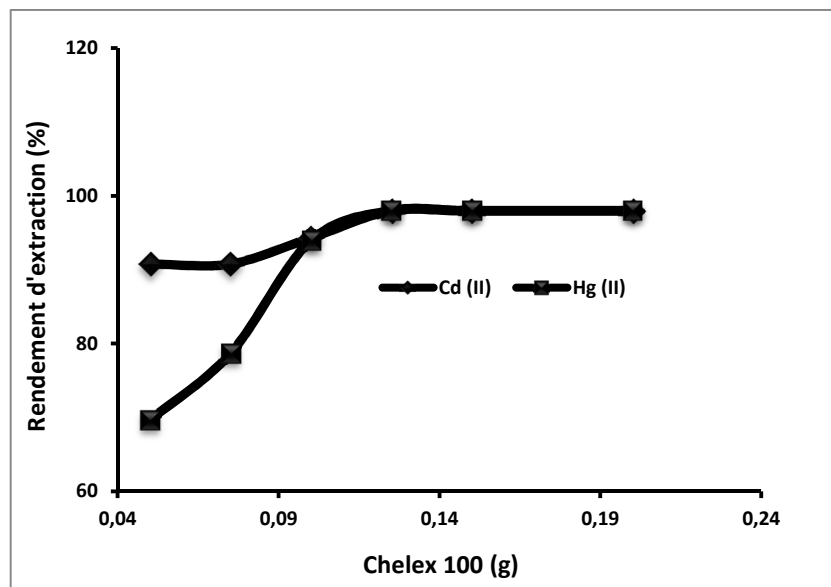


Figure III.8: Effet de quantité de résine Chelex 100 sur le rendement d'extraction d'Hg(II) et Cd(II). Temps de contact_{Cd(II)} = 30 min, temps de contact_{Hg(II)} = 140 min, T = T_{ambiante}, vitesse d'agitation = 1000 tpm, V = 5 mL, concentration initiale du métal = 1 mM, pH_i(Cd) = 3,9 et pH_i(Hg) = 5,7

III-2-1-5 Effet de la force ionique

La force ionique est une grandeur qui mesure la tension du champ électrique dans une solution. Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition de sel à différentes quantités. La force ionique est déterminée suivant la formule de D. Huckel [10] :

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{III.3})$$

Avec :

μ : la force ionique de la phase aqueuse,

C_i : la concentration de l'ion "i",

Z_i : sa charge.

Nous avons étudié l'effet de l'ajout de chlorure de sodium de (0,1 à 73 mg), afin de prévoir si le sel aura une amélioration prononcée sur le rendement d'extraction. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (figure III.9).

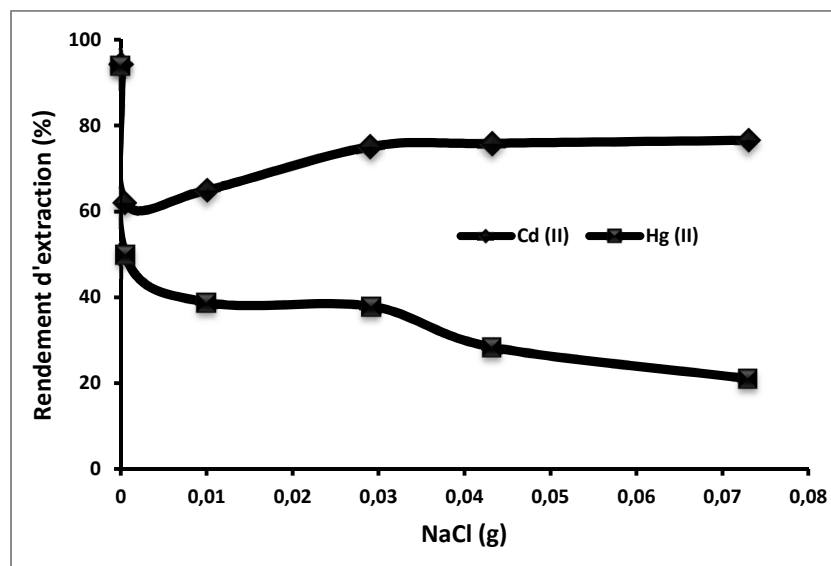


Figure III.9: Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction d'Hg(II) et Cd(II). Temps de contact_{Cd(II)} = 30 min, temps de contact_{Hg(II)} = 140 min, w = 0,1 g, T = T_{ambiante}, V = 5 mL, vitesse d'agitation = 1000 tpm, concentration initiale du métal = 1 mM, pH_{i(Cd)} = 3,9 et pH_{i(Hg)} = 5,7

La courbe de rendement (figure III.9), montre que l'ajout de chlorure de sodium dans la phase aqueuse influe d'une manière négative importante sur le rendement d'extraction du Hg(II) causé par la formation des complexes anioniques plus stables tels que le HgCl_3^- et HgCl_4^{2-} [11]. On peut donc affirmer que l'extraction du mercure (II) par la Chelex 100 dépend de la force ionique en milieu aqueux. Le NaCl a un effet positif sur l'extraction du Cd(II) par contre.

III-2-1-6 Conclusion

L'étude de l'effet du temps de contact des deux phases aqueuse et solide, sur le rendement d'extraction du Hg(II) et Cd(II) par la résine Chelex 100, a montré que la cinétique d'extraction du cadmium (II) (30 min) est plus rapide que la cinétique d'extraction du mercure (II) (140 min).

Les rendements d'extractions maximaux sont obtenus pour une concentration en Hg(II) et Cd(II) entre 0,5 et 0,8 mM avec un pH initial de la solution 5,7 et une quantité de résine 0,125g et atteint des valeurs maximales de 12,75 mg/g et 10,34 mg/g, respectivement.

L'ajout du sel chlorure de sodium à la phase aqueuse contenant les cations Hg(II) a un effet négatif sur le rendement d'extraction. Pour le Cd(II), l'effet est positif.

III-2-2 Extraction du mélange (mercure (II)-cadmium (II)) par la CHELEX 100

III-2-2-1 Étude cinétique de l'extraction du [Hg(II)-Cd(II)]

La distribution du mélange [Hg(II)-Cd(II)] entre une phase aqueuse et une phase solide a été expérimentée, pour différents temps d'agitation, et une phase aqueuse de pH initial égal à 4,75. La figure III.10 représente donc l'évolution du rendement d'extraction et de capacité d'adsorption en fonction du temps d'agitation pour une valeur de concentration initiale en mélange [mercure (II)-cadmium (II)] égale à 1 mM.

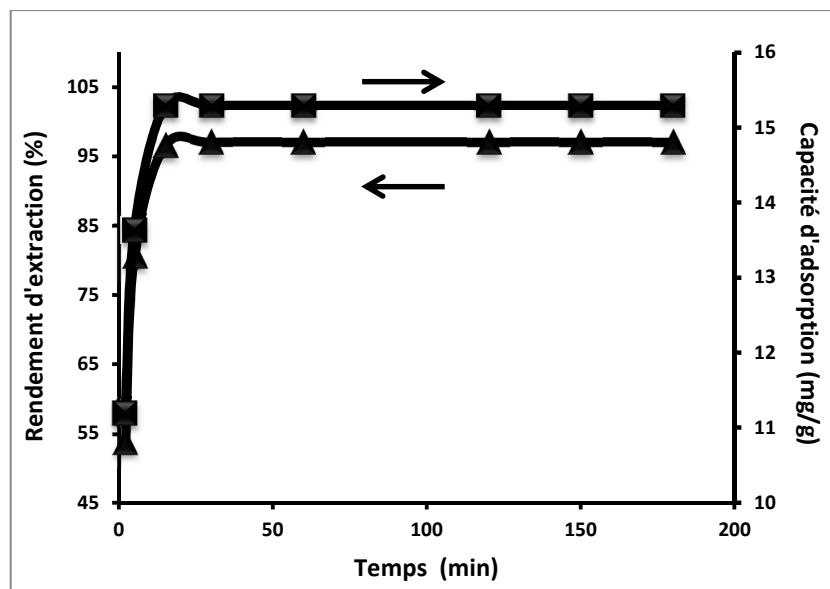


Figure III.10: Cinétique d'extraction du mélange [Hg(II) -Cd(II)] par la Chelex-100
Concentration initiale du mélange = 1 mM, $w = 0,1$ g, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm,
 $V = 5$ mL et $pH_i = 4,75$

On observe que les spectres obtenus sont similaires et présentent les mêmes caractéristiques. Cette représentation montre une augmentation importante du rendement d'extraction (97,1%) dans la gamme de temps d'agitation testée (entre 2 et 20 min). Par la suite, pour un temps d'agitation supérieur à 20 minutes, une faible augmentation du rendement d'extraction est observée.

Les expériences que nous avons menées des mélanges démontrent que les extractions sont plus favorables que les extractions du mercure et du cadmium seuls. D'autre part, la capacité d'adsorption maximale obtenue est de 15,29 mg/g ; un temps d'agitation de 20 minutes est appliqué à tous les essais d'extraction suivants.

III-2-2-2 Effet de la concentration initiale du mélange (mercure (II)-cadmium (II))

Une étude de l'extraction du mélange des ions métalliques mercure (II) et cadmium (II) d'une phase aqueuse vers une phase solide a été réalisée. La figure III.11 présente la variation du rendement d'extraction et de capacité d'adsorption de [Hg(II)-Cd(II)] en fonction de la concentration initiale en métal de la phase aqueuse pour une quantité de résine constante (0,1g).

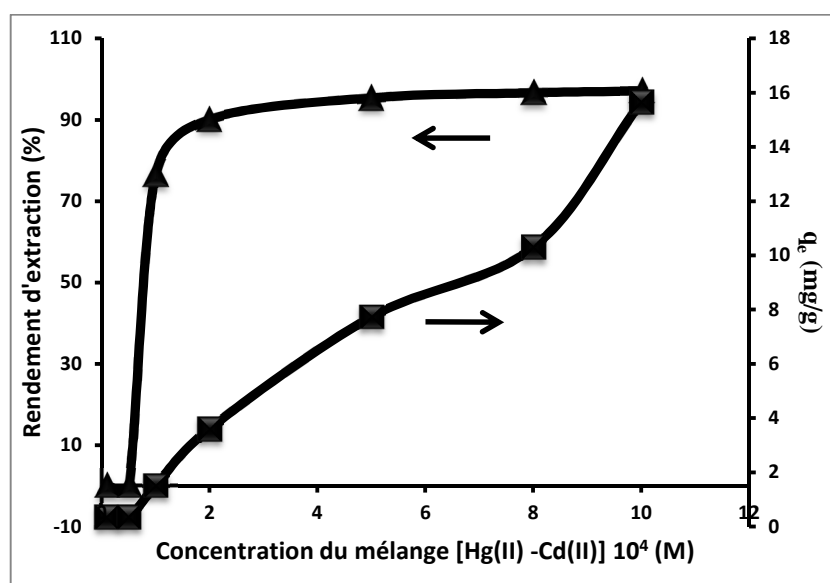


Figure III.11: Effet de la concentration initiale du mélange [Hg(II) -Cd(II)] sur la capacité de sorption et le rendement d'extraction par la Chelex-100. Temps de contact = 20 min, $w = 0,1$ g, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5$ mL et $\text{pH}_i = 4,75$

Les graphes montrent que la rétention de mélange (mercure (II)-cadmium (II)) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en mélange (mercure (II)-cadmium (II)) dans l'intervalle de 0,01 à 1 mM.

III-2-2-3 Effet du pH initial

Le diagramme de prédominance des espèces tracé à l'aide du logiciel CHEAQS V.L20.1 (figure III.12), montre qu'à des $\text{pH} \geq 7,3$ le cadmium et le mercure commencent à apparaître sous la forme d'hydroxyde, une forme neutre, stable et insensible à une extraction par échange cationique.

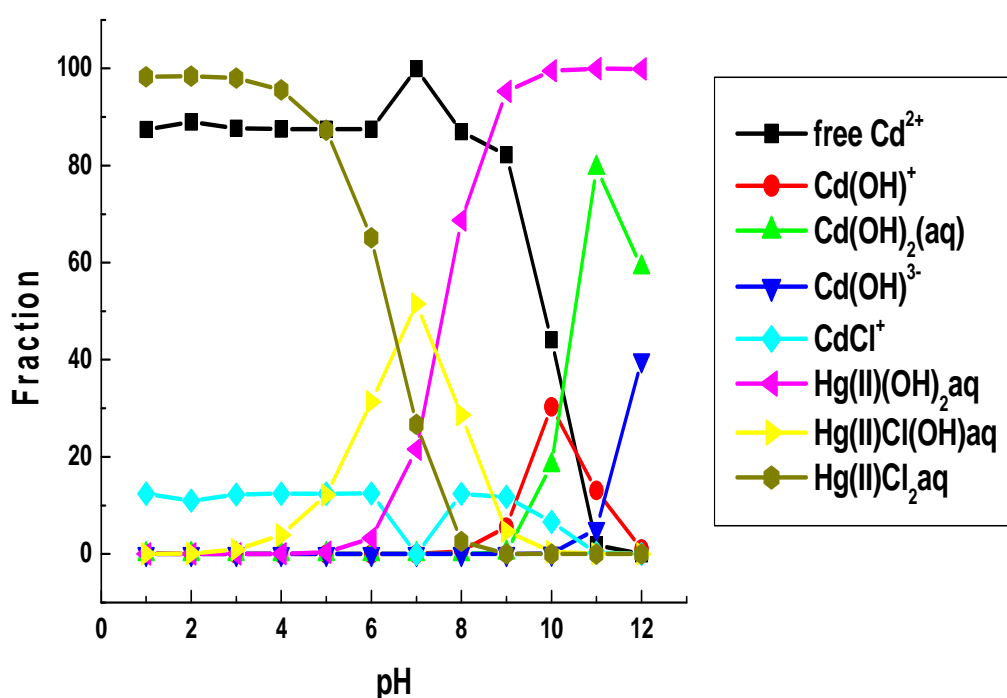


Figure III.12: Fraction du cadmium et du mercure en fonction du pH (CHEAQS)

Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de cadmium et de mercure présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant (Chelex 100). L'étude de l'effet de pH sur le rendement d'extraction du mélange $\text{Hg}(\text{II})$ et $\text{Cd}(\text{II})$ est réalisée en variant le pH initial entre 1,6 et 7,03.

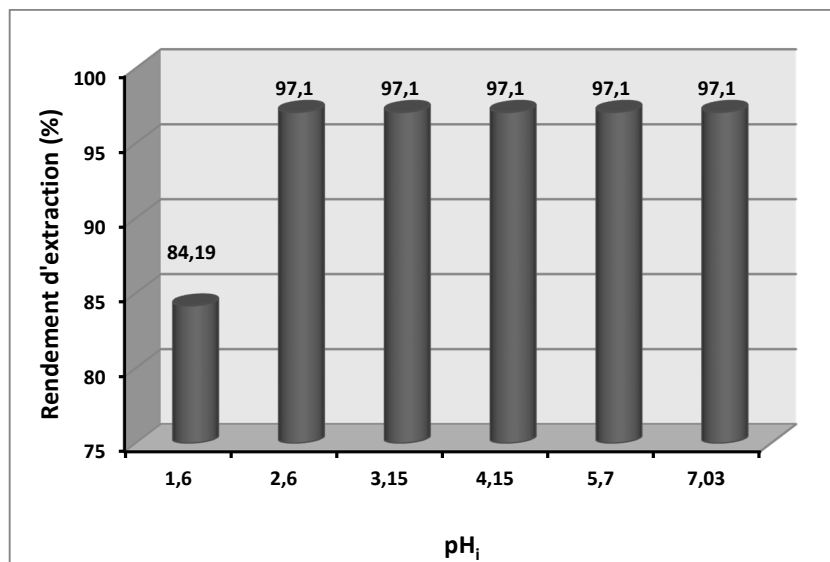
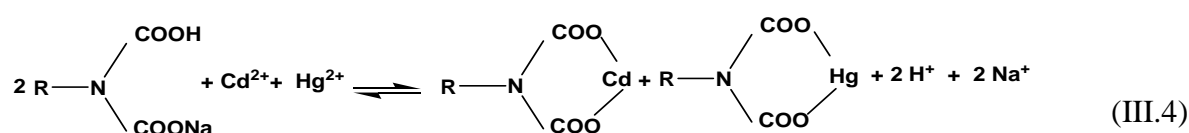


Figure III .13: Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du mélange [Hg (II) -Cd (II)] par la Chelex 100. Temps de contact = 20 min, concentration initiale du mélange = 1 mM, w = 0,1 g, T = T_{ambiantes}, vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL

De la figure III.13, on remarque que le rendement d'extraction augmente de 84,2 à 97,1 lorsque le pH initial augmente de 1,6 à 2,6 en phase aqueuse. À un pH > 2,6, le rendement d'extraction se stabilise. De cette courbe on note que le meilleur rendement d'extraction est obtenu à partir d'un pH = 2,6 dans nos conditions opératoires.

L'équation d'équilibre s'écrit comme suit :



D'après l'équation (III.4), on a libération de deux protons et deux molécules sont engagées dans la complexation du mélange de cation [Cd(II)-Hg(II)].

III-2-2-4 Effet de quantité de résine

L'effet de la quantité de résine (Chelex 100) dans la phase aqueuse est étudié en faisant varier la quantité de l'extractant de 0,05 à 0,2 g et en gardant la concentration du mélange [Hg(II)-Cd(II)], en phase aqueuse constante (1 mM). Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure III.14 suivante:

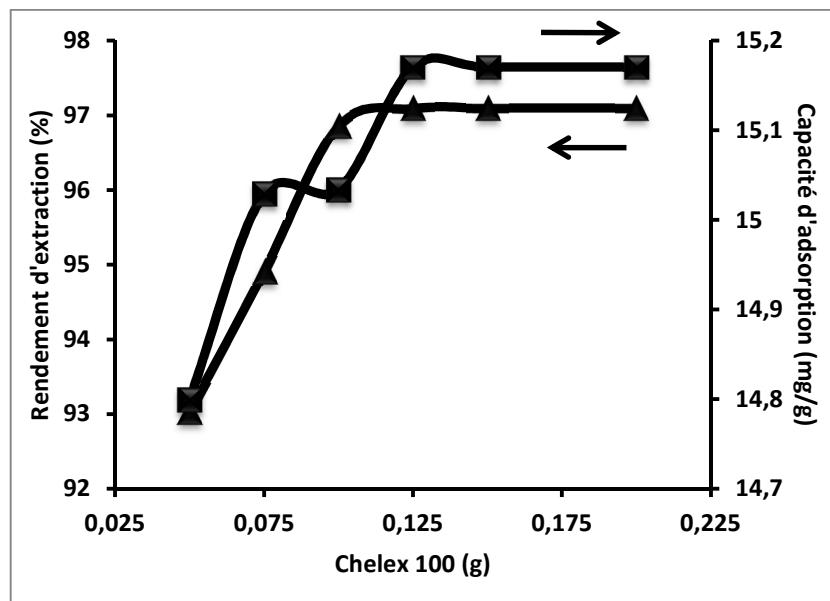


Figure III.14 : Effet de quantité de résine sur la capacité de sorption et le rendement d'extraction du [Hg(II)-Cd(II)] par la Chelex-100. Temps de contact = 20 min, concentration initiale du mélange = 1 mM, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5 \text{ mL}$ et $\text{pH}_i = 4,75$

La courbe de la figure III.14 précédente montre que le rendement d'extraction et la capacité d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'extractant dans la phase aqueuse. Les deux courbes peuvent être divisées en deux paliers :

- Durant le premier ($m_{\text{Chelex 100}} = 0,05$ à $0,10$ gr), La vitesse de sorption est très rapide, le rendement d'extraction passe de 93,03 à 96,86 % et la capacité de sorption passe de 14,08 à 15,03 mg/g. Ce comportement peut être expliqué par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la résine pour la rétention de $[\text{Cd}^{2+}\text{-Hg}^{2+}]$ libres dans la solution, et la présence d'une phase aqueuse plus riche en cadmium (II) et en mercure (II).
- Durant le deuxième palier ($m_{\text{Chelex 100}} = 0,10$ à $0,20$ gr), la vitesse d'extraction s'annule est l'équilibre est atteint (le rendement d'extraction est de 97,1% et la capacité de sorption est de 15,17 mg/g). Ce comportement peut être expliqué par la saturation de notre résine, et l'égalité entre le nombre de moles de cadmium et de mercure qui passent de la phase aqueuse vers la phase solide (extraction) avec ceux qui font le chemin inverse (dissolution).

III-2-2-5 Effet de la force ionique

L'influence de la force ionique sur les rendements d'extraction du mélange [Cd(II)-Hg(II)] par la résine Chelex 100, a été étudiée en ajoutant le chlorure de sodium à la phase aqueuse.

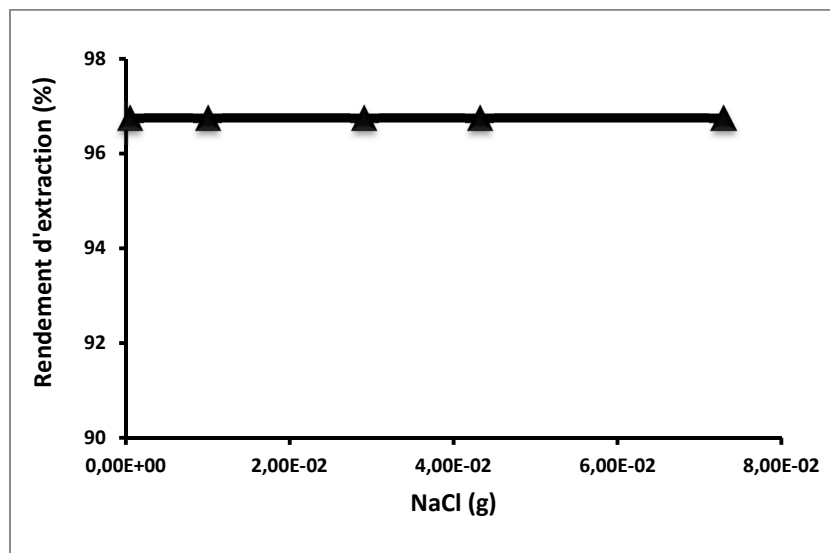


Figure III.15: Effet de concentration de NaCl sur le rendement d'extraction
*Temps de contact = 20 min, concentration initiale du mélange = 1 mM, w = 0,1 g, T = T_{ambiantes},
 vitesse d'agitation = 1000 tpm, V = 5 mL et pH_i = 4,75*

Les effets de ce sel ajouté à différentes quantités sur le rendement d'extraction du (Cd(II)- Hg(II)) ont été évalués. Les résultats ont montré que l'addition de NaCl a un effet négligeable sur le rendement d'extraction.

III-2-2-6 Conclusion

L'extraction liquide-solide du mélange (mercure (II)-cadmium (II)) en milieu aqueux, a été étudiée. Ce nouveau système d'extraction peut être employé pour la séparation et la préconcentration d'ions métalliques.

Les résultats de suivi de l'évolution de rendement d'extraction, dans différentes conditions, ont montré que la résine Chelex 100 peut être utilisée comme un bon extractant.

L'étude cinétique d'extraction du mélange d'une solution aqueuse en utilisant la résine a montré que l'équilibre d'extraction a été atteint après 20 minutes à la concentration initiale du (mercure (II)-cadmium (II)) 1 mM et 0,1 g de Chelex 100.

Le meilleur rendement d'extraction du mélange a été obtenu pour une concentration en métal entre 0,5 et 1 mM. L'efficacité d'extraction atteint le maximum dans un domaine supérieur à pH_i > 2,6. L'étude de l'effet de la force ionique a montré que l'ajout de chlorure de sodium a un effet négligeable sur le rendement d'extraction.

Le rendement d'extraction du mélange (Hg(II)-Cd(II)) par la Chelex 100 à l'équilibre est de 97,1 % correspondant à une capacité d'adsorption 15,29 mg/g de résine.

III-2-3 Étude comparative d'extractions liquide-solide des métaux lourds

III-2-3-1 Validation des modèles cinétiques

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des différents modèles discutés dans le chapitre I. Les cinétiques d'extractions du mercure, cadmium et leur mélange ont été étudiées par la résine Chelex 100 pour une concentration de 1 mM.

a) Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre (q_t) et le temps d'agitation (t) de l'extractant avec l'analyte. La forme linéaire du modèle pseudo premier ordre est exprimée par l'équation (III.5) où k_1 (1/min) est la constante de vitesse :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - k_1 \cdot t \quad (\text{III. 5})$$

Les trois courbes de $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, à des concentrations initiales en Hg(II), Cd(II) et leur mélange sont représentées dans la figure III.16.

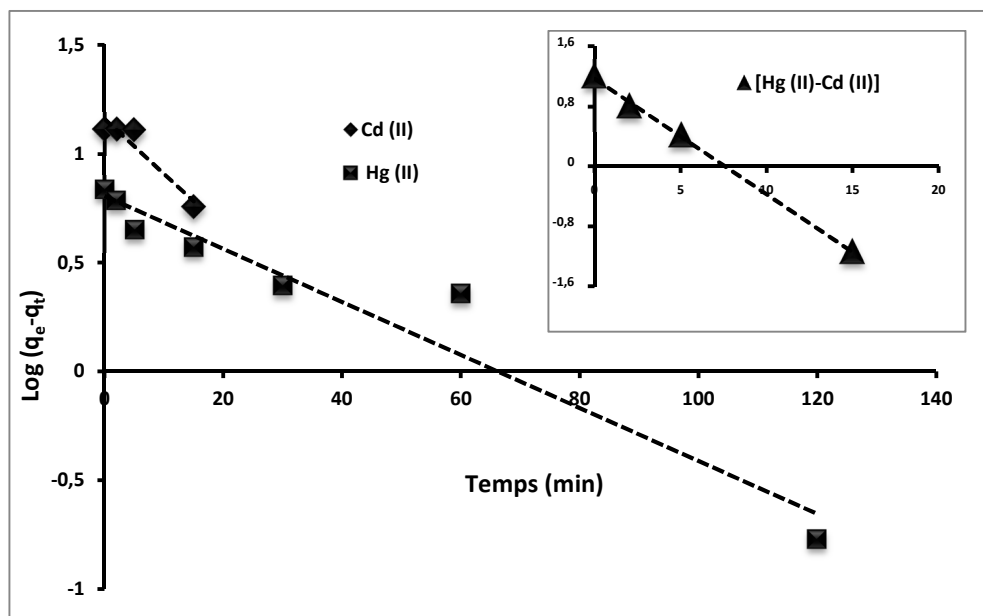


Figure III.16: Application du modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique de sorption des ions Hg(II), Cd(II) et leur mélange par la résine Chelex 100
 $w = 0,1 \text{ g}$, $[\text{Hg(II)}] = [\text{Cd(II)}] = [\text{Hg(II)-Cd(II)}] = 1 \text{ mM}$, $V = 5 \text{ mL}$, $T = T_{\text{ambiante}}$

D'après la figure III.16, il est clair que l'équation du pseudo-premier-ordre n'est pas applicable dans le cas de la rétention d'Hg (II), Cd(II) et leur mélange sur la résine Chelex 100 (voir tableau III.1).

b) Modèle de pseudo deuxième ordre

À partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre (Eq. III.6), la constante de vitesse k_2 peut être calculée graphiquement en traçant t/q_t en fonction de t .

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right) \quad (\text{III.6})$$

La figure III.17 montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre, et les valeurs de la constante k_2 pour le Cd(II), Hg(II) et (Cd(II)-Hg(II)) sont données dans le tableau III.1.

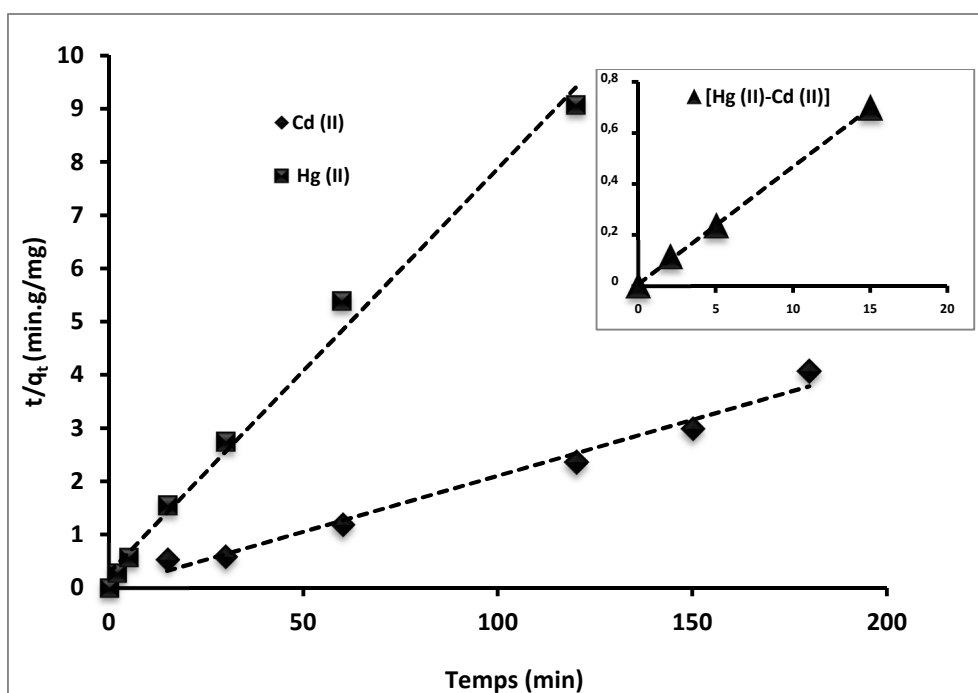


Figure III.17: Application du modèle de pseudo second ordre à la cinétique de sorption des ions Hg(II), Cd(II) et leur mélange par la résine Chelex 100
 $[Hg(II)] = [Cd(II)] = [Hg(II)-Cd(II)] = 1 \text{ mM}$, $w = 0,1 \text{ g}$, $V_{sol} = 5 \text{ mL}$, $T = T_{ambiante}$

Les coefficients de corrélation (R) sont supérieurs à 0,98 pour les trois opérations d'extractions. Les valeurs théoriques (calculées) de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) sont égales à $q_{e,calc} = 11,22$ mg/g avec le cadmium, $q_{e,calc} = 13,15$ mg/g avec le mercure et $q_{e,calc} = 21,73$ mg/g avec le mélange, ces valeurs sont très proches de celles trouvées expérimentalement (10,34 mg/g pour le Cd(II) ; 12,75 mg/g pour le Hg(II) et 15,29 mg/g pour le mélange). Les constantes de vitesse pour ce modèle sont assez élevées indiquant une rétention rapide des ions Cd(II), Hg(II) et (Cd(II)-Hg(II)) sur la résine Chelex 100 (voir tableau III.1).

c) Modèle de la diffusion intra-particulaire

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 III.7 [12]:

$$q_t = K_3\sqrt{t} + C \quad (\text{III.7})$$

Où K_3 (g/mg. min) est la constante de vitesse.

De la figure III.18 suivante, on constate que les trois 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 par la Chelex 100 [13]. En outre, on constate que chacune des trois courbes présente deux paliers. Le premier palier (1^{ère} étape) est attribué à une diffusion des ions Cd(II), Hg(II) et (Cd(II)-Hg(II)) au sein des macro-pores de polymère, alors que la 2^{ième} étape représente la diffusion des ions dans les micropores du polymère.

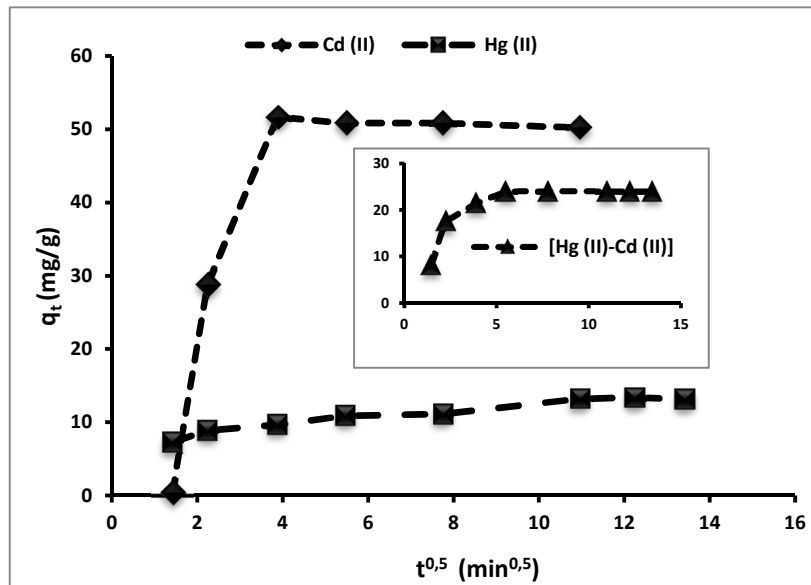


Figure III.18: La diffusion intra-particulaire des ions Hg(II), Cd(II) et leur mélange par la résine Chelex 100

$[Hg(II)] = [Cd(II)] = [Hg(II)-Cd(II)] = 1mM$, $W = 0,1 g$, $V = 5mL$, $T = T_{ambiante}$

d) Modèle d'Elovitch

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Ce modèle est représenté par l'équation suivante [14] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (III.8)$$

Où :

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g.min) $t_0 = 1/(\alpha + \beta)$

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

Les résultats de la régression présentés ci-dessous montrent que le modèle d'Elovitch peut être applicable dans le cas de la rétention du cadmium, le mercure et le mélange (Hg(II)-Cd(II)).

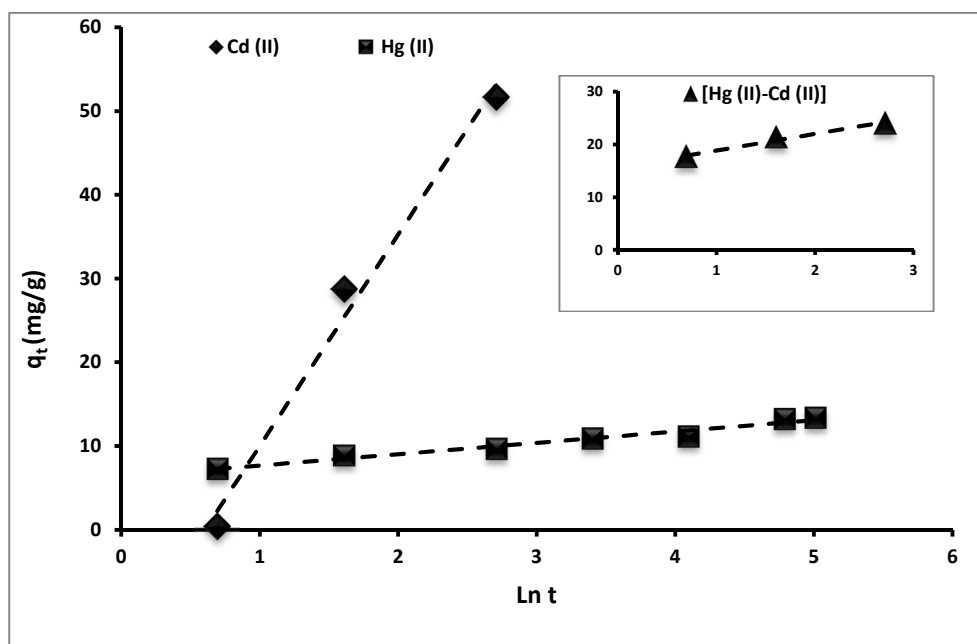


Figure III.19: Application du modèle d'Elovitch à la cinétique de sorption des ions Hg(II), Cd(II) et leur mélange par la résine Chelex 100
 $[Hg(II)]=[Cd(II)]=[Hg(II)-Cd(II)]=1mM$, $w = 0,1 g$, $V_{sol} = 5mL$, $T = T_{ambiante}$

Tableau III.1 : Paramètres cinétiques de sorption de Cd(II), Hg(II) et leur mélange sur Chelex 100 selon les deux modèles cinétiques

Modèles	Paramètres	[Cd(II)]= 1 mM	[Hg(II)]= 1 mM	[Cd(II)-Hg(II)]= 1 mM
pseudo-premier-ordre	k_1 (min^{-1})	0,057	0,027	0,354
	q_e^* (mg/g)	14,48	6,41	14,68
	q_e^{**} (mg/g)	10,34	12,75	15,29
	R^2	0,909	0,941	0,977
pseudo-second-ordre	k_2 (g/mg.min)	0,021	2,89	0,264
	q_e^* (mg/g)	11,22	13,15	21,73
	q_e^{**} (mg/g)	10,34	12,75	15,29
	R^2	0,981	0,991	0,990
Diffusion intra-particulaire	k_3 (mg/g.min ^{0.5})	19,87	0,814	5,972
	q_e^* (mg/g)	10,34	12,75	15,29
	R^2	0,987	0,963	0,972
Elovitch	α	13,66	$1,45 \cdot 10^2$	$4,57 \cdot 10^2$
	β	0,04	0,738	0,316
	R^2	0,986	0,946	0,984

q_e^* calculé, q_e^{**} expérimentale

e) **Étude de la diffusion des ions Cd(II), Hg(II) et leur mélange**

Le processus de diffusion des ions Cd(II), Hg(II) et (Cd(II)-Hg(II)) dans la résine peut se faire en trois étapes distinctes [15] :

- ✓ transfert du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface externe ou les macro-pores du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide,
- ✓ transfert de soluté de la surface externe ou des macro-pores du sorbant vers les micropores ou les régions intérieures du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers la particule,
- ✓ 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 (III.9) est utilisée :

$$-\ln (1 - F) = k t \quad (III.9)$$

F: est un nombre unidimensionnel, calculé par la relation (III.10):

$$F = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} \quad (III.10)$$

L'application de cette formule, pour une concentration initiale des ions Cd(II), Hg(II) et (Cd(II)-Hg(II)) dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure III.20 :

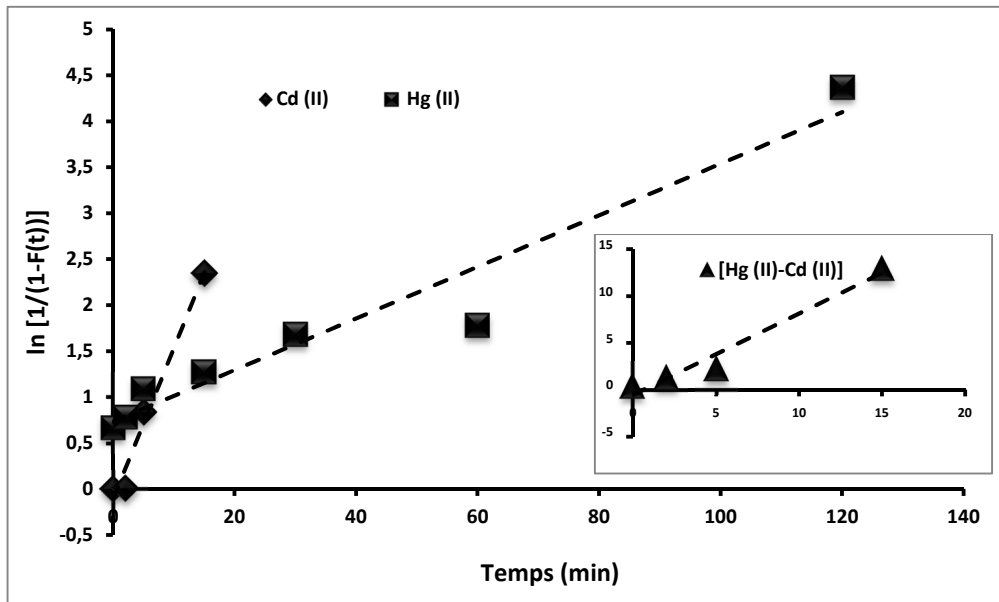


Figure III.20: Évolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps
w = 0,1 g, T = T_{ambiante}, vitesse d'agitation = 1000 tpm, V = 5 mL,
pH_i(Cd) = 3,9 ; pH_i(Hg) = 5,7 et pH_i(Hg-Cd) = 4,75

2^{ème} situation

➤ Si la diffusion des ions Cd(II), Hg(II) et (Cd(II)-Hg(II)) dans la résine fonctionnalisée (à travers les pores de la résine) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (III.11) est appliquée.

$$-\ln(1 - F^2) = k t \quad (III.11)$$

L'application de cette formule, pour en ions Cd(II), Hg(II) et (Cd(II)-Hg(II)) dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure III.21.

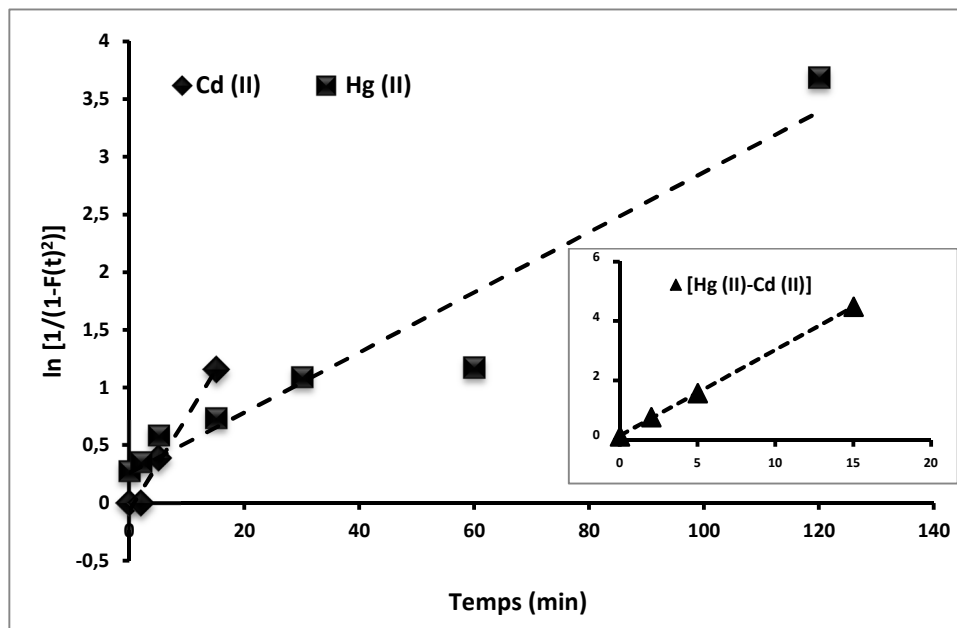


Figure III.21: Évolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps
 $w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5 \text{ mL}$,
 $pH_{i(\text{Cd})} = 3,9$; $pH_{i(\text{Hg})} = 5,7$ et $pH_{i(\text{Hg-Cd})} = 4,75$

Dans les deux relations (III.6) et (III.8), K est la constante de vitesse donnée par l'expression (III.12) suivante :

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (III.12)$$

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 (III.13) est utilisée.

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = k t \quad (\text{III.13})$$

L'application de cette formule, pour les ions Cd(II), Hg(II) et (Cd(II)-Hg(II)) dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure III.22.

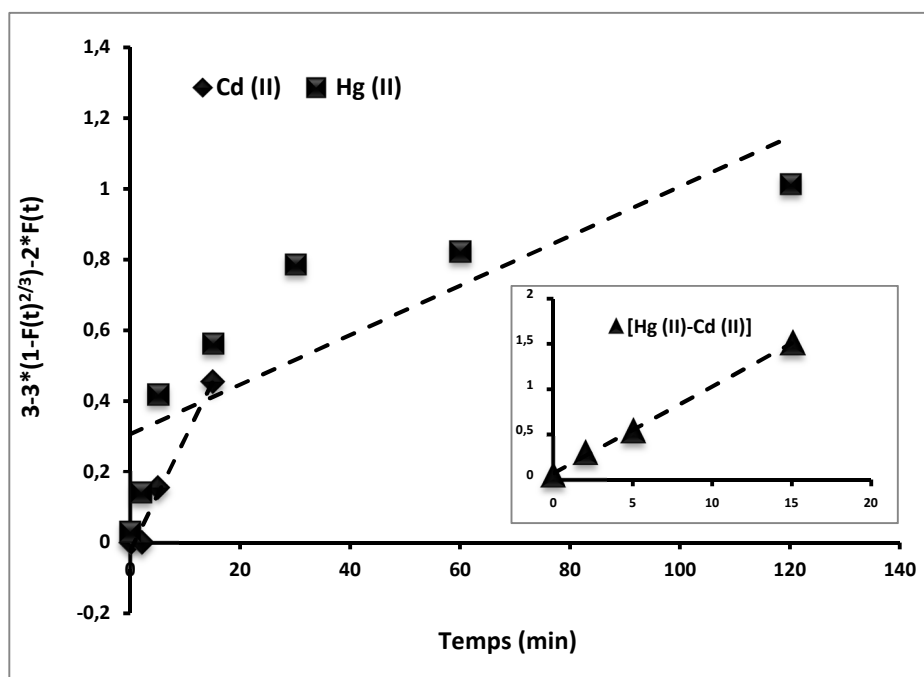


Figure III.22: Évolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps
w = 0,1 g, T = T_{ambiante}, vitesse d'agitation = 1000 tpm, V = 5 mL,
pH_i (Cd) = 3,9 ; pH_i (Hg) = 5,7 et pH_i (Hg-Cd) = 4,75

D'après les figures III.20 ; III.21 et III.22, il est clair que le modèle de diffusion dans le film est valide dans le cas de la rétention des métaux étudiés. Ceci indique que le transfert de masse à travers le film liquide constitue un facteur limitant.

Tableau III.2: Équations diffusionnelles et de réaction chimique (ESL du Cd(II), Hg(II) et leur mélange par la Chelex 100)

métal	$-\ln(1-F(t))=Kt$	$-\ln(1-F(t)^2)=Kt$	$3-3*(1-F(t))^{2/3}-2F=Kt$
[Cd(II)]=1mM	$K=0,175 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,081 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,032 \text{ mn}^{-1}$
	$R^2 = 0,848$	$R^2 = 0,842$	$R^2 = 0,842$
[Hg(II)]=1mM	$K=0,028 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,026 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,007 \text{ mn}^{-1}$
	$R^2 = 0,941$	$R^2 = 0,932$	$R^2 = 0,704$
[Cd(II)-Hg(II)]=1mM	$K=0,899 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,290 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,096 \text{ mn}^{-1}$
	$R^2 = 1$	$R^2 = 0,997$	$R^2 = 0,986$

III-2-3-2 Étude de l'isotherme d'adsorption

a) Étude de l'isotherme d'adsorption du Cd(II)

Dans cette étude, trois modèles d'adsorption sont testés : l'isotherme de Langmuir (Eq.I.3), l'isotherme de Freundlich (Eq.I.6) et l'isotherme de Temkin (Eq.I.7). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.3 et présentés ci-dessous (figure III.23, III.24, III.25).

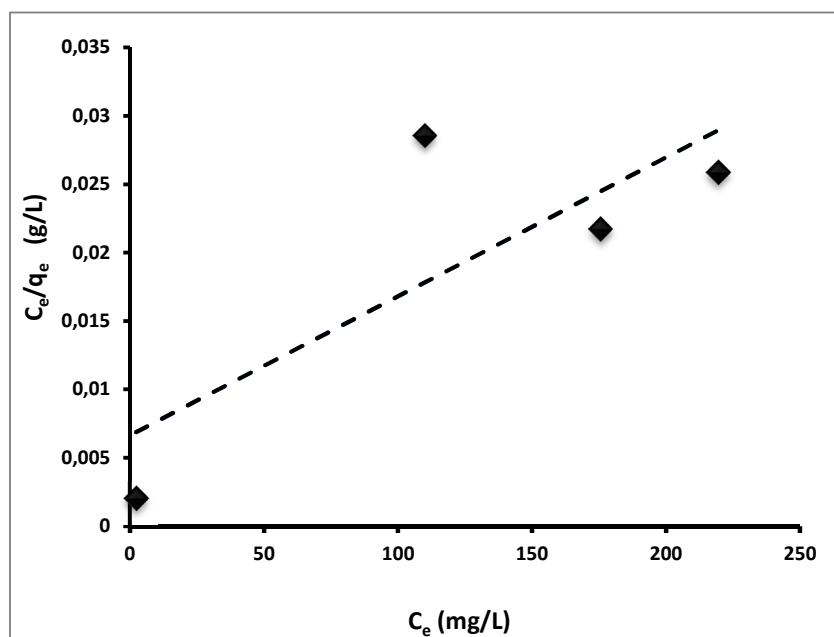


Figure III.23: Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cd(II) par la résine Chelex 100
 $w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_{i(\text{Cd})} = 3,9$

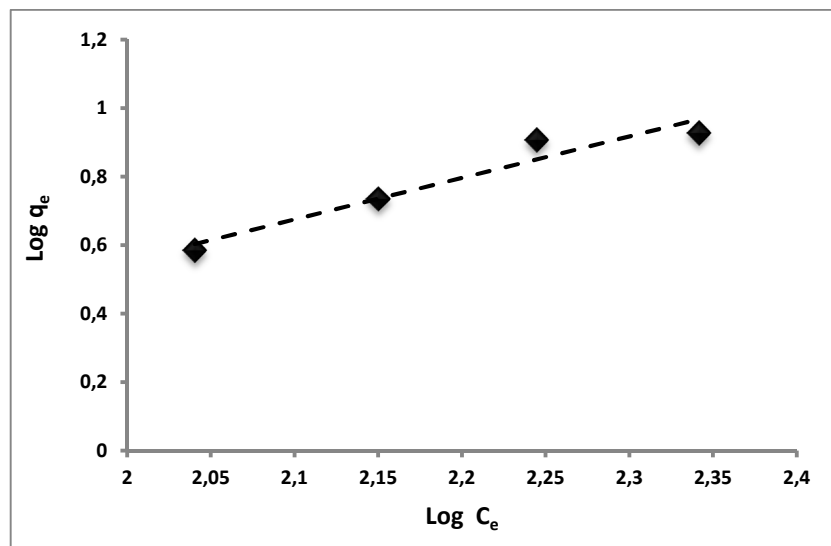


Figure III.24: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Cd(II) par la résine Chelex 100
 $w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_{i(\text{Cd})} = 3,9$

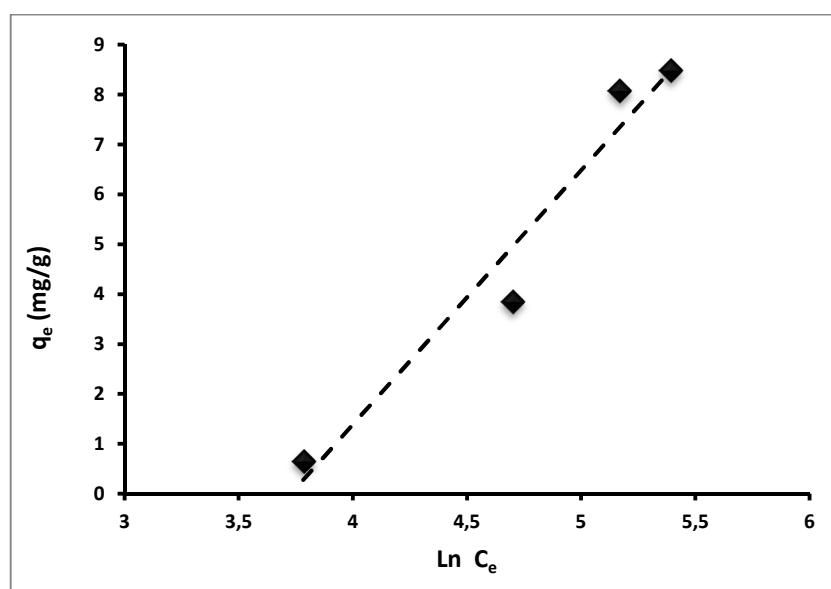


Figure III.25: Isotherme de Temkin pour l'extraction de Cd(II) par la résine Chelex 100
 $w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_{i(\text{Cd})} = 3,9$

Tableau III.3 : Paramètres des isothermes étudiées du cadmium (II) par la Chelex 100

métal	Langmuir	Freundlich	Temkin
[Cd(II)]=1mM	$q_m=8,30 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$1/n=0,826$	$B_T=5,099 \text{ (kJ}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
	$K_L= 0,037 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$K_F=0,013 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$K_T=0,024 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$
	$R^2 = 0,662$	$R^2 =0,931$	$R^2 = 0,945$

L'isotherme d'adsorption (Figure III.24) est correctement décrite par le modèle de Freundlich (coefficient de corrélation supérieur à 0,93 (Tableau III.3)). Ce résultat indique que l'adsorption du cadmium (II) se réalise avec formation des multicouches moléculaires. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites à différents énergies, avec interaction entre les molécules adsorbées. L'isotherme d'adsorption du Cd(II) étudié est également correctement décrite par le modèle de Temkin.

b) Étude de l'isotherme d'adsorption d'Hg(II)

L'étude de l'isotherme d'adsorption des ions mercure sur la résine Chelex 100, en milieu aqueux, est examinée par : l'isotherme de Langmuir (figure III.26), l'isotherme de Freundlich (figure III.27) et l'isotherme de Temkin (figure III.28).

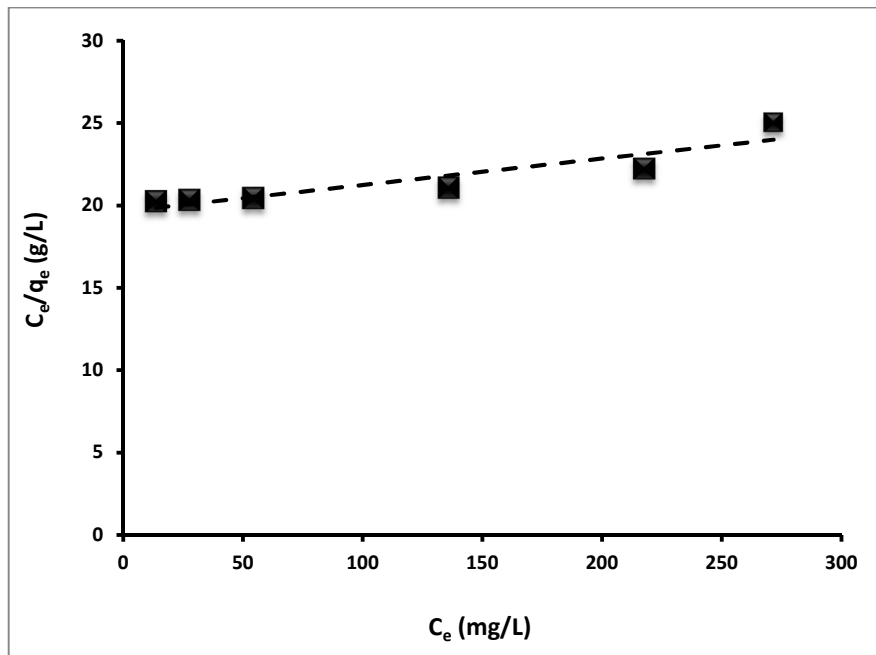


Figure III.26: Isotherme de Langmuir pour l'extraction d'Hg (II) par la résine Chelex 100
 $w = 0,1$ g, $T = T_{ambiantes}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5$ mL, $pH_i (Hg) = 5,7$

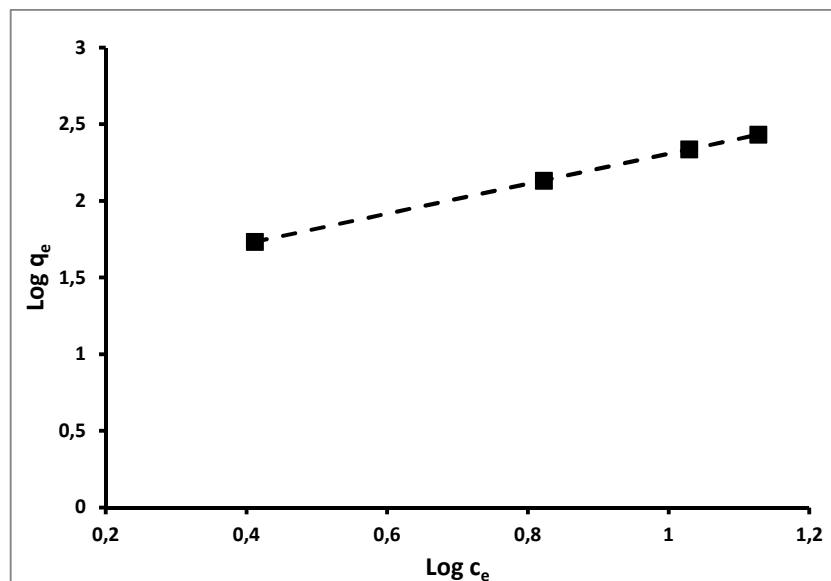


Figure III.27: Isotherme de Freundlich pour l'extraction d'Hg(II) par la résine Chelex 100
 $w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_i(\text{Hg}) = 5,7$

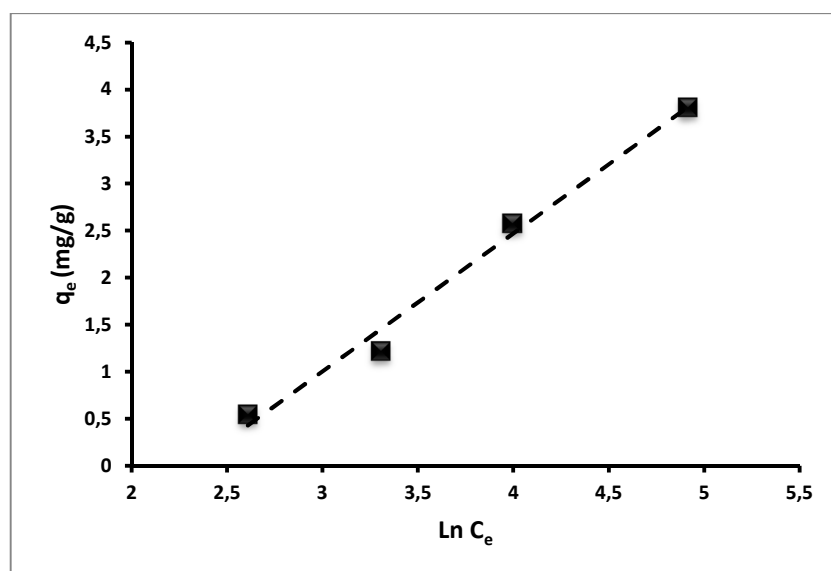


Figure III.28: Isotherme de Temkin pour l'extraction d'Hg(II) par la résine Chelex 100
 $w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_i(\text{Hg}) = 5,7$

Tableau III.4 : Paramètres des isothermes étudiées du mercure (II) par la Chelex 100

métal	Langmuir	Freundlich	Temkin
[Hg(II)]=1mM	$q_m=62,5 \text{ mg.g}^{-1}$	$1/n=1,013$	$B_T=1,469 \text{ (kJ}^2.\text{mol)}$
	$K_L= 8,14.10^{-4}(\text{L.mg}^{-1})$	$K_F=20,94(\text{L.mg}^{-1})$	$K_T=0,0985 \text{ (L.mg}^{-1})$
	$R^2 = 0,884$	$R^2 = 1$	$R^2 = 0,964$

En comparant les courbes de linéarisation des modèles Freundlich et Langmuir, nous remarquons que la représentation graphique $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$ (figure III.27), donne la modélisation la plus fidèle aux points expérimentaux.

La représentation $C_e/q_e = f(C_e)$ a pour effet de donner une importance élevée aux points à faibles concentrations, domaine le plus entaché d'erreurs expérimentales.

Ce comportement est confirmé par la comparaison des coefficients de régression linéaire $R^2 = 1$ contre 0,884 pour Langmuir (figures. III.26 et 27).

Il convient cependant de noter qu'une représentation par l'isotherme de Temkin est cruciale pour une bonne conception et modélisation du procédé d'adsorption (figure III.28).

c) Étude de l'isotherme d'adsorption du mélange [Hg(II)-Cd(II)]

La modélisation de l'adsorption des ions du mélange [Hg(II)-Cd(II)] par la Chelex 100 est représentée par les figures III.29 ; III.30 ; III.31.

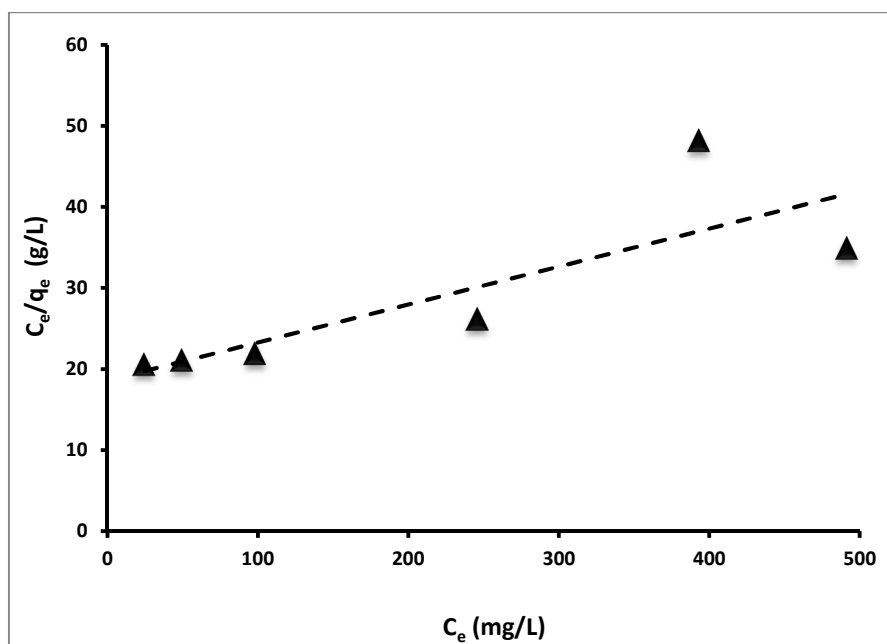


Figure III.29: Isotherme de Langmuir pour l'extraction de [Hg(II)-Cd(II)] par la résine Chelex 100

$w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiantes}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5 \text{ mL}$, pH_i [Hg(II)-Cd(II)] = 4,75

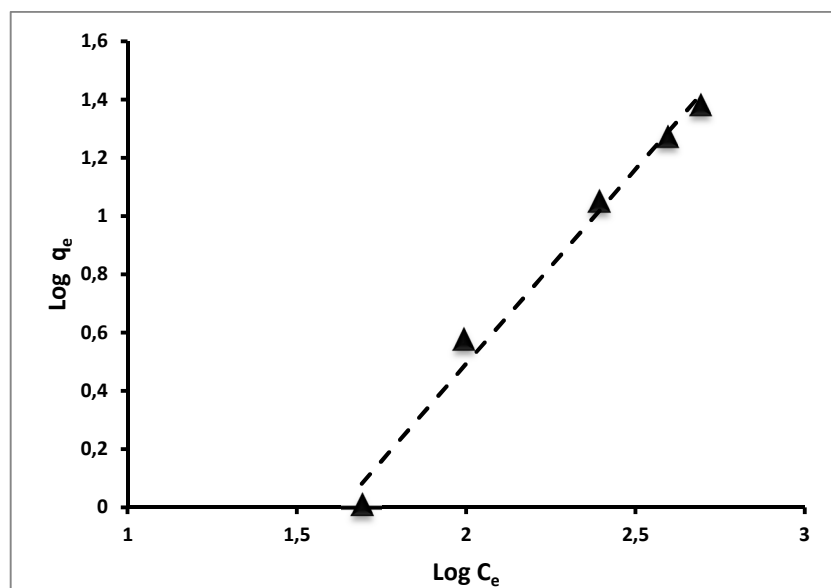


Figure III.30: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de [Hg(II)-Cd(II)] par la résine Chelex 100
 $w=0,1$ g, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation= 1000 tpm, $V = 5$ mL, $pH_{i\text{ [Hg(II)-Cd(II)]}} = 4,75$

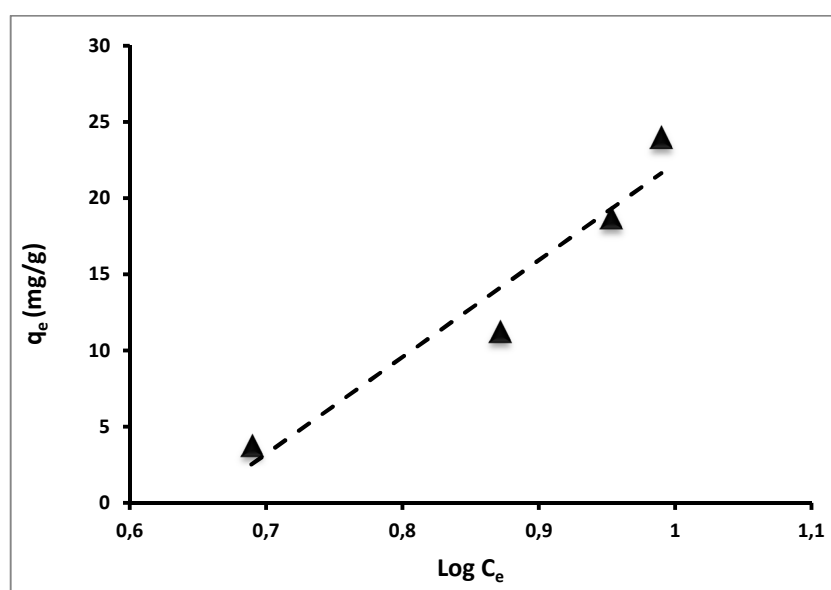


Figure III.31: Isotherme de Temkin pour l'extraction de [Hg(II)-Cd(II)] par la résine Chelex 100
 $w = 0,1$ g, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation= 1000 tpm, $V = 5$ mL, $pH_{i\text{ [Hg(II)-Cd(II)]}} = 4,75$

Tableau III.5 : Paramètres des isothermes étudiées du mélange [mercure (II)- cadmium (II)] par la Chelex 100

métal	Langmuir	Freundlich	Temkin
[Hg(II)-Cd(II)] =1mM	$q_m=21,73 \text{ mg.g}^{-1}$	$1/n=0,80$	$B_T = 63,55 \text{ (kJ}^2.\text{mol)}$
	$K_L= 2,47.10^{-3} \text{ (L.mg}^{-1})$	$K_F=0,011 \text{ (L.mg}^{-1})$	$K_T=0,65 \text{ (L.mg}^{-1})$
	$R^2 = 0,684$	$R^2 =0,986$	$R^2 = 0,932$

D'après les résultats présentés sur le tableau III.5 concernant les facteurs de corrélation, il est constaté que :

- l'adsorption des ions du mélange (cadmium (II), mercure (II)) par la Chelex 100 est représentée par trois modèles : l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Temkin. D'après les figures III.29 et III.30, il apparaît clairement que la rétention est représentée par le modèle de Freundlich. Ces résultats indiquent la formation d'une multicouche homogène des ions de Cd(II), Hg(II) sur la surface de Chelex 100. Le facteur de corrélation est $>0,93$.

- Le modèle de Temkin peut aussi bien représenter les résultats expérimentaux. On peut donc présumer que l'adsorption du mélange [Cd(II), d'Hg(II)] est caractérisée par une distribution uniforme entre l'énergie de liaison et de la chaleur d'adsorption des molécules [12].

III-2-3-3 Comparaison du pouvoir extractant de la Chelex 100 à ceux d'autres agents extractants

Outre les valeurs des capacités d'adsorption maximales, q_m de nos propres résultats, le tableau III.6 résume celles de quelques métaux issus de la littérature et qui ont été utilisées pour leur extraction par la Chelex 100 en milieux aqueux [16-19].

Parmi tous les résultats considérés, la Chelex 100 s'avère dotée du pouvoir d'extraction du chrome (III) le plus élevé. L'élimination du Cr(III) à partir de solution aqueuse en mode batch par la résine Chelex 100 a été décrite par *F. Gode* et *E. Pehlivan* en 2006 [16]. L'effet de la dose d'adsorbant, la concentration initiale de métal, le temps de contact, le pH et la température sur l'élimination de Cr(III) ont été étudiées. Le volume de la solution de Cr(III) (1mmol/L) traité à chaque fois est de 30 mL. Ce volume est mis en contact avec 0,050 g de Chelex 100 sous une agitation magnétique de 200 tpm.

En 2007, les mêmes auteurs [17] ont examiné l'adsorption sur colonne du Cr(III) par la Chelex-100 à température ambiante. Un volume de 25 mL de la solution de Cr(III) à une

concentration de 1mmol/L est mis en contact avec 0,010 g de Chelex 100 sous un débit volumique de 5mL/min.

La résine Chelex 100 est utilisée aussi dans la technique d'échantillonnage (DGT). Cette technique est basée sur l'adsorption des solutés telle que le mercure contenu en solution sur deux couches d'hydrogel : la première couche de diffusion est formée par un gel polyacrylamide et est soutenu par une seconde mince couche de film de gel contenant la résine Chelex-100 (tableau III.6).

Nous signalons enfin que, la littérature ne mentionnant rien sur l'extraction des mélanges d'ions par la Chelex 100, il nous est très difficile d'établir une quelconque comparaison entre nos résultats et ceux de la littérature.

Tableau III.6: Comparaison de la capacité de sorption des ions par la résine Chelex 100

métal	q_{\max} (mg/g)	pH	Source
Cr(III)	79,60	4,5	[16]
Cr(III)	10,71	4-6	[17]
As(V)	45	2,5	[18]
As(III)	70	2,0	[18]
Hg(II)	18	8,0	[19]
Hg(II)	12,75	5,66	ce travail
Cd(II)	10,34	3,9	ce travail
[(Hg(II)-Cd(II))]	22,83	4,75	ce travail

III-2-4 Extraction liquide-solide du samarium (III) par la Chelex 100

III-2-4-1 Étude cinétique de l'extraction du Sm(III)

L'extraction du samarium (III), à partir d'une solution de nitrate de samarium (III) hexahydraté 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 erlens 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 le relargage au cours de l'extraction. Plusieurs mélanges résine – solution de Sm(III) sont soumis à des agitations de 1000 tpm pendant des temps allant de 2 jusqu'à 120 minutes et pour deux concentrations initiales du Sm(III), 0,2 et 1 mM respectivement, à température ambiante (figure III.32). 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 (figure III.32).

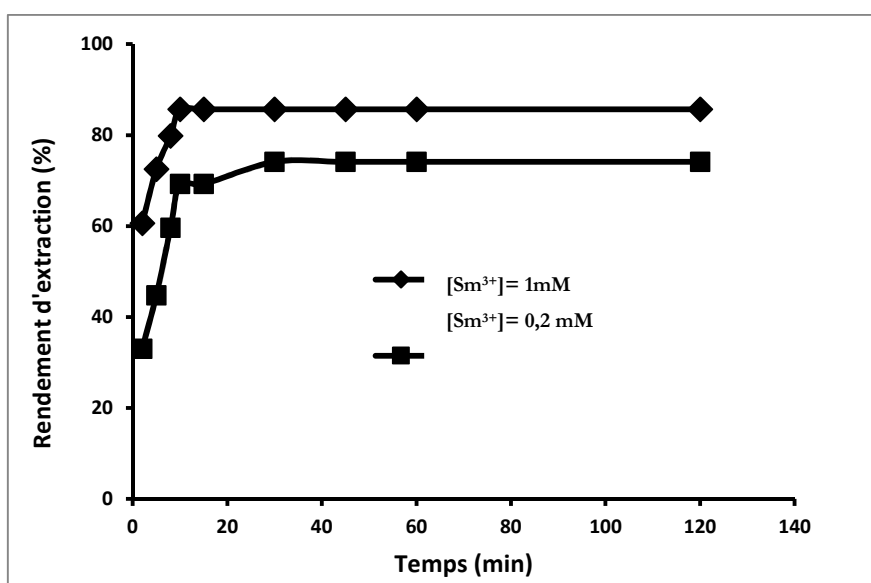


Figure III.32: Cinétique d'extraction du samarium (III) par la Chelex-100
Concentration initiale du Sm(III) = 0,2 et 1 mM, $w = 0,1$ g, $T = T_{\text{ambiante}}$,
vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5$ mL et $pH_i = 5,05$

La figure III.32 montre que le processus de sorption de Sm(III) peut être séparé en trois étapes [20]. La première étape ($0 < t < 10$ 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 Chelex 100, 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 ($10 < t < 20$ 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. 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 Sm(III) sur la Chelex 100 est très rapide et que les rendements de sorption de 74,11 et 85,67% sont atteints après $t = 30$ et 15 min (temps d'équilibre) correspondant à des concentrations initiales de samarium de 0,2 et 1 mM respectivement.

La capacité d'adsorption maximale de l'extraction du samarium à une concentration initiale de 1 mM par la Chelex 100 (19,03 mg/g) est supérieure à celle trouvée par *Dandan Li* et *coll.* lors l'extraction de ce dernier (17,7 mg/g) par la bentonite modifiée avec la N-(2-hydroxyéthyl) éthylènediamine [21].

a) Validation des modèles cinétiques de sorption des ions Sm(III) par la Chelex 100

Les deux courbes de $\text{Log}(q_e - q_t)$ et t/q_t en fonction du temps d'agitation, à deux concentrations initiales en samarium (III), sont représentées dans les figures III.33 et III.34.

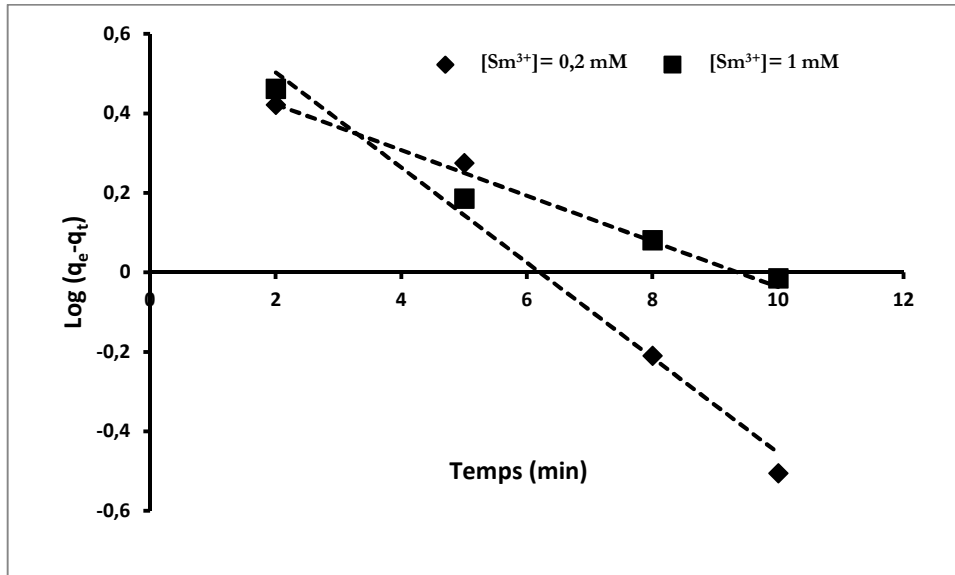


Figure III.33: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Sm(III) par la Chelex 100
 $V = 5 \text{ mL}$, $w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiante}}$ et $\text{pH}_i = 5,05$

De ces figures, et en assimilant les courbes à des droites, on tire les constantes k (constante de la vitesse du processus d'extraction), q_e (capacité de rétention théorique) et R (coefficient de corrélation) données dans le tableau III.7.

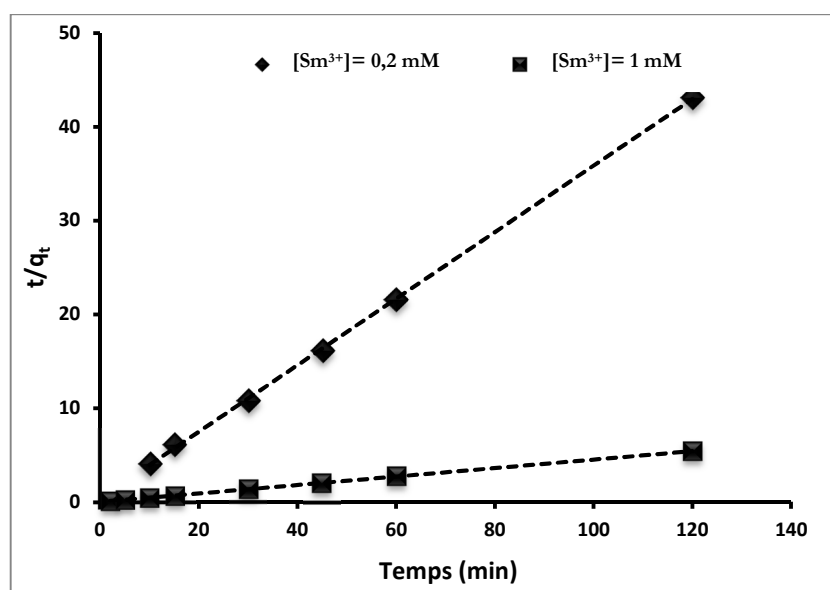


Figure III.34: Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de samarium par Chelex 100
 $V = 5 \text{ mL}$, $w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH}_i = 5,05$

Tableau III.7: Paramètres cinétiques de sorption de Sm(III) sur Chelex 100 selon les deux modèles cinétiques

Modèles	Paramètres	[Sm(III)]= 0,2 mM	[Sm(III)]= 1 mM
pseudo-premier-ordre	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	- 0,274	-0,131
	$q_e^* \text{ (mg/g)}$	5,52	3,44
	$q_e^{**} \text{ (mg/g)}$	3,29	19,03
	R^2	0,946	0,945
pseudo-second-ordre	$k_2 \text{ (g/mg. min)}$	0,308	0,184
	$q_e^* \text{ (mg/g)}$	2,82	22,22
	$q_e^{**} \text{ (mg/g)}$	3,29	19,03
	R^2	0,999	1

Le tableau III.7 montre que le coefficient de corrélation du pseudo-second-ordre ($> 0,999$) est meilleur par rapport à celui du pseudo-premier-ordre, pour la sorption du Sm(III) sur la résine Chelex 100 à deux concentrations différentes. On peut conclure que le pseudo-second-ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption des ions Sm(III) sur la résine. Ces données cinétiques nous mènent à dire que la réaction chimique est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption. Ce constat est une preuve supplémentaire sur la présence d'un échange cationique entre les ions Sm(III) et les protons acides du Chelex 100. Ce résultat est similaire à celui obtenu par *H. Aghayan et coll.* lors l'élimination du samarium (III) utilisant l'acide 11-molybdo-vanadophosphorique supporté par Zr modifié mésoporeux silica SBA-15 [22].

Le tableau III.7 montre aussi que la constante de vitesse k_2 , diminue de 0,308 à 0,184 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, lorsque la concentration en Sm(III) augmente de 0,2 mM à 1,0 mM ; cette diminution est due probablement à la présence de limitations diffusionnelles.

b) Étude diffusionnelle

Le transport du cation Sm(III) de la phase aqueuse vers la phase solide est une suite d'étapes diffusionnelles et de réaction chimique, l'extraction du cation est donnée par la plus lente de ces étapes. En se basant sur les résultats de l'étude cinétique précédente (section III-2-3-1 (e)) trois équations ont été utilisées (III.6), (III.8) et (III.10).

Les figures III.35, III.36 et III.37 nous permettent de déduire les résultats inscrits dans le tableau suivant :

Tableau III.8: Équations diffusionnelles et de réaction chimique (ELS du Sm(III) par Chelex 100)

[Sm(III)]	$-\ln(1-F(t)) = Kt$	$-\ln(1-F(t)^2) = Kt$	$3 - 3*(1 - F(t))^{2/3} - 2F = Kt$
0,2 mM	$K = 0,276 \text{ mn}^{-1}$	$K = 0,203 \text{ mn}^{-1}$	$K = 0,069 \text{ mn}^{-1}$
	$R^2 = 0,946$	$R^2 = 0,903$	$R^2 = 0,908$
1 mM	$K = 0,132 \text{ mn}^{-1}$	$K = 0,127 \text{ mn}^{-1}$	$K = 0,163 \text{ mn}^{-1}$
	$R^2 = 0,945$	$R^2 = 0,948$	$R^2 = 0,889$

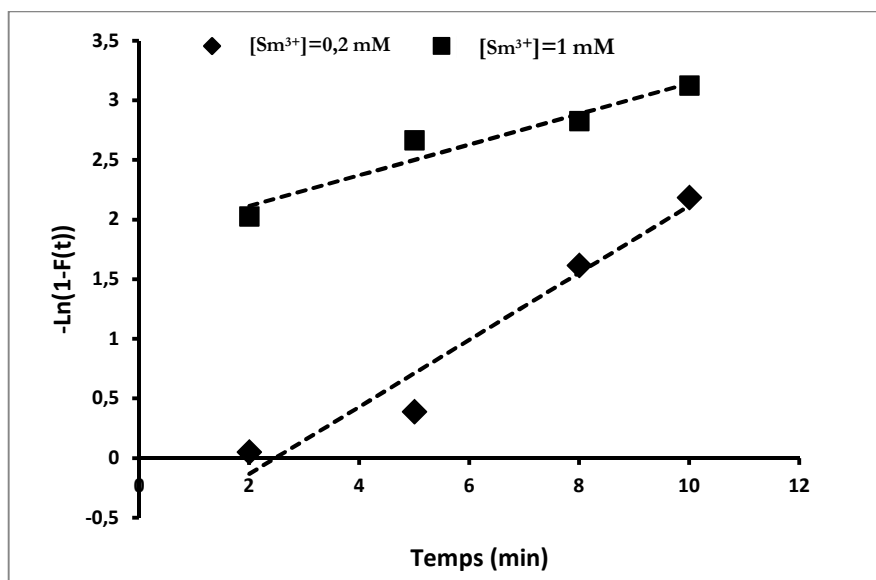


Figure III.35: Évolution de $\{-\ln(1-F)\}$ en fonction du temps
 $w = 0,1 \text{ g}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH}_i = 5,05$; $V = 5 \text{ mL}$

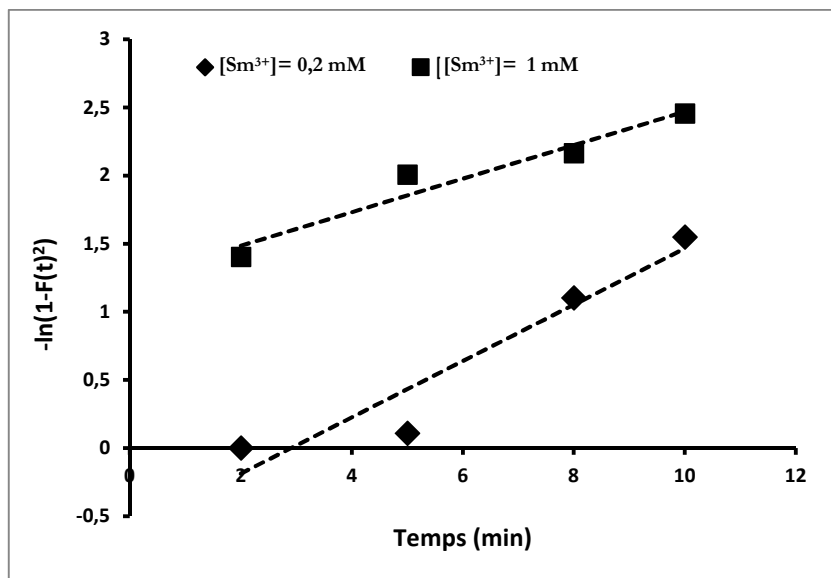


Figure III.36: Évolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps $w = 0,1 \text{ g}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$, $pH_i = 5,05$; $V = 5 \text{ mL}$

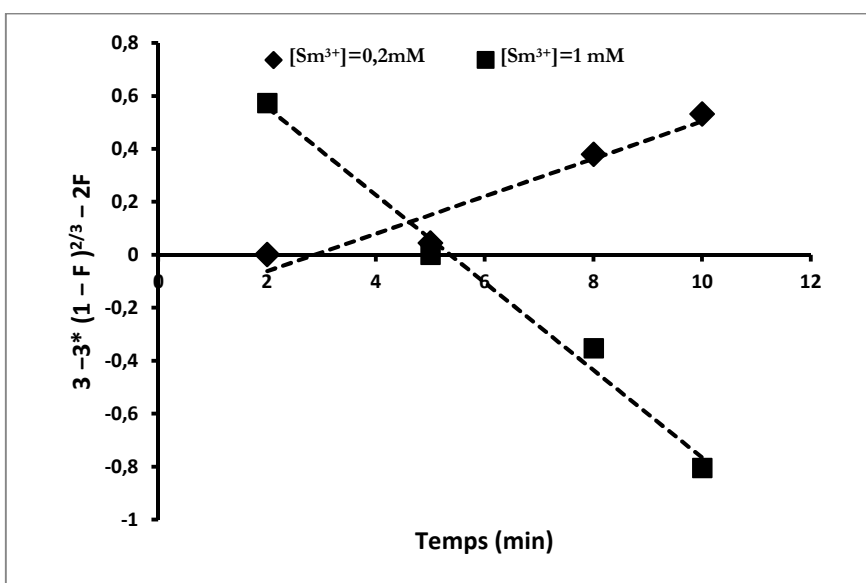


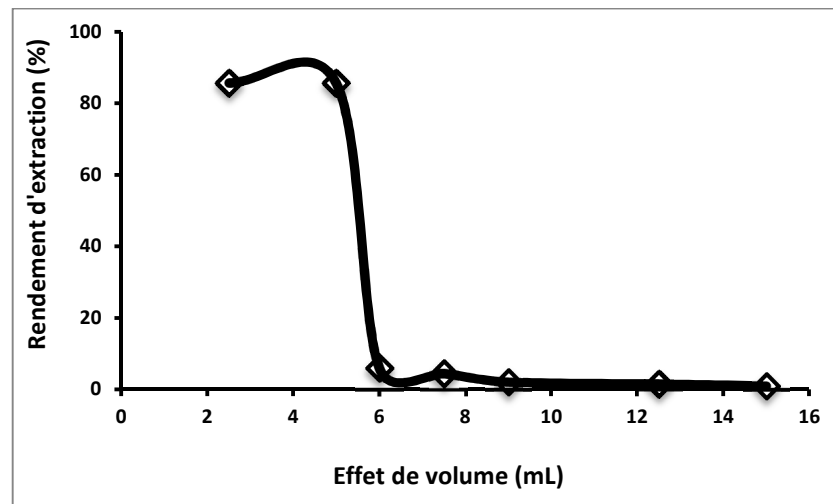
Figure III.37: Évolution de $\{3-3*(1-F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps $w = 0,1 \text{ g}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$, $pH_i = 5,05$; $V = 5 \text{ mL}$

Du tableau III.8, on constate que l'étape déterminante du processus d'extraction est celle de la diffusion à travers le film et de la diffusion dans les pores de la résine Chelex 100 des cations Sm(III) à des concentrations initiales de 0,2 et 1 mM respectivement.

Un temps de 10 min a été retenu afin d'améliorer l'extraction du samarium (III) à une concentration initiale de 1 mM par d'autres facteurs.

III-2-4-2 Effet du volume

L'effet du volume de la phase aqueuse a été étudié en variant le volume de la solution de Sm(III) (1 mM) et en gardant les autres paramètres constants sauf le temps qui est de 10 min afin d'améliorer l'extraction du samarium (III) à une concentration de 1 mmol/L par d'autres facteurs. Les résultats de rendements sont présentés dans la figure III.38.



*Figure III. 38: Effet du volume de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction
Concentration initiale du Sm(III) = 1mM, temps de contact = 10 min, w = 0,1 g, T = T_{ambiante},
vitesse d'agitation = 1000 tpm et pH_i = 5,05*

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

III-2-4-3 Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de samarium (III) a été étudié à six vitesses différentes : 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 tpm et aussi sans agitation. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.39.

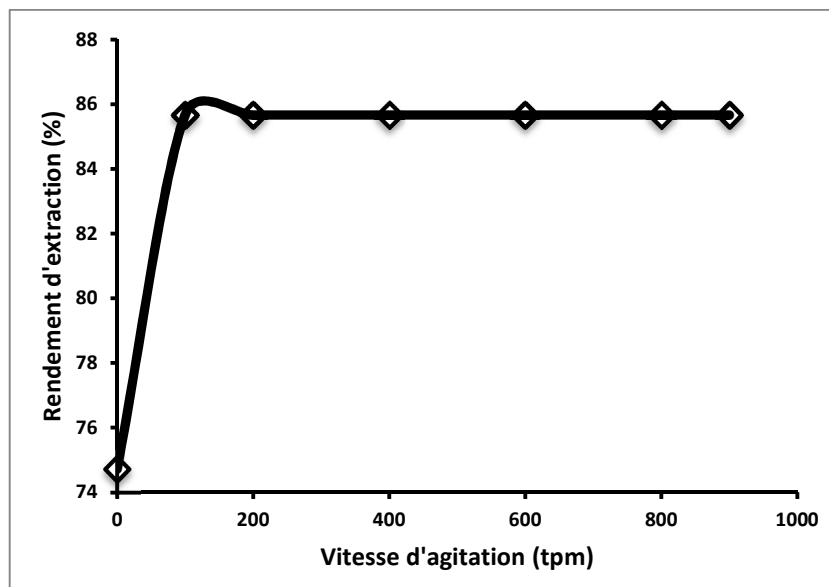


Figure III.39: Effet de vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction
Concentration initiale du Sm(III) = 1mM, temps de contact = 10 min, w = 0,1 g,
T = T_{ambiante}, V = 5 mL et pH_i = 5,05

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 et un possible frittage avec les grandes vitesses.

III-2-4-4 Effet de la concentration initiale du Sm(III)

L'effet de la concentration initiale en Sm(III) a été étudié en variant les concentrations initiales de Sm(III) entre 0,2 et 5 mM 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. On observe qu'une concentration initiale en samarium (III) entre 0,6 et 1 mM, donne une meilleure extraction pour une quantité de 0,1 g de Chelex 100 puis elle diminue (figure III.40).

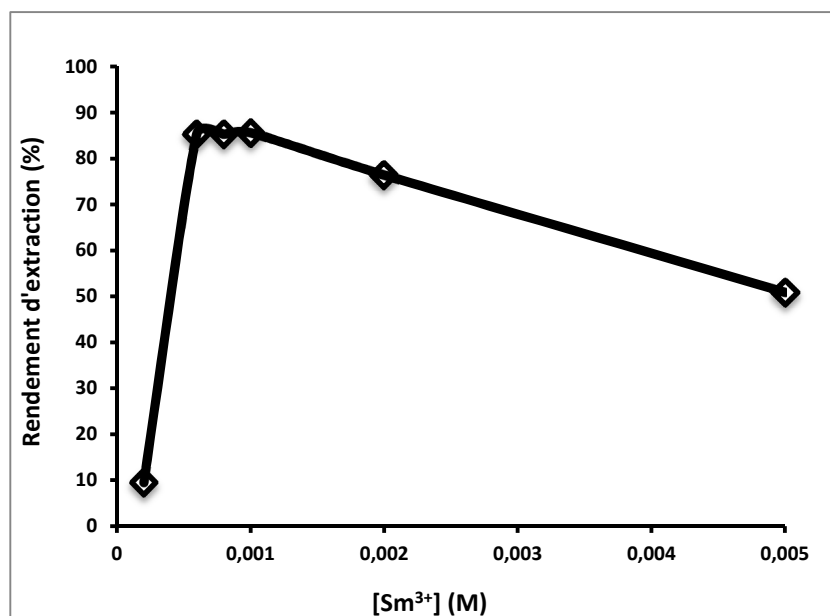


Figure III.40: Effet de la concentration initiale de Sm(III) sur le rendement d'extraction par la Chelex-100

Temps de contact = 10 min, w = 0,1 g, T = T_{ambiante}, V = 5 mL, vitesse d'agitation = 200 tpm et pH_i = 5,05

L'application des équations linéarisées de Langmuir et de Freundlich 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 est donnée dans la figure III.41 :

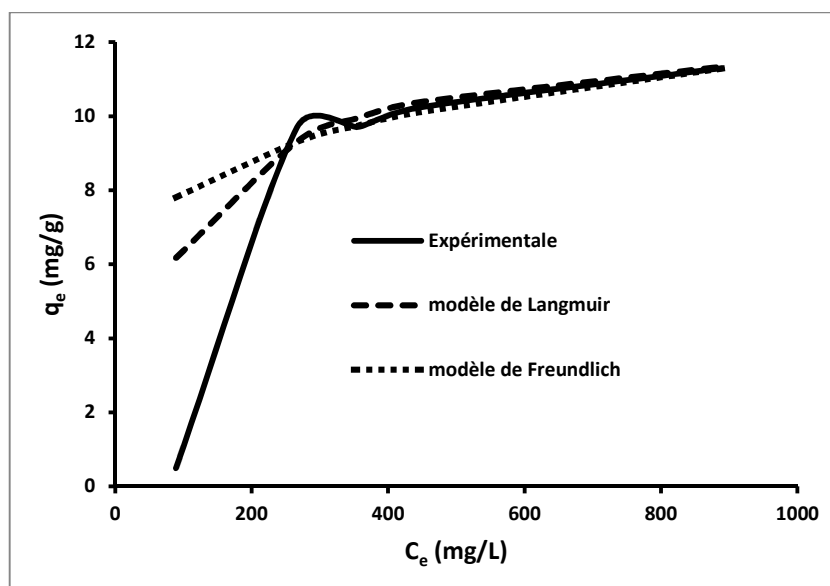


Figure III.41: Isothermes d'adsorption du samarium (III) sur Chelex 100 avec les données expérimentales, Langmuir et Freundlich

La courbe III.41 montre que le modèle de Langmuir cadre mieux avec les données expérimentales que ne le fait le modèle de Freundlich à partir d'une concentration de 300 mg/L. Il a été suggéré que l'adsorption dans cette partie est principalement due à la complexation de l'ion métallique avec les groupes d'acide iminodiacétique, jusqu'à un certain degré, à l'adsorption physique [23]. À la dernière partie des isothermes, des phénomènes physiques jouent un rôle plus fondamental. Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont résumés dans le tableau III.9.

Tableau III.9: Paramètres calculés des isothermes de Langmuir et de Freundlich

Modèles	Paramètres	valeurs
constantes de Langmuir	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	12,5
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,011
	R^2	0,998
constantes de Freundlich	1/n	0,16
	K_f (L.mg ⁻¹)	3,81
	R^2	0,987

III-2-4-5 Effet du pH initial

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 1,3 et 5,04 et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure III.42.

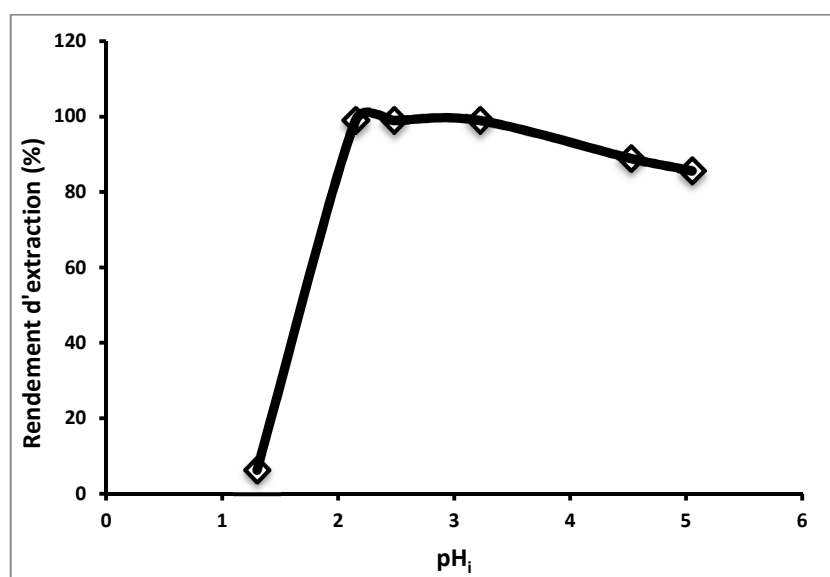


Figure III.42: Effet du pH initial sur le rendement d'extraction
*Temps de contact = 10 min, w = 0,1 g, T = T_{ambiante}, V = 5 mL, vitesse d'agitation = 200 tpm
 et la concentration initiale du Sm(III) = 1 mM*

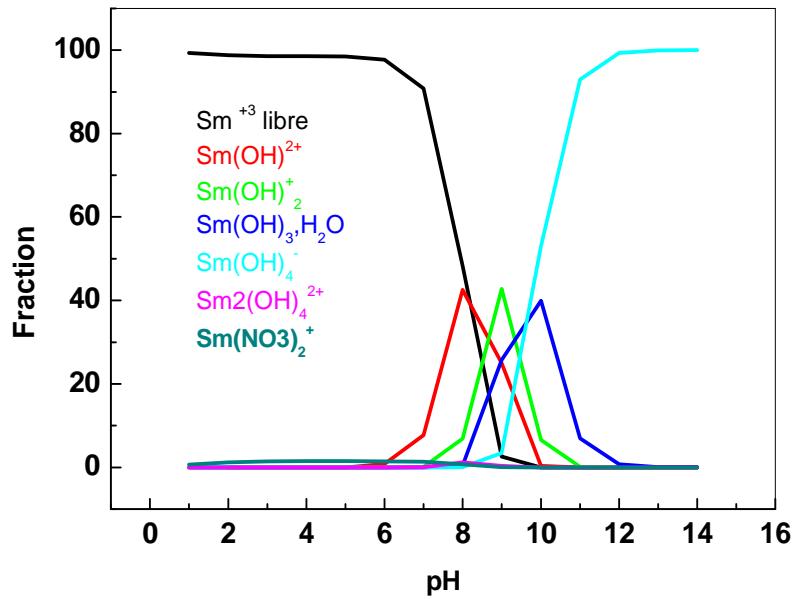
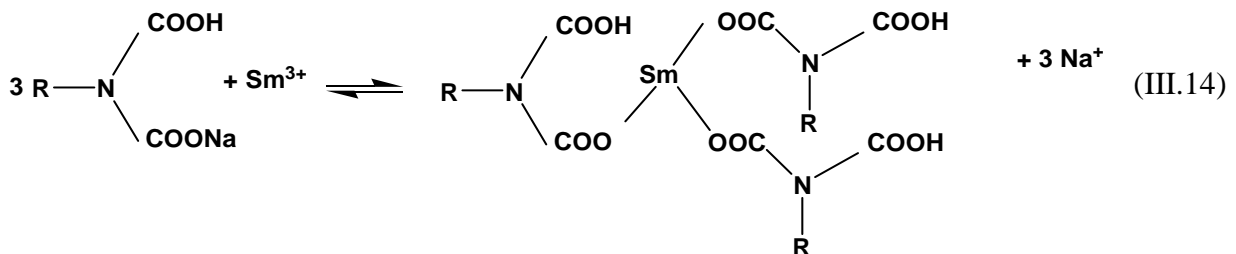


Figure III.43: Diagramme de prédominance des espèces de Sm(III) en phase aqueuse en fonction du pH; donné par CHEAQS

On peut conclure que le pH initial de la phase aqueuse est un facteur très important pour l'extraction du samarium (III). Un milieu très acide défavorise l'extraction du samarium ; et que la valeur optimale du pH est entre [2,15 - 3,22]. On s'est limité à un pH initial de 5,3 ; car au-delà de ce pH, d'autres espèces commencent à apparaître (voir figure III.43).

L'expression de l'équilibre d'extraction du Sm(III) par la résine Chelex 100 à température ambiante, s'écrit :



On constate que l'équilibre d'extraction révèle que 3 ions de [Na⁺] sont extraits avec le Sm(III) par la Chelex 100.

III-2-4-6 Effet de la force ionique

Afin de vérifier l'effet de la force ionique sur le rendement d'extraction, des expériences d'extraction ont été effectuées en mélangeant la résine Chelex 100 (0,1 g) et Sm (III) (1 mM) en présence de différentes concentrations d'électrolytes ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et KSCN) à $\text{pH}_i = 5,05$.

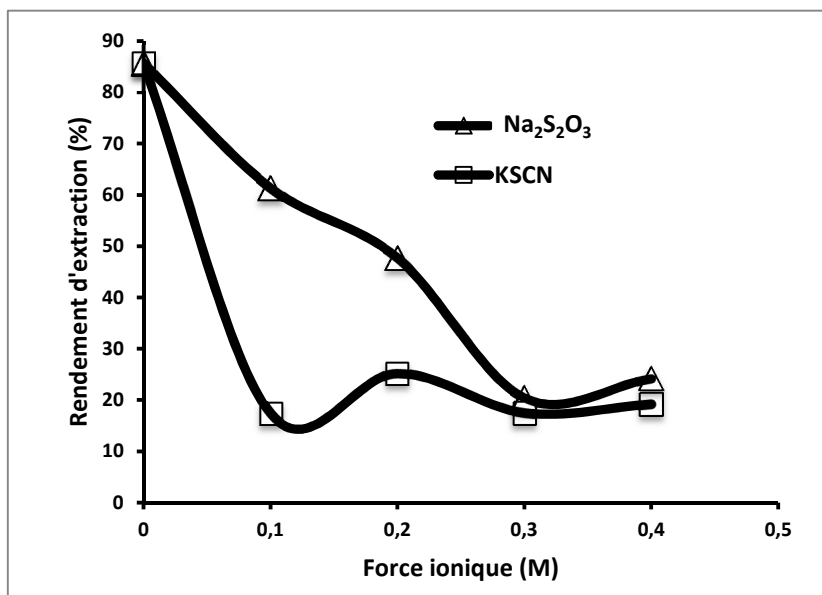


Figure III.44: Rendement d'extraction en fonction de la force ionique
Temps de contact = 10 min, $w = 0,1$ g, $V = 5$ mL, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, $\text{pH}_i = 5,05$; vitesse d'agitation = 200 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

Au vu des courbes obtenues de la figure III.44, on constate que sans ajout de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) et de thioscyanate de potassium (KSCN), le rendement d'extraction est meilleur qu'avec ajout. Ainsi on remarque que le rendement d'extraction chute de 85,67 % (extraction en absence du sel) à 20,37 et 17,50 % lors de l'ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et KSCN respectivement. De même, la capacité de sorption de Sm(III) diminue de 19,03 à 4,52 mg/g pour $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et à 3,88 mg/g pour le KSCN. L'impact des sels considérés, sur l'extraction de Sm(III) est différent selon le sel ajouté et l'effet négatif suit l'ordre décroissant suivant : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{KSCN}$.

III-2-4-7 Étude thermodynamique

L'extraction des métaux à différentes températures a été étudiée pour la première fois par Dyre et Schweitzer [24], qui ont suivi l'extraction du dithizonate argenté. Ils ont constaté que la constante d'extraction diminue avec l'augmentation de la température.

Bankovskii et coll. [25] ont trouvé que le rapport de distribution de la 8-mercaptoquinoline entre l'isooctane et l'eau ($pH_{1/2}=5,2$) augmente avec l'augmentation de la température.

Nous proposons dans ce travail d'étudier l'extraction du samarium (III) à différentes températures : 293, 303, 308, 313, 318, 323 et 328 °K. Les constantes d'extraction à différentes températures ainsi que les paramètres thermodynamiques à savoir l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'extraction de chaque métal ont été déterminées (figure III.45).

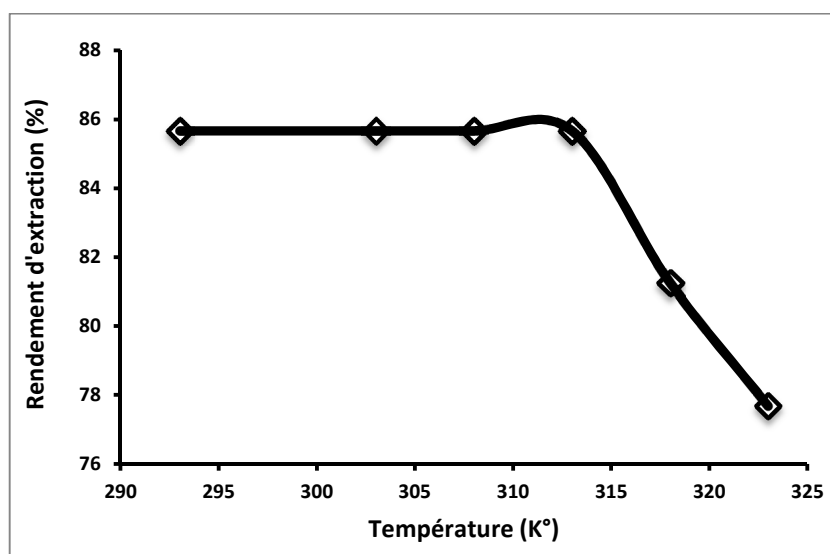


Figure III.45: Rendement d'extraction en fonction de la température
Temps de contact = 10 min, $w = 0,1$ g, $V = 5$ mL, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, $pH_i = 5,05$; vitesse d'agitation = 200 tpm

Le phénomène d'extraction est toujours accompagné d'un processus thermique, qui peut-être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'extraction ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'extraction du Sm(III) par la résine Chelex 100 sont déterminés en utilisant les équations citées dans la section **I-1-1-4**.

Les paramètres thermodynamiques : chaleurs d'extraction ΔH° et entropie ΔS° sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu. D'après la figure III.46, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° dans le cas de l'extraction du Sm(III) par Chelex 100 sont résumées dans le tableau III.10 suivant :

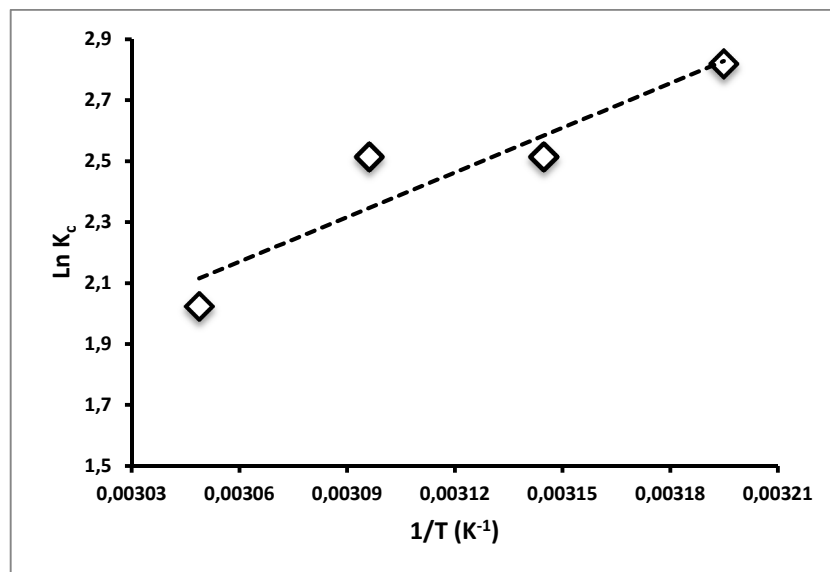


Figure III.46: Évolution de $\text{Ln } K_c$ en fonction de $1/T$
 $w = 0,1 \text{ g}$, $[\text{Sm}^{3+}] = 1 \text{ mM}$, $V = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 5,05$

Tableau III.10: Paramètres thermodynamiques de sorption de samarium (III) par la résine Chelex 100

Resine	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K ⁻¹ ·mol)	ΔG° (kJ/mol)			
			313 K	318 K	323 K	328 K
Chelex 100	-40,6	-106,17	- 7,37	- 6,84	- 6,31	- 5,78

D'après le tableau ci-dessus, la valeur négative de ΔH° confirme que l'extraction du Sm(III) par Chelex 100 suit un processus exothermique. $\Delta S^\circ < 0$ indique une diminution du désordre. L'enthalpie libre ($\Delta G^\circ < 0$), montre que le processus d'extraction est spontané.

III-2-4-8 Étude de l'élution

Une fois saturée en samarium, la résine sodique peut être réutilisée après élution de samarium (III). Pour l'élution de Sm(III) de notre résine on a choisi de tester les acides HNO₃ et HCl à des concentrations égales à 0,5 M, 1 M et 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 :

$$\text{Rdt} = \frac{\text{Absorption de la phase aqueuse après élution}}{\text{Absorption de la solution de Samarium initialement traitée}} \times 100 \% \quad (\text{III.15})$$

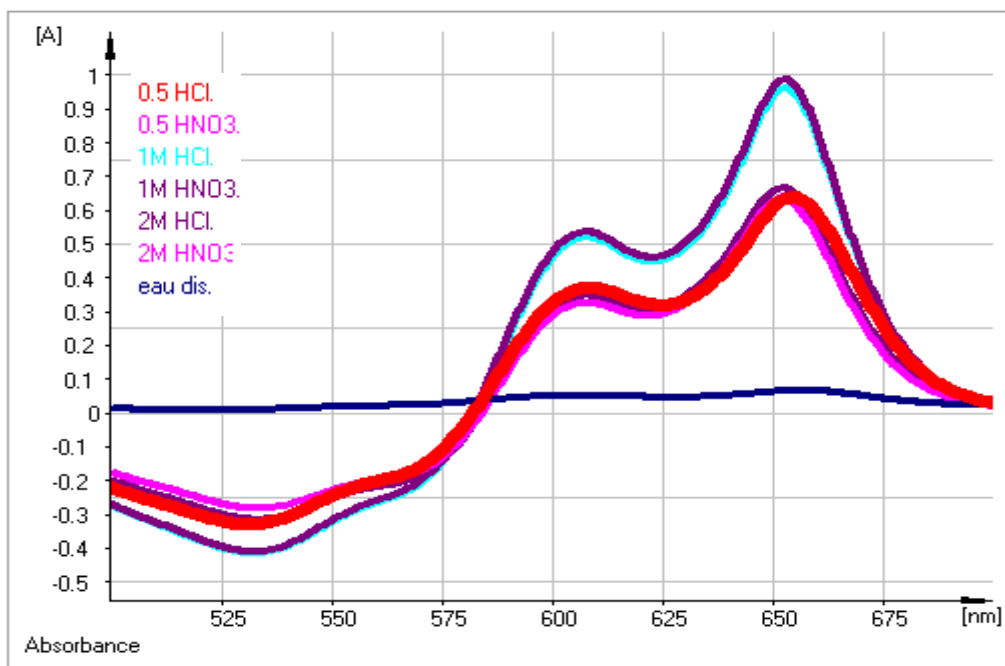


Figure III.47: Évolution de l'absorbance sur la désorption par HCl, HNO₃ et l'eau distillé, en présence d'une solution d'Arsénazo (III)

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure III.48.

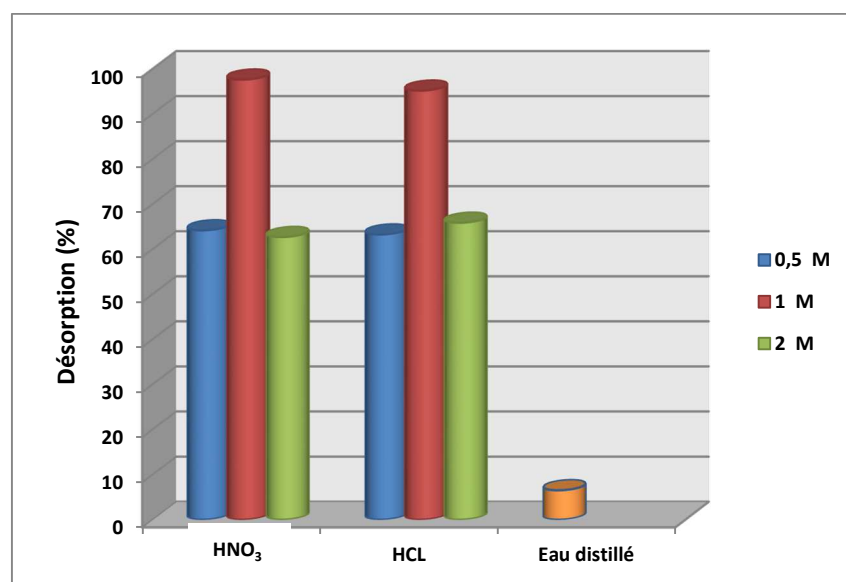


Figure III.48: Effet de la concentration de l'éluant sur la désorption
 $V = 5 \text{ mL}$, $t = 60 \text{ min}$, $w = 0,1 \text{ g}$, $T = T_{\text{ambiante}}$

La figure III.48 montre qu'une solution de HCl ou de HNO₃ (1,0 M) est suffisante pour l'éluion de plus de 96 % 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 Sm^{3+} est négligeable (2,5%) lors de l'utilisation de l'eau distillée sans acide.

III-2-4-9 Conclusion

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

- l'extraction de samarium (1 mM) à partir de la résine sodique (Chelex 100) est très rapide, l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes,
- le rendement d'extraction chute si le volume de la phase aqueuse dépasse 5 mL,
- la vitesse d'agitation n'a aucun effet sur le rendement d'extraction au-delà de 200 tpm,
- le rendement d'extraction de samarium est meilleur lorsque la concentration initiale en Sm(III) varie entre 0,6 et 1 mM correspondant à une capacité d'adsorption maximale de 19,03 mg/g,
- la valeur optimale du pH est dans l'intervalle [2,15 - 3,22],
- l'ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et KSCN ont un effet négatif sur l'extraction de samarium (III),
- l'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [303°K – 328 °K] fait diminuer le rendement d'extraction,
- l'extraction de samarium (III) par la résine Chelex 100 est spontanée ($\Delta G < 0$) et exothermique ($\Delta H < 0$), et que le complexe formé dans la phase résine est stable ($\Delta S < 0$),
- 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'étape déterminante du processus d'extraction est celle de la diffusion à travers le film et de la diffusion dans les pores de la résine Chelex 100 des cations Sm(III) à des concentrations initiales de 0,2 et 1 mM respectivement,
- le modèle de Langmuir décrit mieux le comportement de sorption des ions Sm^{3+} sur la résine Chelex 100,
- l'élution de la résine Chelex 100 chargée en Sm (III) est possible par l'utilisation de HCl ou de HNO_3 (1 M). L'élution est presque totale au bout d'une heure d'agitation.

III-2-5 Extraction liquide-solide du samarium par l'Amberlite IRC50

III-2-5-1 Effet du pH initial

Les études expérimentales sur l'extraction de samarium (III) ont été effectuées en utilisant une concentration initiale en métal fixe à 1 mM à différents pH, avec 0,1 g de la résine Amberlite IRC50 de forme (H⁺) et (Na⁺).

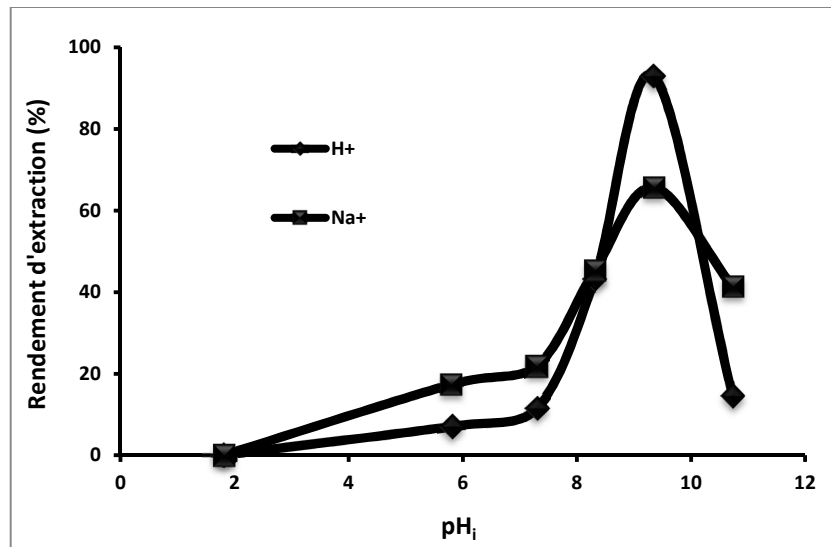
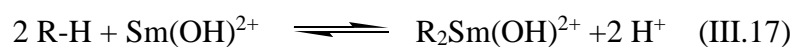


Figure III.49: Effet de pH initial sur le rendement d'extraction du samarium (III)
Concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, w = 0,1 g, T = T_{ambiante}, vitesse d'agitation = 1000 tpm,
V = 5 mL et 15 min de temps d'agitation

La figure III.49 montre l'évolution du rendement d'extraction de sorption de Sm(III) en fonction du pH initial. Ces courbes montrent que le rendement en Sm(III) diminue avec la diminution du pH. Ce résultat est attribué à une compétition entre les ions métalliques et les protons du milieu acide. La meilleure rétention des ions Sm(III) est obtenue à pH=9,3. Pour des pH > 9,3 ; les ions de Sm(III) commencent à précipiter sous forme d'hydroxydes Sm(OH)₃.H₂O.

On peut proposer les mécanismes suivants pour la sorption du samarium (III) par l'Amberlite IRC-50 :



Des résultats similaires ont été observés par S. *Mustafa et coll.* lors l'étude de l'extraction du chrome (III) par l'Amberlite IRC 50 [26].

III-2-5-2 Étude cinétique de l'extraction du Sm(III)

L'étude cinétique est réalisée à des temps allant de 2 jusqu'à 60 minutes, pour une concentration de samarium fixe (1mM) mélangé à 0,1 g d'Amberlite IRC50 de formes (H^+) ou (Na^+). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.50 :

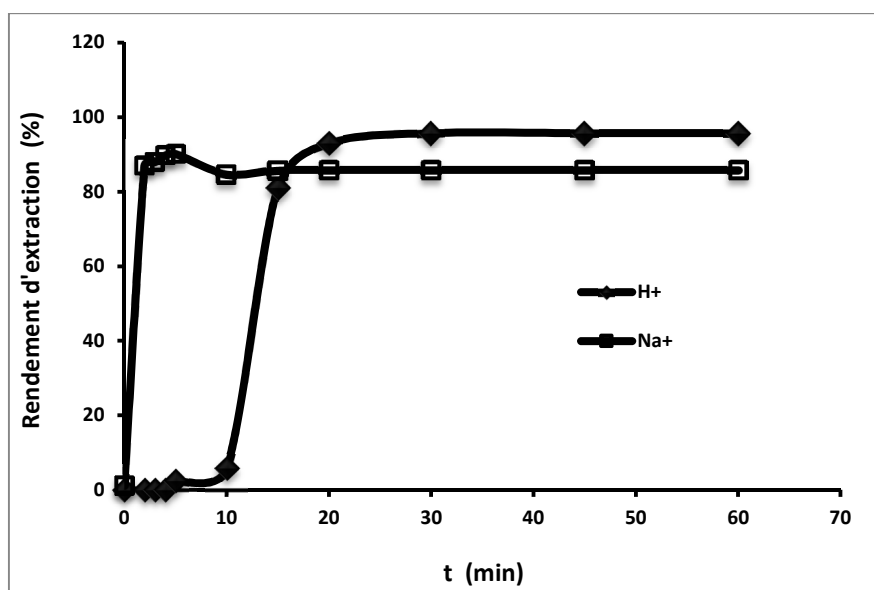


Figure III.50: Cinétique d'extraction du Sm(III) par l'Amberlite IRC-50 en forme de (H^+) et (Na^+)
Concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, w = 0,1 g, T = T_{ambiantes}, vitesse d'agitation = 1000 tpm, V = 5 mL et pH_i = 9,3

Les résultats de l'étude de la cinétique de sorption du Sm(III) par les deux formes de la résine Amberlite IRC 50 à 293 K° sont donnés dans la figure III.50. Les rendements maximums d'extraction du Sm(III) étaient de 95,7 et de 90,13% obtenus à 30 et 5 min de forme (H^+), (Na^+) respectivement, et ces temps ont été retenus pour la suite des expériences. Par la suite, la courbe devient plus lente près de l'équilibre. L'Amberlite IRC 50 étant un bon

échangeur et rapide, à la cinétique pour la sorption Sm(III) sous forme (Na^+) suivie de la forme (H^+). Entre ces étapes finales et initiales, la vitesse d'adsorption est jugée pratiquement constante. Cela ressort du fait qu'un grand nombre de sites de surfaces vacantes sont disponibles pour l'adsorption au cours de l'étape initiale, et après une période de temps, les sites vacants résiduels sont difficiles à être occupés en raison des forces de répulsion entre les molécules de soluté sur le solide et les phases dispersées. Aucun changement significatif dans la rétention du samarium (III) n'est observé après environ 30 min et 5 min par les deux types d'Amberlite.

L'évolution du rendement d'extraction du samarium (III) en fonction du temps, lors de son extraction par l'Amberlite IRC50 sous forme (H^+) en milieu nitré, a été suivie à trois différentes températures (293, 313 et 333 K°).

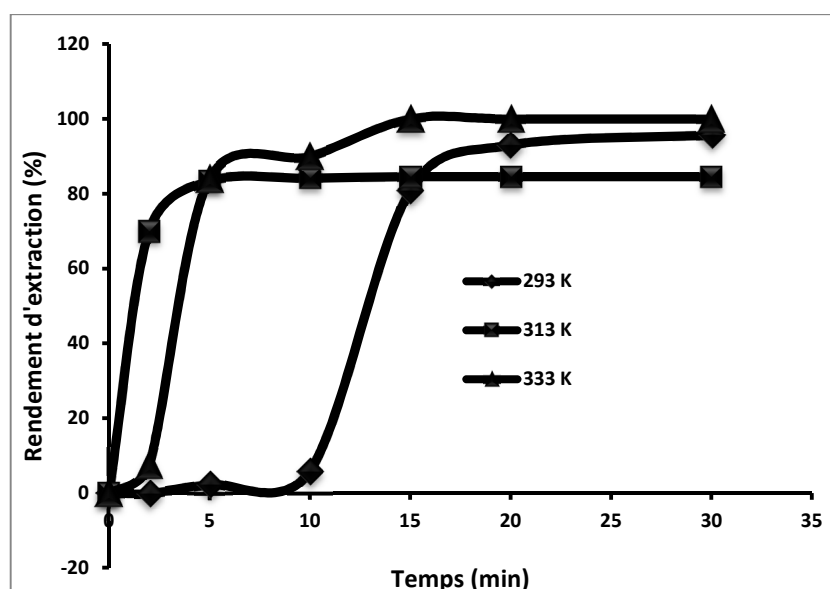


Figure III.51: Cinétique d'extraction du Sm(III) par l'Amberlite IRC-50 (H^+) à différentes températures, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, $w = 0,1$ g, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5$ mL et $\text{pH}_i = 9,3$

La figure III.51 reflète l'évolution des courbes de rendements d'extraction=f (temps) obtenues à différentes températures. L'équilibre est atteint dans les 30, 5 et 15 minutes à 293, 313 et 333 K° , respectivement ; indiquant que la vitesse de réaction augmente avec l'élévation de température. L'extraction de samarium adsorbée après l'équilibre est $> 99,0\%$ à 333 K° .

La cinétique de sorption de samarium sur l'Amberlite IRC-50 (H^+) peut être décrite à l'aide de deux types d'équations, la diffusion à travers le film et la diffusion à l'intérieur des pores des particules. L'expression de l'équation de diffusion à travers le film [27-28] est donnée ci-dessous :

$$-\ln(1-F) = K_d t \quad (\text{III.19})$$

Où F est le rapport entre la quantité adsorbée à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre, K_d est la constante de vitesse. Selon l'équation. (III.19), lorsque les données cinétiques obtenues pour une série de valeurs de F sont tracées en fonction de t, une ligne droite est obtenue ayant une pente égale à la constante de vitesse comme le montre la figure III.52. Ceci indique que le mécanisme de sorption de samarium sur l'Amberlite IRC-50 (H^+), est gouverné par la diffusion de samarium à travers un film liquide mince. De même pour l'équation de diffusion à travers les particules de la résine, les valeurs B_t peuvent être calculées en utilisant les équations indiquées ci-dessous [28-30] :

$$B_t = -2,30258 \log(1 - F) - 0,49770 \quad (\text{III.20})$$

$$B_t = 6,28318 - 3,2899F - 6,28318(1 - 1,0470F)^{1/2} \quad (\text{III.21})$$

Où B est égal à $D\pi^2 / r^2$, D étant le coefficient de diffusion des particules et son rayon r.

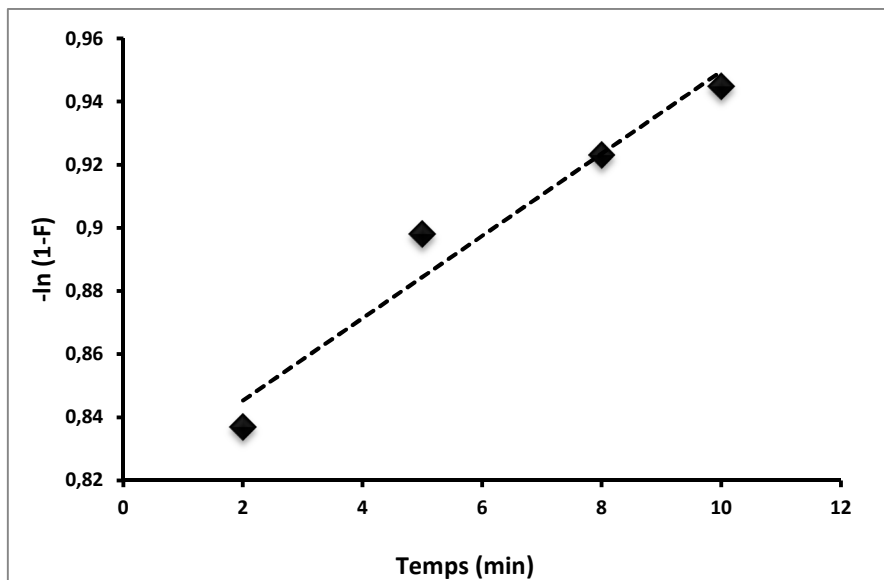


Figure III.52: Modèle de diffusion à travers le film du Sm(III) par l'Amberlite IRC 50 (H^+) à 293 K*, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, w = 0,1 g, V = 5 mL, $pH_i = 9,3$ vitesse d'agitation = 1000 tpm

L'équation (III.20) est utilisée pour les valeurs de F entre (0- 0,85) et l'équation (III.21) pour les valeurs de F entre (0,86- 1) en fonction du temps donnée par Reichenberg

[30]. Les valeurs calculées à partir des équations (III.20) et (III.21) de $B_t = f(t)$ sont reportées et de nouveau une ligne droite est obtenue. Les valeurs B sont calculées à partir des pentes obtenues sur la figure III.53. Le coefficient de corrélation est de 0,969 indique que le procédé d'adsorption a été contrôlé par la diffusion à travers le film pour la sorption de samarium (III) par rapport à la valeur du coefficient de corrélation de la diffusion intra-particulaire qui est de 0,953.

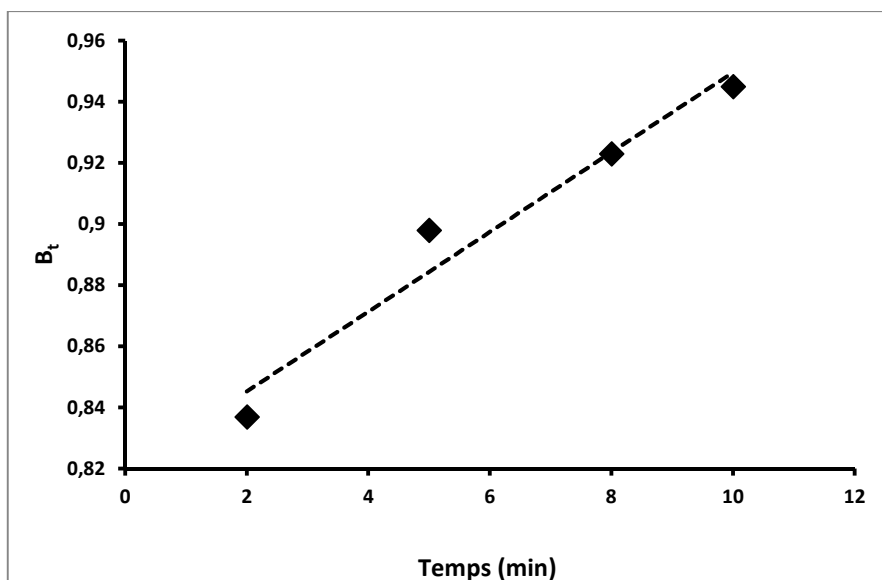


Figure III.53: Diffusion intra-particulaire du Sm(III) par l'Amberlite IRC 50 (H^+) à 293 K°, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, $w = 0,1$ g, $V = 5$ mL, $pH_i = 9,3$ vitesse d'agitation = 1000 tpm

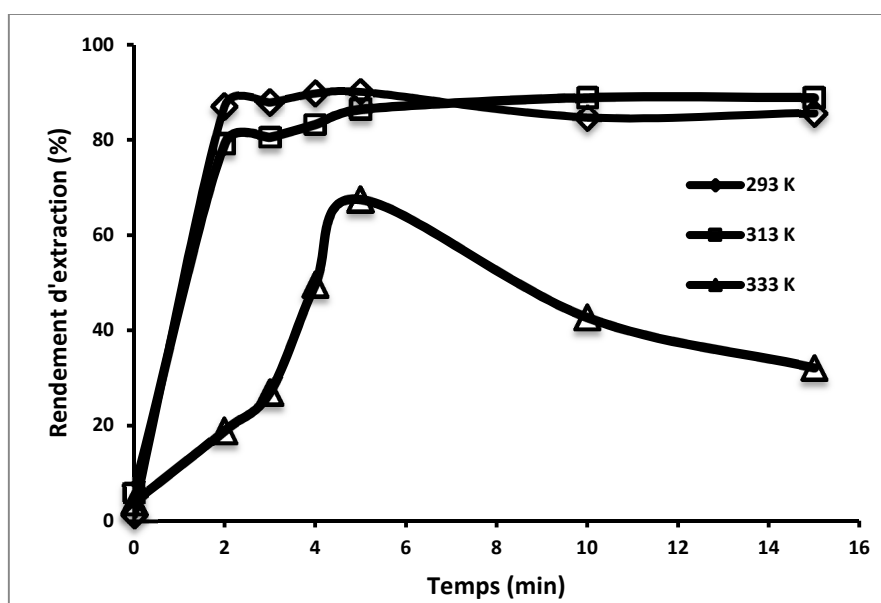


Figure III.54: Cinétique d'extraction du Sm(III) par l'Amberlite IRC-50 (Na^+) à différentes températures, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, $w = 0,1$ g, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5$ mL et $pH_i = 9,3$

L'influence du temps de contact sur l'adsorption de samarium (III) sur la résine Amberlite IRC 50 (Na^+) à 293, 313 et 333 K° est donnée dans la figure III.54. Il est évident que l'augmentation de la température influe négativement sur le rendement de sorption d'une manière significative. L'adsorption initiale rapide se transforme en une adsorption lente à l'approche de l'équilibre. La nature de l'adsorbant et de ses sites de sorption disponibles affectent le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les temps d'équilibre pour l'adsorption de Sm(III) sont de 5 min à 293, 313 et 333 K°.

Les modèles cinétiques de diffusion à travers le film et de diffusion dans les pores des particules sont présentés (figures III.55 et III.56) ; et il a été observé que les modèles de diffusion à travers le film est meilleur choix que la diffusion dans les pores des particules pour expliquer les paramètres cinétiques. La sorption d'échange ionique de cations métalliques est rapporté dans la littérature [31, 32] pour être commandé soit par le film ou la diffusion des particules, ou les deux. Selon l'équation (III.19), $\ln(1-F)$ est tracé en fonction de t , les intersections des parcelles ne sont pas égales à zéro comme le montre la figure III.55. De même pour l'équation de diffusion des particules, les valeurs B_t sont calculées en utilisant les équations (III.20) et (III.21).

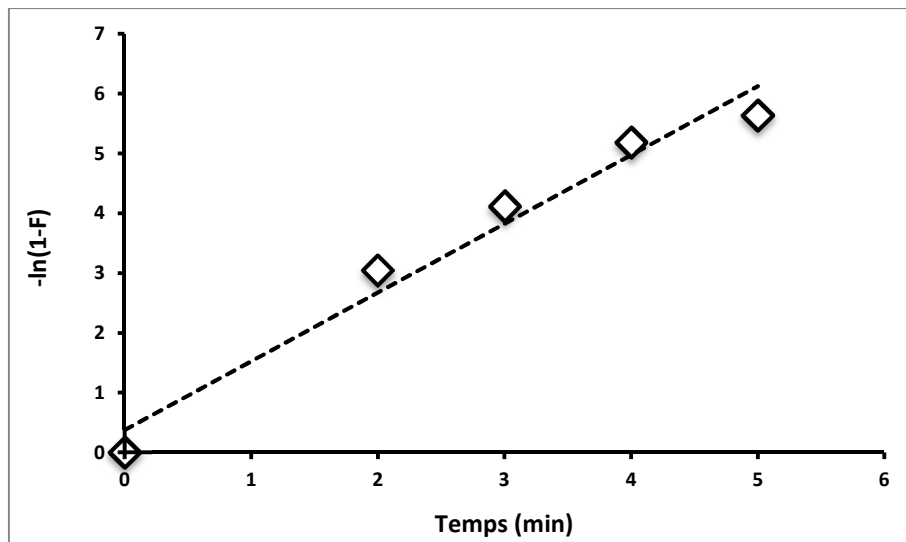


Figure III.55: Modèle de diffusion à travers le film du Sm(III) par l'Amberlite IRC 50 (Na^+) à 293 K°, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, $w = 0,1$ g, $V = 5$ mL, $\text{pH}_i = 9,3$ vitesse d'agitation = 1000 tpm

Il peut être jugé à partir des figures III.55 et III.56 que l'équation de diffusion à travers le film est bien ajustée aux données avec des valeurs de R^2 relativement élevées par rapport à l'équation de diffusion dans les pores des particules. Cela indique que le processus de diffusion à travers le film est l'étape déterminante du processus d'extraction. Les valeurs de K_d et B obtenus à partir des deux équations de diffusion à 293 K° sont données au tableau III.11.

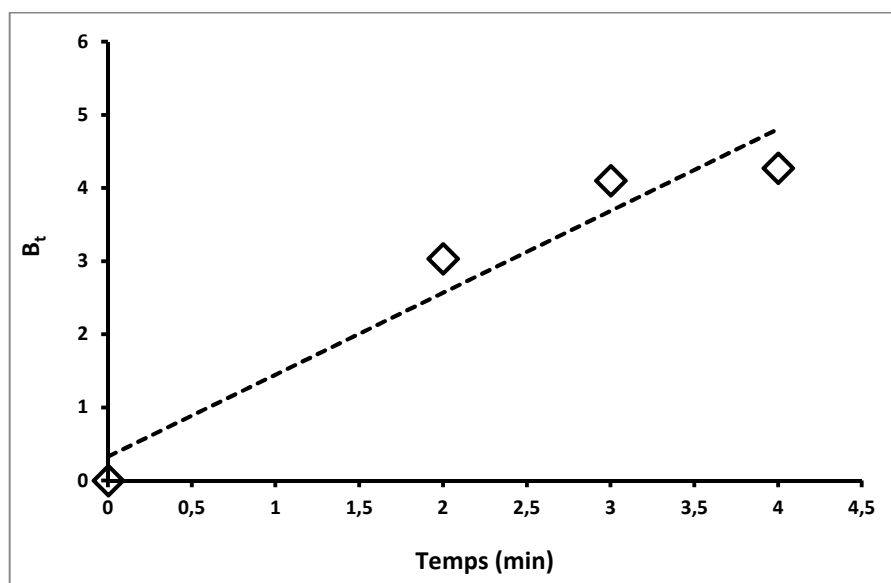


Figure III.56: Diffusion intra-particulaire du Sm(III) par l'Amberlite IRC 50 (Na^+) à 293 K°, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, $w = 0,1$ g, $V = 5$ mL, $pH_i = 9,3$ vitesse d'agitation = 1000 rpm

Tableau III.11 : Équations diffusionnelles de Sm(III) par l'Amberlite IRC-50 (H^+) et (Na^+)

Temperature (K°)	forme (H^+)		forme (Na^+)	
	Constantes de vitesse (min^{-1})			
	diffusion à travers le film (K_d)	diffusion intra-particulaire (B)	diffusion à travers le film (K_d)	diffusion intra-particulaire (B)
293	0,014	0,013	1,067	0,906

III-2-5-3 Effet de concentration initiale du samarium (III)

La figure III.57 montre l'efficacité de l'élimination de Sm^{3+} par l'Amberlite IRC-50 sous forme (H^+) et (Na^+). Il est clair que le rendement d'extraction augmente avec la

concentration initiale de samarium (III) jusqu'à 1 mM. Cela peut être dû à des sites d'adsorption plus actifs pour le Sm^{3+} . L'extraction de samarium au maximum sorbé est de 22,15 et de 21,86 mg/g pour l'Amberlite IRC 50 sous forme (H^+) et (Na^+) respectivement, à une concentration initiale de 1 mM.

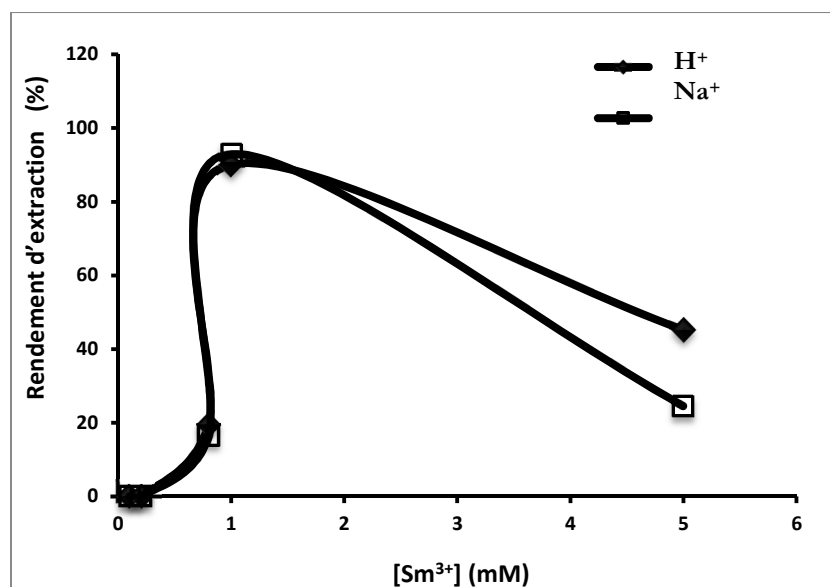


Figure III.57: Effet de la concentration initiale du Sm(III) sur le rendement d'extraction par l'Amberlite IRC 50 (H^+) et (Na^+), $w = 0,1$ g, $T = T_{\text{ambiante}}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $V = 5$ mL et $\text{pH}_i = 9,3$; temps de contact 30 min pour (H^+) et 5 min pour (Na^+)

La figure III.57 démontre aussi que la capacité d'adsorption de Sm^{3+} diminue lorsque la concentration augmente au-delà de 1 mM. Cet effet peut être expliqué comme suit : au rapport métal/absorbant bas, il y'a un certain nombre de sites libres de sorption dans la structure de l'Amberlite IRC 50. Lorsque le rapport métal/absorbant augmente, les sites de sorption sont saturés, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de sorption [15].

III-2-5-4 Effet de quantité de résine

La quantité de résine est un paramètre important pour obtenir l'absorption quantitative des ions métalliques. La rétention des métaux a été examinée par rapport à la quantité de résine. La figure III.58 montre l'élimination de Sm(III) en fonction de la dose de résine Amberlite IRC 50 sous forme (H^+) et (Na^+). La quantité de résine varie de 0,025 à 0,15 g et est équilibrée pendant 30 min et 5 min à la concentration initiale en ion métallique de 1 mM. Il est évident que la concentration à l'équilibre en phase liquide et le temps de contact requis pour atteindre l'équilibre diminuent avec l'augmentation de la dose de résine pour une concentration initiale de métal donné. Ces résultats ont été prévus en raison que

l'augmentation de la dose d'adsorbant pourrait fournir une grande surface ou des sites d'échange d'ions pour une concentration initiale fixe de soluté.

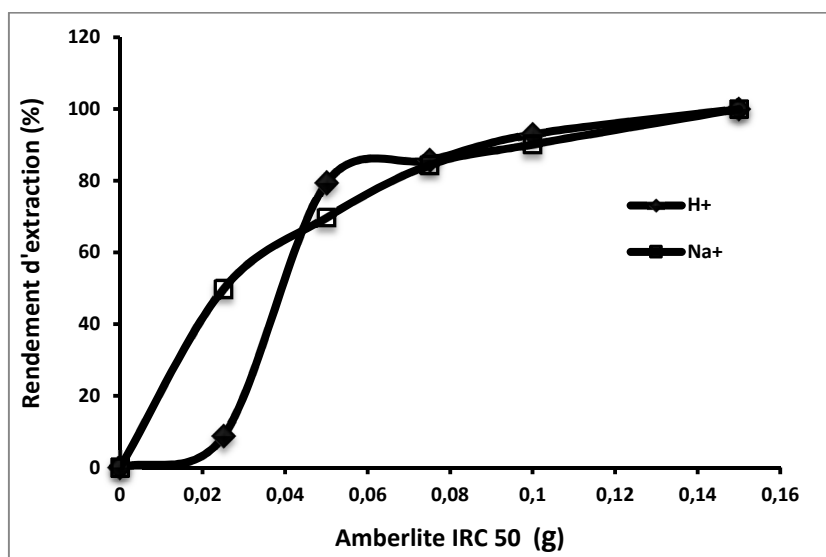


Figure III.58: Effet de quantité de résine sur le rendement d'extraction du Sm(III) par l'Amberlite IRC 50 (H⁺) et (Na⁺), concentration initiale du Sm (III) = 1 mM, T = T_{ambiantes}, vitesse d'agitation = 1000 tpm, V = 5 mL et pH_i = 9,3 ; temps de contact 30 min pour (H⁺) et 5 min pour (Na⁺)

Il peut également être conclu que l'élimination et l'efficacité augmentent et la densité d'échange d'ions diminue avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. La diminution de la densité d'échange d'ions peut être attribuée au fait où une partie de l'échangeur d'ions reste insaturé pendant le processus d'adsorption, tandis que le nombre de places de sites d'échange d'ions augmente avec l'augmentation de la dose de résine et se traduit par une augmentation de l'efficacité de l'élimination [33]. Il est clair d'après la figure III.58 que pour l'élimination quantitative de 1 mM de samarium (III) dans 5 mL de solution, une dose minimale de résine en forme (H⁺) et (Na⁺) de 0,15 g est souhaitable. Pour cette quantité de résine, la valeur d'adsorption atteint 99,0 %.

III-2-5-5 Études thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, telles que la fonction de Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH), et l'entropie (ΔS) sont déterminés en utilisant les équations mentionnées dans la section (I-1-1-4).

Les valeurs de changements d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) sont calculées à partir du tracé de la courbe $\ln K_c = f(1/T)$ en utilisant l'équation (I.13). Les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques sont données dans le tableau III.12. La valeur négative de

la variation d'énergie de Gibbs pour les deux formes de résines montre que le procédé d'adsorption est faisable et thermodynamiquement spontané.

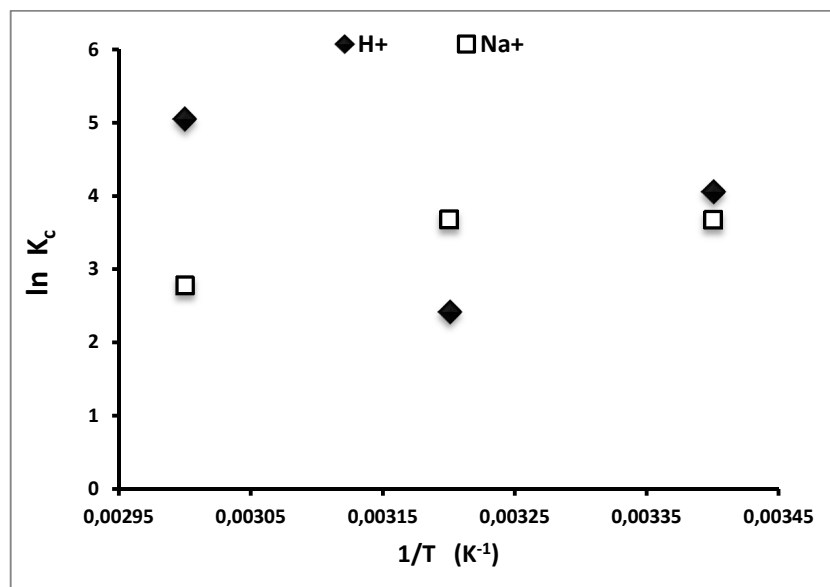


Figure III.59: Évolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$
Concentration initiale du Sm(III)=1 mM, w = 0,1 g, vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH_i = 9,3 ; temps de contact 30 min pour (H⁺) et 5 min pour (Na⁺)

Tableau III.12 Paramètres thermodynamiques de sorption de samarium par la résine Amberlite IRC50

Résine	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K ⁻¹ ·mol)	ΔG (kJ/mol)		
			293 K	313 K	333 K
Amberlite IRC-50 (H ⁺)	+20,78	+98,35	-8,03	-10,0	-11,97
Amberlite IRC-50 (Na ⁺)	-18,70	-31,75	-9,40	-9,08	-8,13

La valeur positive de ΔH° montre le caractère endothermique de sorption de Sm^{3+} par l'Amberlite IRC 50 sous forme (H⁺). Les valeurs de ΔG de la sorption de Sm(III) par la résine diminuent de - 8,03 à -11,97 kJ/mol quand la température augmente de 293 à 333 °K (Tableau III.12). Ceci confirme que l'extraction de Sm(III) est favorisée à des températures plus élevées. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent également que le processus d'extraction est spontané.

La faible valeur de ΔH de sorption de Sm^{3+} par l'Amberlite IRC 50 sous forme (Na⁺) obtenu peut être attribuée à l'ionisation synthétique de l'amberlite IRC 50, ce qui peut faciliter la réaction de surface [34]. En outre, la diminution du changement de surface suggère

l'interaction électrostatique faible entre les ions métalliques et la résine qui conduit à une baisse de chaleur d'adsorption. 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 $-9,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($293 \text{ }^\circ\text{K}$) à $-8,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($333 \text{ }^\circ\text{K}$) montre que la sorption est favorisée à température élevée.

En comparant les résultats d'entropies ΔS des deux résines, l'entropie positive de l'Amberlite IRC50 sous forme (H^+) indiquerait que le transfert des cations Sm(III) de la phase aqueuse vers la phase solide s'accompagne d'une élévation du désordre lors du processus d'extraction et que l'extraction du Sm(III) par l'Amberlite IRC50 sous forme (Na^+) est plus stable ($\Delta S = -31,75 \text{ J/K}^{-1}.\text{mol}$) que l'extraction par l'Amberlite IRC50 sous forme (H^+). Dans ce contexte, ce résultat confirme le fait que les ions des métaux alcalins formant l'échangeur sous la forme non hydratée est plus stable et donc de la différence la moins stérique du système [34].

III-2-5-6 Conclusion

La présente étude traite l'adsorption de Sm(III) sur l'Amberlite IRC 50 sous formes (H^+) et (Na^+). Les effets du pH et de temps de contact, la thermodynamique et la cinétique sont examinées dans des expériences par lots. Il a été démontré que l'Amberlite IRC 50 est une résine cationique de forte capacité et d'une bonne efficacité. On constate que le pH 9,3 est le meilleur pH pour obtenir la quantité maximale d'adsorption, aussi l'équilibre d'adsorption peut être obtenu dans un délai de 30 min et 5 min pour la sorption du samarium (III) par l'Amberlite IRC 50 (H^+) et l'Amberlite IRC50 (Na^+) respectivement, à une concentration de 1 mM et une quantité de résine de 0,1 g. L'extraction de samarium au maximum sorbé est de 22,15 et de 21,86 mg/g pour l'Amberlite IRC 50 sous forme (H^+) et (Na^+) respectivement. L'étude de la cinétique révèle que le taux d'adsorption est limité par la diffusion à travers le film. L'étude thermodynamique indique que le procédé d'adsorption est spontané et exothermique pour l'Amberlite IRC 50 sous forme (Na^+) et endothermique pour l'Amberlite IRC 50 sous forme (H^+).

III-2-6 Méthodologie des plans d'expériences

III-2-6-1 Introduction

Les performances de l'extraction ont été déterminées en faisant appel à la méthodologie des plans d'expériences [35,36]. Pour ce faire, un plan factoriel 2^4 avec comme variables, le pH_i (pH), la concentration initiale du mercure (C), la quantité de sel NaCl (S) et la quantité de résine Chelex 100 (Q), a été réalisé. Les modèles obtenus ont permis de prédire les performances de l'extraction. Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [37].

La relation qui lie ces quatre paramètres ($X = f(pH_i, [Hg], m_{NaCl}, Q_{résine})$) qui peut être un rendement ou une sélectivité, constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus. Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable pH_i , C, S, Q en variables réduites (X_1, X_2, X_3 ou X_4) en utilisant les relations de conversions suivantes:

$$X_1 = \frac{pH_i - (pH_{i\ max} + pH_{i\ min})/2}{(pH_{i\ max} - pH_{i\ min})/2}; \quad X_2 = \frac{C - (C_{max} + C_{min})/2}{(C_{max} - C_{min})/2};$$

$$X_3 = \frac{S - (S_{max} + S_{min})/2}{(S_{max} - S_{min})/2}; \quad X_4 = \frac{Q - (Q_{max} + Q_{min})/2}{(Q_{max} - Q_{min})/2};$$

Où X_{max} et X_{min} sont les valeurs extrêmes entre lesquelles chaque paramètre doit varier (-1 et +1).

Le tableau III.13 représente les hauts et les bas niveaux considérés au cours de cette étude.

Tableau III.13 : Domaine expérimental de chaque facteur

Facteurs	Symboles des facteurs	Bas niveau	Haut niveau
pH_i	pH_i	1,60	7,03
[Hg] mM	C	0,01	1
m_{NaCl} (mg)	S	0,1	73
Q résine (g)	Q	0,05	0,20

Tableau III.14: Rendements en fonction des variables X_1, X_2, X_3 et X_4 pour les 16 expériences

N°	pH _i	[Hg] (mM)	m _{NaCl} (mg)	Q _{résine} (g)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y (%)
1	1,60	0,01	0,1	0,05	-1	-1	-1	-1	97,74
2	7,03	0,01	0,1	0,05	+1	-1	-1	-1	79,22
3	1,60	1	0,1	0,05	-1	+1	-1	-1	98,85
4	7,03	1	0,1	0,05	+1	+1	-1	-1	97,94
5	1,60	0,01	73	0,05	-1	-1	+1	-1	97,98
6	7,03	0,01	73	0,05	+1	-1	+1	-1	79,22
7	1,60	1	73	0,05	-1	+1	+1	-1	60,29
8	7,03	1	73	0,05	+1	+1	+1	-1	97,14
9	1,60	0,01	0,1	0,2	-1	-1	-1	+1	97,57
10	7,03	0,01	0,1	0,2	+1	-1	-1	+1	77,61
11	1,60	1	0,1	0,2	-1	+1	-1	+1	86,4
12	7,03	1	0,1	0,2	+1	+1	-1	+1	97,94
13	1,60	0,01	73	0,2	-1	-1	+1	+1	97,80
14	7,03	0,01	73	0,2	+1	-1	+1	+1	79,22
15	1,60	1	73	0,2	-1	+1	+1	+1	72,68
16	7,03	1	73	0,2	+1	+1	+1	+1	91,66

Ainsi, cela revient à effectuer 16 expériences (tableau III.14) pour déterminer les efficacités d'extraction de mercure (II).

Le modèle mathématique postulé est le suivant :

$$R(\%) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 \quad (\text{III.22})$$

avec:

Y: réponse mesurée,

X_i: niveau du facteur attribué au facteur i,

X_{ij}: niveau de l'interaction entre les facteurs i et j,

X_{ijk}: niveau de l'interaction entre les facteurs i, j et k,

X_{ijkl}: niveau de l'interaction entre les facteurs i, j, k et l,

a₀ : moyenne des réponses mesurées,

b_i : effet principal du facteur i,

b_{ij}: effet l'interaction entre les facteurs i et j.

III-2-6-2 Matrice d'expériences/ plan d'expérimentation

La matrice d'expériences utilisée est donnée par le tableau III.14 pour pouvoir exécuter les expériences choisies, cette matrice écrite en variables codées ou normées doit être traduite en variables réelles pour donner le plan d'expérimentation.

III-2-6-3 Interprétation des résultats

Les estimations des effets principaux et des interactions ont été calculées en utilisant le logiciel Mathematica 5.0. Les valeurs des coefficients représentées dans la figure III.59 et le tableau III.15 montrent que tous les effets principaux sont significatifs. On constate que la rétention du mercure (II) par la résine Chelex 100 diminue avec le pH_i (X_1), la concentration d'Hg (II) (X_2), la quantité de résine (X_4) et d'une manière significative avec la quantité de sel NaCl (X_3). Les interactions du premier ordre pH_i -mercure (X_1X_2), pH_i -NaCl (X_1X_3), mercure -NaCl (X_2X_3), NaCl-Chelex 100 (X_3X_4), et de l'interaction du second ordre pH_i -mercure- NaCl ($X_1X_2X_3$), pH_i - NaCl Chelex 100 ($X_1X_3X_4$), mercure- NaCl- Chelex 100 ($X_2X_3X_4$), et l'interaction de troisième ordre pH_i -mercure- NaCl- Chelex 100 ($X_1X_2X_3 X_4$) étaient également significatifs.

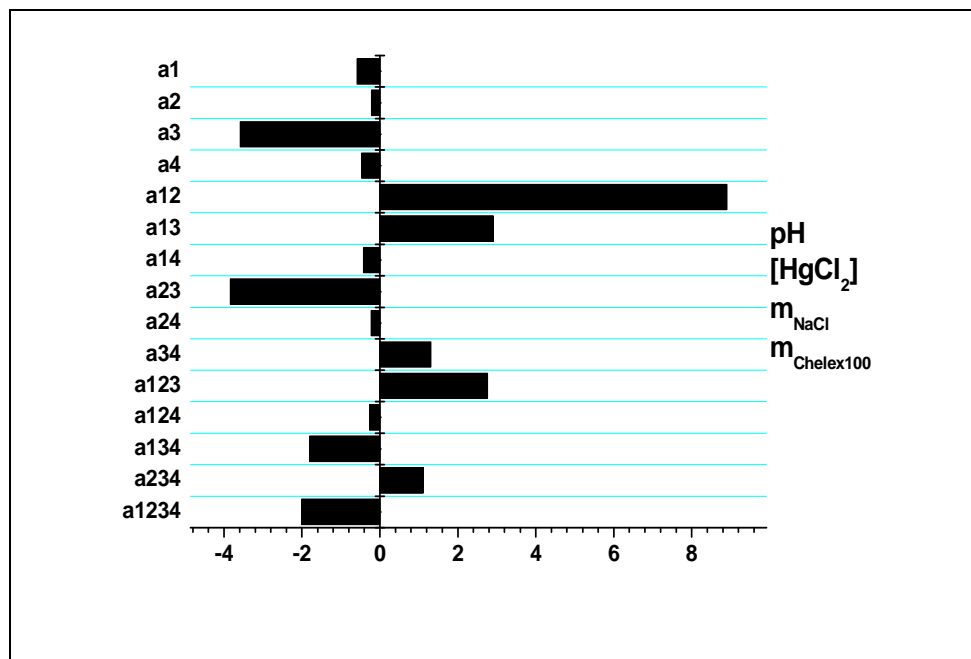


Figure III.60: Présentation graphique des coefficients d'extraction d'Hg²⁺ par la Chelex 100

En remplaçant X_1 , X_2 , X_3 et X_4 dans l'équation précédente on obtient :

$$\begin{aligned}
 Y(\%) = & 88,08 - 0,585 X_1 - 0,216X_2 - 3,58 X_3 - 0,468 X_4 + 8,892 X_1X_2 + 2,89 \\
 & X_1X_3 - 0,417 X_1X_4 - 3,84 X_2X_3 - 0,223 X_2X_4 + 1,31 X_3X_4+ 2,753 X_1X_2X_3 \\
 & - 0,26 X_1X_2X_4 - 1,793 X_1X_3X_4 + 1,11 X_2X_3X_4 - 1,996 X_1X_2X_3X_4 \quad (III.23)
 \end{aligned}$$

Tableau III.15: Estimations des coefficients: Réponse Y_1 : extraction d'Hg (II)

Variable	Coefficient	Valeur
X_0	a_0	88,08
X_1	a_1	-0,585
X_2	a_2	- 0, 216
X_3	a_3	- 3, 58
X_4	a_4	- 0, 469
X_1X_2	a_{12}	8, 902
X_1X_3	a_{13}	2, 906
X_1X_4	a_{14}	- 0, 42
X_2X_3	a_{23}	- 3, 84
X_2X_4	a_{24}	- 0, 223
X_3X_4	a_{34}	1, 31
$X_1X_2X_3$	a_{123}	2, 753
$X_1X_2X_4$	a_{124}	- 0, 26
$X_1X_3X_4$	a_{134}	- 1, 803
$X_2X_3X_4$	a_{234}	1, 11
$X_1X_2X_3X_4$	a_{1234}	- 2

III-2-6-4 Test de Student et analyse de la variance

Après avoir réalisé les simulations retenues, il convient d'analyser les résultats obtenus et de procéder à la validation des modèles. Le modèle est la régression polynomiale de la sortie exprimée en fonction des facteurs. Afin d'estimer l'erreur expérimentale sur nos résultats, nous avons répété trois fois l'expérience du milieu de cube en utilisant le test de Student au seuil $(1-\alpha)$ avec $\alpha=0,05$ (tableau III.16).

Tableau III.16: Rendement d'extraction dans les conditions de l'expérience du milieu

N°	pH _i	[Hg] (mM)	m _{NaCl} (g)	Q _{résine} (g)	Rd (%)
1	4,317	0,5	0,036	0,125	81,74
2	4,317	0,5	0,036	0,125	80,23
3	4,317	0,5	0,036	0,125	79,76

Tableau III.17: Analyse de la variance

Caractéristiques	Symbole/équations	Valeurs
Nombre de paramètres	P	4
Numéro de niveau	L	2
Nombre d'essais expérimentaux	N	16
Nombre de tests au point (0,0,0)	n	3
Modèle de variance	v	2
Le rendement moyen à (0,0,0)	$Y_0 = \sum Y_{0i} / 3$	80,60
Variance aléatoire	$S^2 = \sum (Y_{0i} - Y_0)^2 / v$	1,07
La racine carrée de la variance	S	1,034
Facteur de risque (choisi arbitrairement)	α	0,05 (95%) ^a
Facteur t-test de Student	t_v	4,3 ^b
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	$\Delta a_i = \pm t_v \cdot a/2S/N^{0.5}$	1,112
Nombre de coefficients restants	R	9
Réponse du modèle au (0,0,0)	$a_0 (Z_{000})$	88,08
Écart sur rendement moyen	$d = Z_0 - Z(0,0,0) = Z_0 - a_0$	7,50
Erreur sur écart de rendement moyen	$\Delta d = \pm t_{v, \alpha/2} S (1/N + 1/n)^{0.5}$ avec N = 16 & n = 3	2,80
Le rendement moyen pour les tentatives de seize	$Z_m = \sum Z_i / 16$	88,08
variance résiduelle	$S_r^2 = \sum (Z_i - Z_m)^2 / (N - R)$	305,51
Degré de liberté	v_1	8
Degré de liberté résiduelle	v_2	2
Test observé de Fisher	$F_{obs} = S_r^2 / S^2$	285,4
Loi de Fisher-Snedecor	F_{obs}, v_1, v_2	$F(0,95 ; 2, 8) = 19,37^c$

a. $\alpha = 5\%$ a été arbitrairement choisi. Dans ce cas, une confiance de 95% peut être satisfaisante.

b. tables de Student avec deux degrés de liberté à une fiabilité de 95%, $t_{crit}(2; 0,05)$.

c. Voir les tableaux Fisher-Snedecor, $F_{crit} = 19,37$.

La variance σ pour les trois expériences répétées est égale à **1,034**. Le test de Student est évalué étant égal à **1,112** ; par conséquent on néglige tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à **1,112** ; l'équation devient avec les variables codés on a :

$$R(\%) = 88,08 - 3,58 X_3 + 8,892 X_1 X_2 + 2,896 X_1 X_3 - 3,84 X_2 X_3 + 1,31 X_3 X_4 + 2,753 X_1 X_2 X_3 - 1,793 X_1 X_3 X_4 - 1,996 X_1 X_2 X_3 X_4 \quad (III.24)$$

Avec les variables réelles on a :

$$R(\%) = 88,08 - 3,58. m_{NaCl} + 8,892. pH_i. [Hg] + 2,896. pH_i. m_{NaCl} - 3,84. [Hg]. m_{NaCl} + 1,31. m_{NaCl}. m_{chelex100} + 2,753. pH_i. [Hg]. m_{NaCl} - 1,793 X_1. m_{NaCl} . m_{chelex100} - 1,996. pH_i. [Hg]. m_{NaCl}. m_{chelex100} \quad (III.25)$$

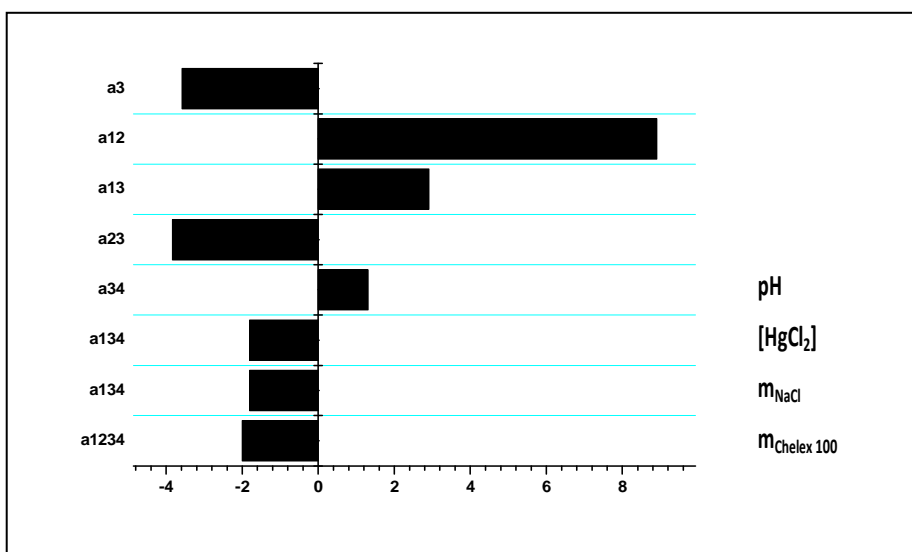


Figure III.61: Présentation graphique des coefficients d'extraction d' Hg^{2+} par la Chelex 100 après l'équation retenue

D'après le modèle présenté ci-dessus, il apparaît que seule la concentration de NaCl et l'effet combiné (pH_i ; concentration initiale d'Hg (II)) qui contrôle l'évolution des rendements. En outre, le test de Fisher a été appliqué pour vérifier si le modèle calculé est valable dans la gamme de paramètres examinés. Le calcul a montré que le test du Fisher observé (285,46) est plus haut que le test du Fisher critique (19,37), indiquant que le modèle peut être appliqué dans la gamme entièrement examinée.

Afin de déterminer les conditions expérimentales maximisant la rétention du mercure (II) par la résine Chelex 100, l'influence de chaque interaction doit être étudiée (figures III.62 à III.68).

III-2-6-5 Interprétation des interactions

Pour expliquer la relation entre l'interaction factorielle et la réponse, le pH_i et la concentration initiale d'Hg (II) sont considérés comme deux variables choisies. Le pH_i et la concentration initiale d'Hg (II) augmentent simultanément. La figure III.62 montre que l'interaction factorielle (X_1X_2) est significative.

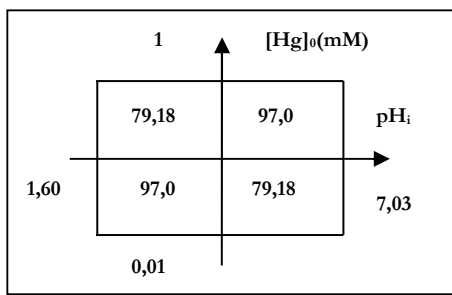


Figure III.62: Interaction factoriel entre le pH_i et la concentration initiale d'Hg(II) (X_1X_2)

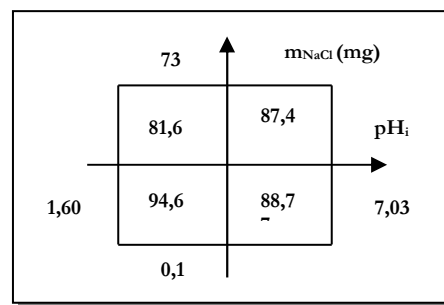


Figure III.63: Interaction factoriel entre le pH_i et la force ionique (X_1X_3)

L'effet négatif du NaCl a été également prouvé par l'interaction pH_i -NaCl (X_1X_3) présentée dans la figure III.63. La rétention décroît avec l'augmentation de pH_i et la dose de NaCl. À partir de cette interaction, la meilleure rétention s'est avérée pour $pH_i = 1,60$ et une quantité de sel NaCl = 0,1 mg

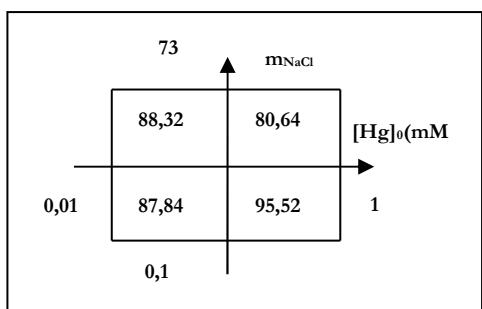


Figure III.64: Interaction factoriel entre la concentration initiale d'Hg(II) et la force ionique

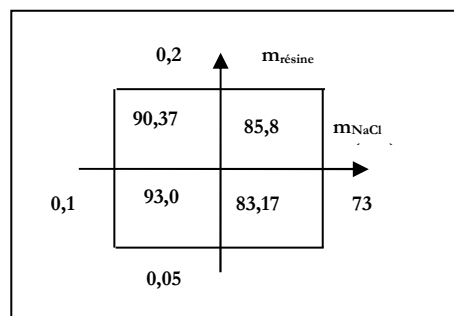


Figure III.65: Interaction factoriel entre la force ionique et la quantité de Chelex 100

Lorsque X_2 et X_3 sont au niveau bas (figure III.64), l'effet d'interaction X_2 avec X_3 est sous la limite d'interprétation de l'erreur de mesure. Lorsque X_2 est au haut niveau, le facteur X_3 diminue significativement l'extraction de mercure. Cependant, l'interaction entre X_3 et X_4 respectivement, au bas et au haut niveau (figure III.65) est légèrement significative sur l'extraction.

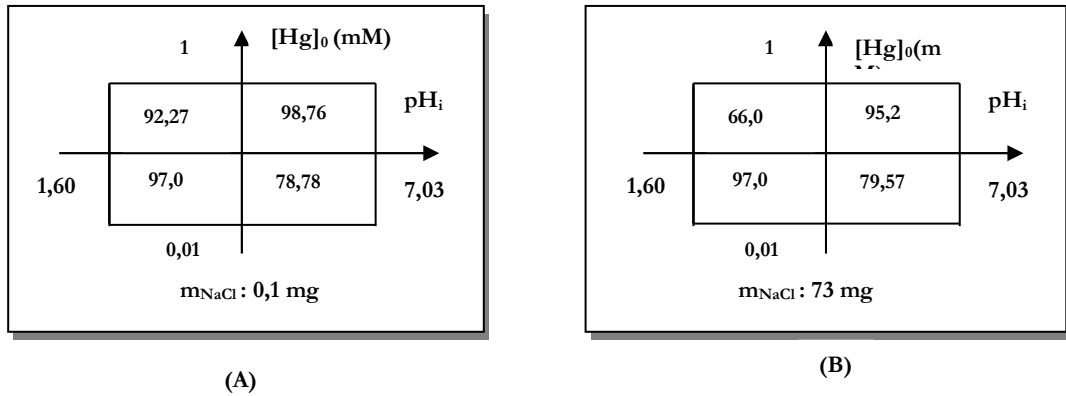


Figure III.66: Interaction factoriel entre le pH_i, la concentration initiale d'Hg(II) et la force ionique (X₁X₂X₃)

A) m_{NaCl} : 0,1 mg ; B) m_{NaCl} : 73 mg

Le pH_i et la concentration initiale d'Hg (II) augmentent simultanément. La figure III.66 montre que l'interaction factorielle est significative.

La réponse d'interaction (X₁X₂) lorsque X₃ est au niveau bas est plus grande que lorsque X₃ est au haut niveau.

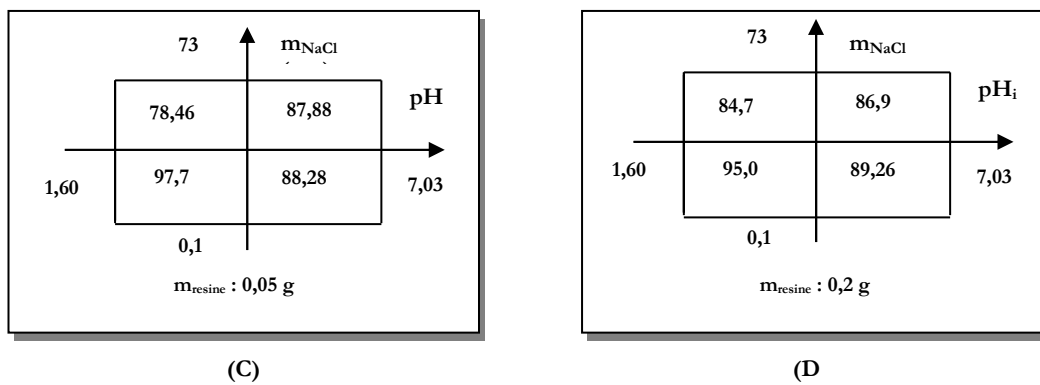


Figure III.67: Interaction factoriel entre le pH_i, la force ionique et la quantité de Chelex 100 (X₁ X₃X₄)

C) m_{resine} : 0,05 g ; D) m_{resine} : 0,2 g

Au niveau bas de X₄, X₃ est extrêmement significatif sur l'extraction d'Hg²⁺ au niveau bas et la rétention s'améliore au haut niveau de X₁ respectivement. Au haut niveau de X₄, les interactions (X₁X₃) ont un léger effet (figure III.67).

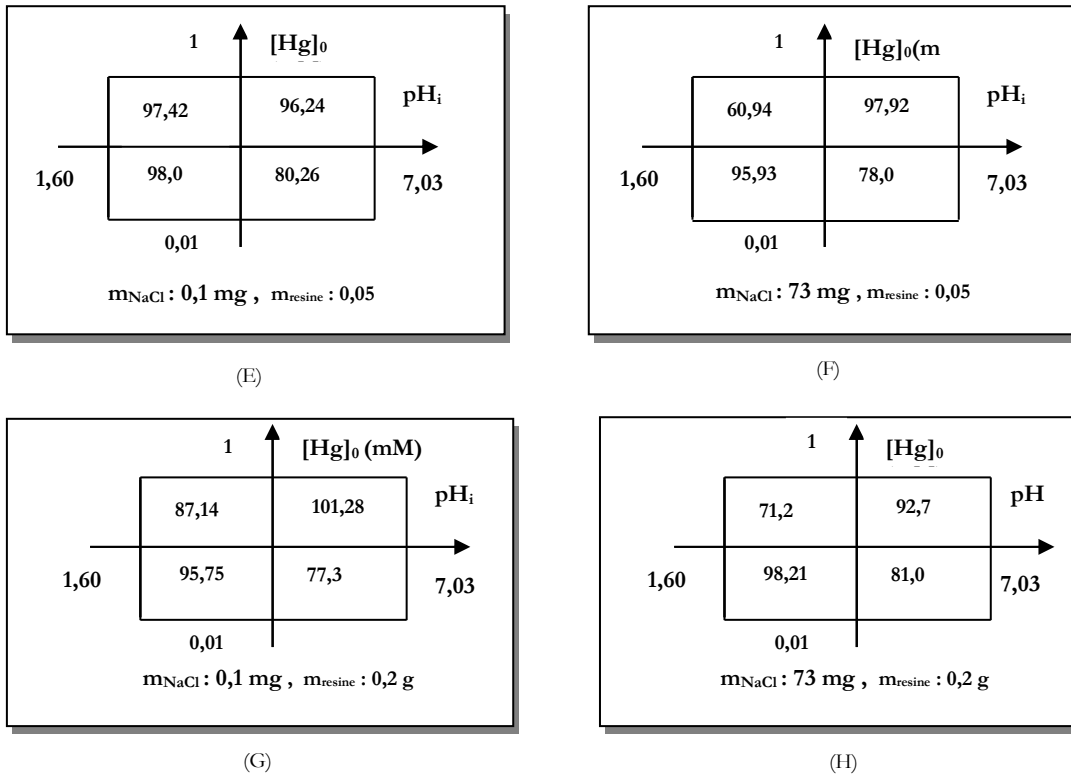


Figure III.68: Interaction factoriel entre le pH_i , la concentration initiale d'Hg(II), la force ionique et la quantité de Chelex 100 ($X_1 X_2 X_3 X_4$)

E) $m_{NaCl} : 0,1 \text{ mg}$, $m_{resine} : 0,05 \text{ g}$; F) $m_{NaCl} : 73 \text{ mg}$, $m_{resine} : 0,05 \text{ g}$; G) $m_{NaCl} : 0,1 \text{ mg}$, $m_{resine} : 0,2 \text{ g}$; H) $m_{NaCl} : 73 \text{ mg}$, $m_{resine} : 0,2 \text{ g}$

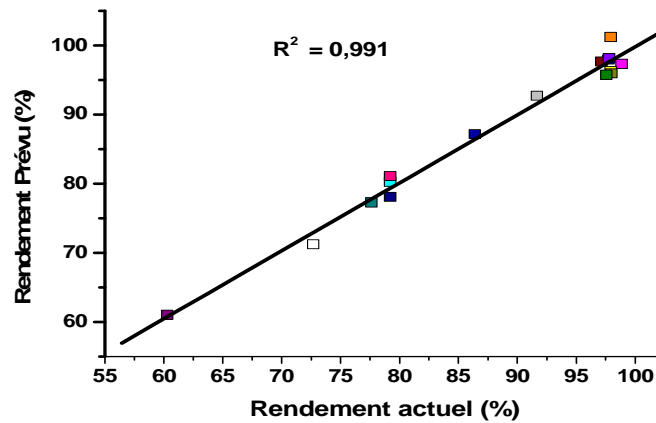


Figure III.69: Les rendements actuels et prévus d'adsorption du mercure (II) par la Chelex 100

La figure III.69 montre la relation entre les valeurs réelles et les valeurs prévues d'extraction d'Hg (II) en solution utilisant la résine Chelex 100. Les données réelles sont la mesure originale de concentration de mercure dans la solution qui a été évaluée utilisant expérimentalement l'Eq. (II.1). D'autre part, les valeurs prévues ont été produites utilisant

l'Eq. (III.15). La valeur assez modérée du coefficient de corrélation R^2 (0,991) a été obtenue entre la réponse expérimentale et prévue (figure III.69). Ceci pourrait être dû à la couverture de vaste gamme de variables de processus dans le nombre limité d'expériences et ou la contribution des termes insignifiants du tableau III.15. Dans ces conditions, les valeurs d'efficacité évaluées d'extraction de mercure restant dans solution par la résine Chelex 100 du pH_i , la concentration initiale d' Hg^{2+} , la force ionique et la quantité de résine sont respectivement, 7,03 ; 1 mM ; 0,1 mg et 0,2 g.

III-2-6-6 Réponses de surface

Afin de voir l'effet combiné des facteurs (pH_i , C, S, Q) sur l'extraction, nous nous sommes intéressés à la représentation à trois dimensions du rendement en fonction de (pH_i , C), (pH_i , S), (pH_i , Q), (C, S), (C, Q) et (S, Q) et cela afin de mieux observer l'influence simultanée de deux facteurs sur l'extraction. Les graphes pour quelques systèmes comme exemples sont représentés ci-dessous :

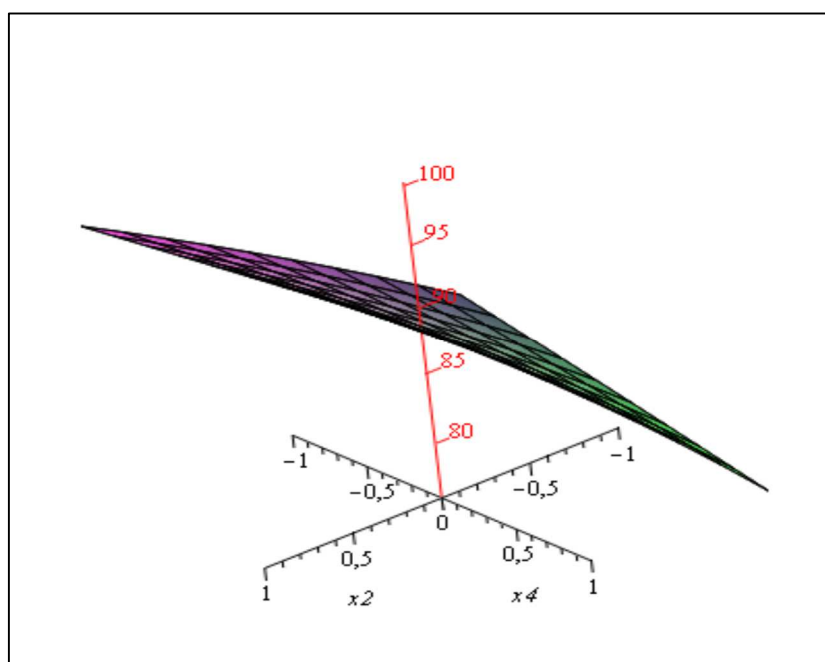


Figure III.70: Surfaces de réponses pour l'extraction des ions Hg(II) par Chelex 100 à pH_i (1,60) et S (73 mg) constants

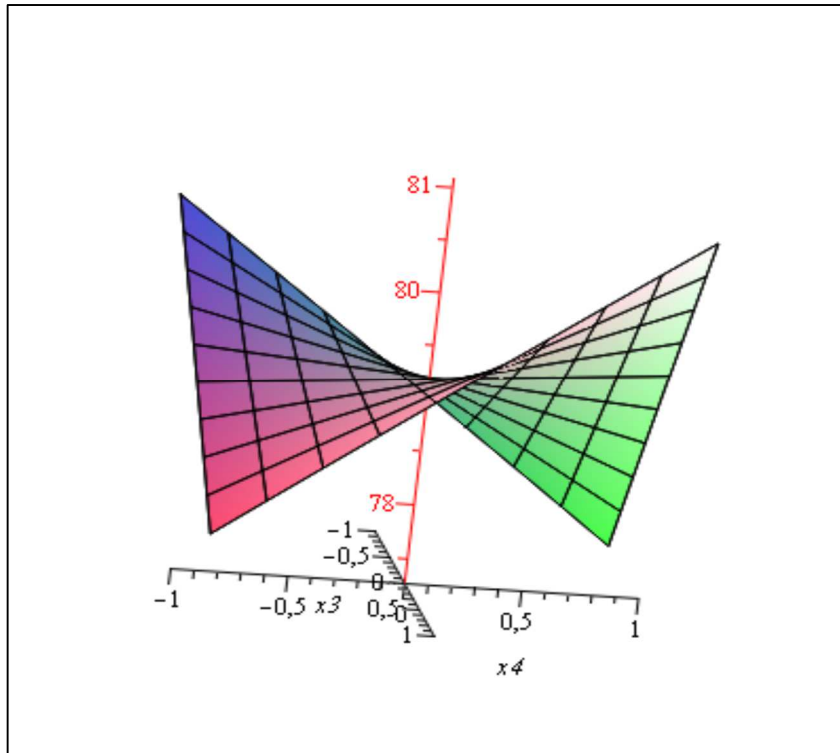


Figure III.71: Surfaces de réponses pour l'extraction des ions Hg(II) par Chelex 100 à pH_i (7,03) et C (0,01 mM) constants

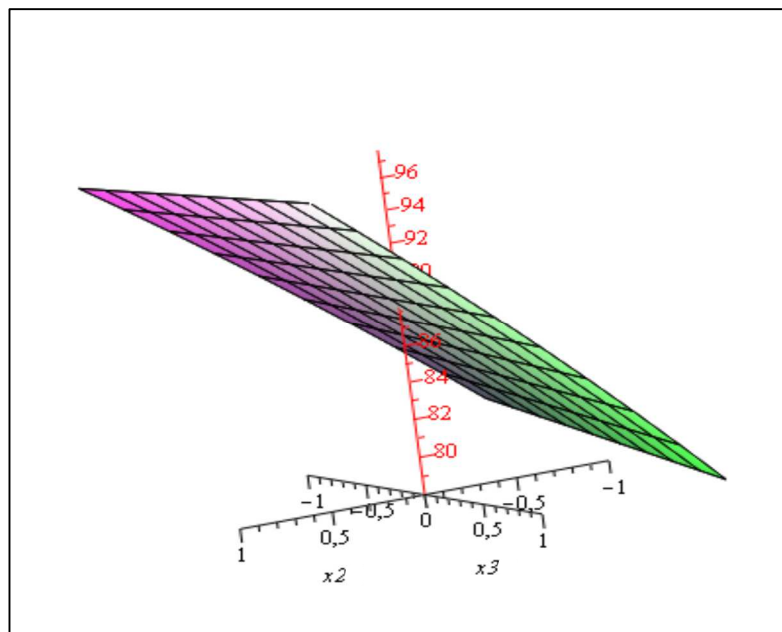


Figure III.72: Surfaces de réponses pour l'extraction des ions Hg(II) par Chelex 100 à pH_i (7,03) et Q (0,05 g) constants

Les surfaces de réponses ont des courbures et présentent un maximum.

III-2-6-7 Conclusion

L'étude paramétrique basée sur la méthodologie des plans d'expériences, nous permet de prévoir l'effet des principaux paramètres $X_1(\text{pH}_i)$, $X_2([\text{Hg}])$, $X_3(m_{\text{NaCl}})$, $X_4(m_{\text{résine}})$ sur le rendement d'extraction de l'Hg (II) par la résine Chelex 100. À l'aide de cette méthodologie, on a optimisé le procédé par les modèles mathématiques codés et réels suivants :

$$R (\%) = 88,08 - 3,58 X_3 + 8,892 X_1 X_2 + 2,896 X_1 X_3 - 3,84 X_2 X_3 + 1,31 X_3 X_4 + 2,753 X_1 X_2 X_3 - 1,793 X_1 X_3 X_4 - 1,996 X_1 X_2 X_3 X_4 \quad (\text{III.24})$$

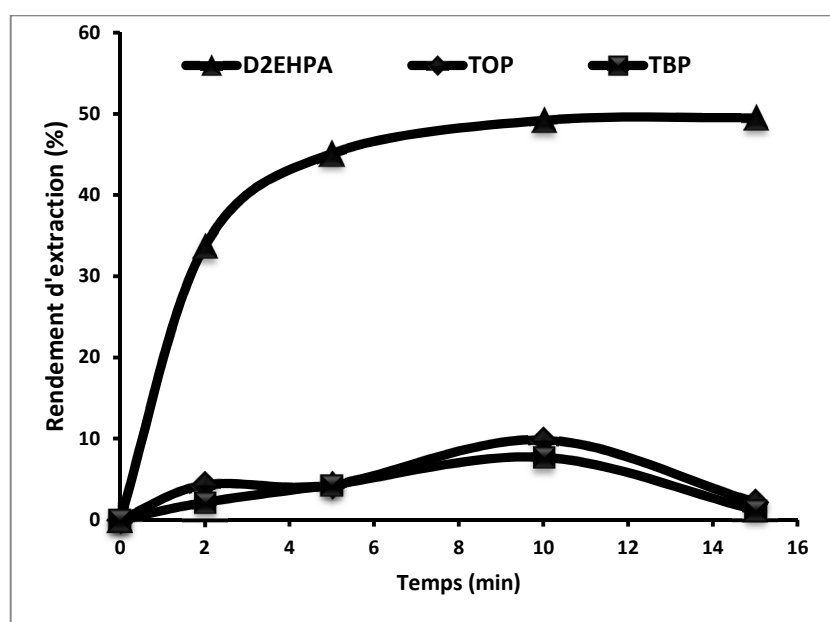
$$R (\%) = 88,08 - 3,58. m_{\text{NaCl}} + 8,892. \text{pH}_i. [\text{Hg}] + 2,896. \text{pH}_i. m_{\text{NaCl}} - 3,84. [\text{Hg}]. m_{\text{NaCl}} + 1,31. m_{\text{NaCl}}. m_{\text{chelex100}} + 2,753. \text{pH}_i. [\text{Hg}]. m_{\text{NaCl}} - 1,793 X_1 m_{\text{NaCl}} . m_{\text{chelex100}} - 1,996. \text{pH}_i. [\text{Hg}]. m_{\text{NaCl}}. m_{\text{chelex100}} \quad (\text{III.25})$$

III-3 TECHNIQUES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

III-3-1 Extraction du samarium (III) par le D2EHPA, TBP et TOP

III-3-1-1 Étude cinétique de l'extraction du Sm(III)

Le temps d'extraction est le temps nécessaire et suffisant d'échange de Sm^{3+} entre la phase aqueuse et la phase organique. On peut le déterminer expérimentalement où des extractions « extractants-solution de Sm(III) » sont réalisées pendant différents temps allant de 2 jusqu'à 15 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.73.



*Figure III.73: Évolution du rendement d'extraction en fonction du temps
[Sm(III)] = 1mM, [D₂EHPA] = 2 mM, [TBP] = 1 mM, [TOP] = 1 mM, $V_{org} = V_{aq} = 5 \text{ mL}$;
 $pH_i = 5,3$; vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{ambiante}$*

La figure III.73 nous permet de remarquer que le maximum de rendement d'extraction est obtenu après un temps égal à 15 minutes pour le D2EHPA, c'est ce temps d'extraction qui va être utilisé comme temps d'agitation pour les différentes extractions qui suivront, et 10 minutes pour les deux extractants solvatants TBP et TOP. Au-delà de ces temps pour le TBP et le TOP, on remarque un début de relargage.

R. Torkaman et Coll. [38] ont mené une étude sur l'extraction par solvant du samarium (III) en milieu nitré par le Cyanex 301 combiné au D2EHPA. Ils ont trouvé un temps d'équilibre de 10 minutes. Cela confirme que notre temps d'équilibre obtenu est proche de celui obtenu dans cette étude.

Y.A. El-Nadi [39] a mené une étude sur l'effet de diluants sur l'extraction du praseodymium et du samarium par le Cyanex 923 en milieu nitré. L'étude cinétique a permis de fixer le temps d'équilibre à 30 minutes. Il a pu prouver que l'effet de solvant et en milieu acide fort influent sur le temps d'équilibre.

Afin de déterminer la variation de la concentration finale en Sm(III) en fonction du temps d'extraction, on porte $\ln(R)$ en fonction de $\ln(t)$. Ceci nous amène à la figure III.74.

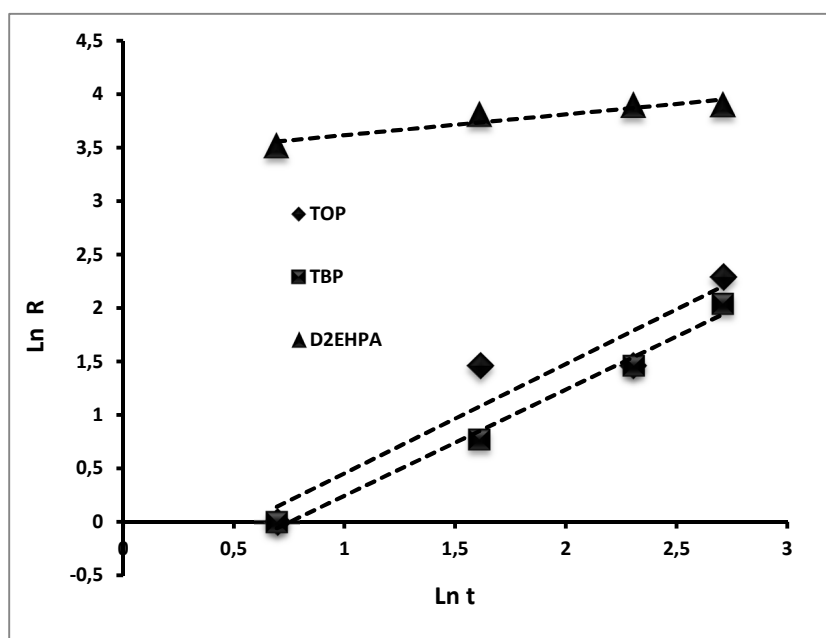


Figure III.74: Évolution du $\ln(R)$ en fonction du $\ln(t)$
 $[Sm(III)] = 1mM, [D_2EHPA] = 2 mM, [TBP] = 1 mM, [TOP] = 1 mM, V_{org} = V_{aq} = 5 mL,$
 $pH_i = 5,3 ; vitesse d'agitation = 1000 tpm, T = T_{ambiante}$

Les équations cinétiques et les valeurs moyennes des constantes d'extraction (K_{ex}) établies avec différents extractants utilisés sont résumées dans le tableau III.18 suivant :

Tableau III.18: Équations et constantes d'extraction du samarium (III) par le D2EHPA, le TBP et le TOP

extractant	D2EHPA	TBP	TOP
Équation	$y = 0,194x + 3,425$	$y = 0,993x - 0,749$	$y = 1,022x - 0,565$
R ²	0,900	0,988	0,896
K _{ex}	30,72	0,472	0,57

Les équations cinétiques sont de la forme : $\ln R = a \ln t + b$. Soit $R(\%) = (e^b) t^a$, dans l'intervalle de t compris entre 2 et 15 min pour le D2EHPA et entre 2 et 10 min pour le TBP et le TOP. L'extraction suit un processus continu sans phénomène d'inflexion avec $k_{ex} = e^b$.

La comparaison des différentes valeurs obtenues permet d'établir pour le pouvoir d'extraction par les trois extractants utilisés vis-à-vis du samarium (III), la séquence suivante :

$$\mathbf{D2EHPA > TOP > TBP}$$

III-3-1-2 Effet de la concentration initiale en Sm(III)

Dans cette étude, on fait varier la concentration initiale en $[Sm^{3+}]$ et on garde constante la concentration de l'extractant (D2EHPA à 2 mM). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.75 suivante :

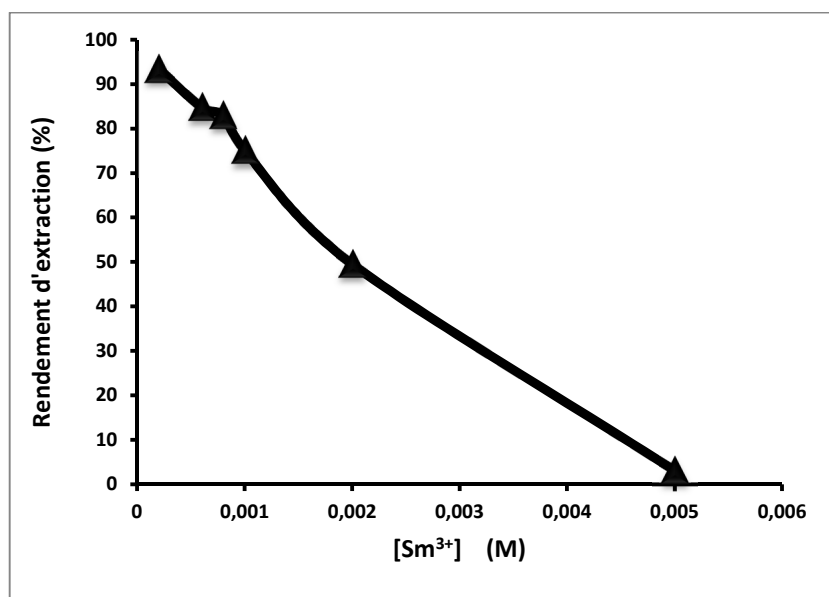


Figure III.75: Effet de la concentration initiale de Sm(III) sur le rendement d'extraction $[D_2EHPA] = 2 \text{ mM}$, $V_{org} = V_{aq} = 5 \text{ mL}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $pH_i = 5,3$; $T = T_{ambiante}$, temps de contact = 15 min

De la figure III.75 on observe que le rendement d'extraction est à son maximum (93,4 %) à une concentration en samarium de 0,2 mM ; au-delà de cette concentration le rendement diminue. Cette chute est due à la saturation de l'extractant qui est fixé à la concentration de 2 mM. Expérimentalement, on peut dire que le rendement maximal est obtenu lorsque le rapport des concentrations molaires entre le Sm(III) et le D2EHPA soit 1/10.

III-3-1-3 Étude de l'effet de pH initial

Le pH initial en phase aqueuse est un facteur important. Le pH_i agit simultanément sur la prédominance des espèces de samarium présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant. L'étude de l'effet de pH initial sur le rendement d'extraction de samarium a été réalisée en variant le pH initial entre 0,89 et 5,30. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure III.76 suivante :

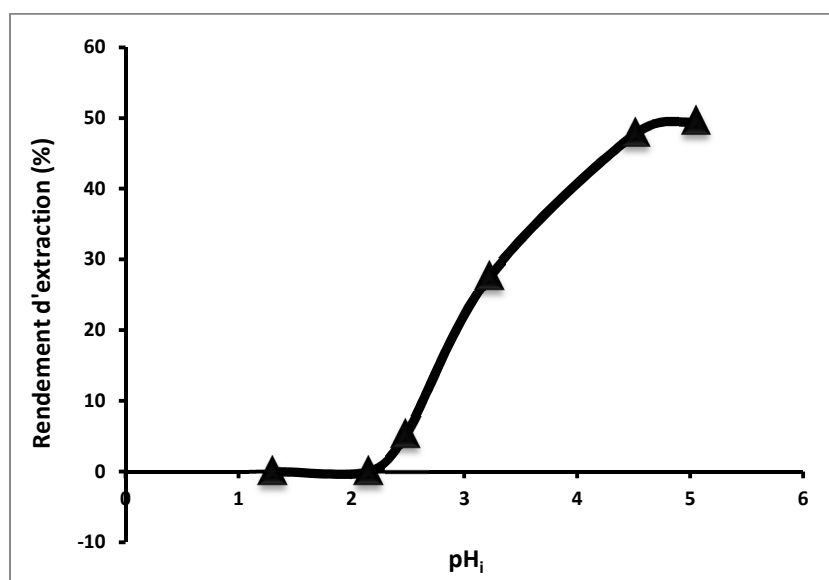


Figure III.76: Évolution du rendement d'extraction en fonction du pH initial, $V_{org} = V_{aq} = 5 \text{ mL}$, temps de contact = 15 min, $[\text{Sm}^{3+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 2 \text{ mM}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

La figure III.76 montre que la quantité de Sm(III) extraite augmente avec le pH initial, où elle atteint un rendement maximal de 57,7% à $\text{pH}_i = 5,3$. On remarque qu'à ce pH, la seule espèce présente est Sm^{3+} (voir figure III.43). Dans un échange cationique, plus le milieu est acide et plus le rendement d'extraction diminue.

N.E. El-Hefny a trouvé que le pH optimum dans l'extraction du samarium par le Cyanex 272 est de 5,1 [40]. Ce pH est proche à celui trouvé dans notre étude.

Afin de pouvoir déterminer l'équation d'extraction à l'équilibre, on trace la courbe qui donne la variation du logarithme népérien du coefficient de distribution en fonction du pH initial (voir figure III.77).

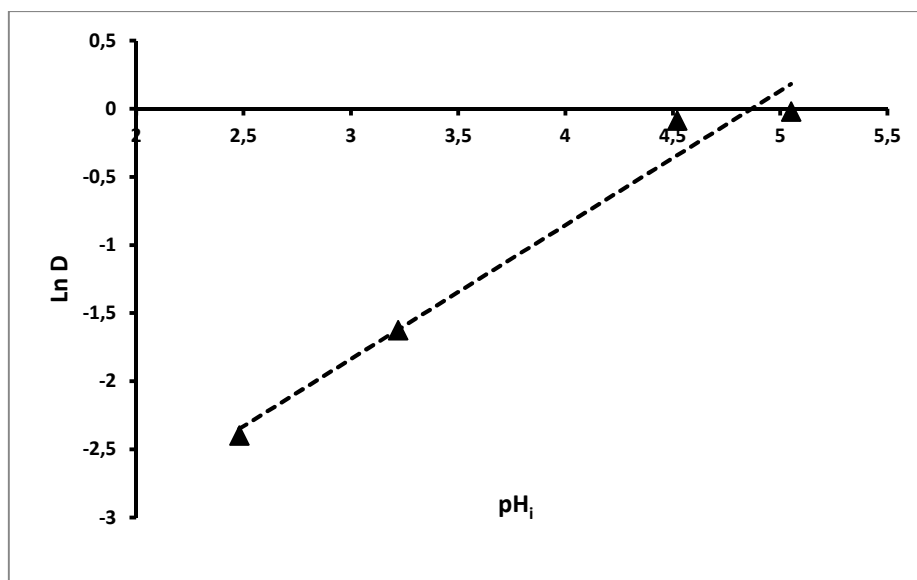


Figure III.77: Évolution du Ln D en fonction du pH initial
 $V_{org} = V_{aq} = 5 \text{ mL}$, temps de contact = 15 min, $[Sm^{3+}] = 1 \text{ mM}$, $[D_2EHPA] = 2 \text{ mM}$,
 vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{ambiante}$

La figure III.77 donne l'évolution de Ln D en fonction de pH_i, d'équation :

$$\text{Ln } D = - 5 + 1,049 \text{ pH}_i \quad (\text{III.26})$$

Les valeurs de D sont calculées à partir des rendements. La valeur de la pente de la droite $\text{Ln } D = f(\text{pH}_i)$ est égale à $1,049 \approx 1$.



III-3-1-4 Effet de la concentration de l'extractant

L'effet de la concentration en D2EHPA est étudié en faisant varier sa concentration de 1 à 60 mM; et en gardant la concentration de samarium constante (1 mM). On a pris une concentration en samarium supérieure à 0,2 mM dans le but d'améliorer le procédé dans la suite de notre étude. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure III.78 suivante :

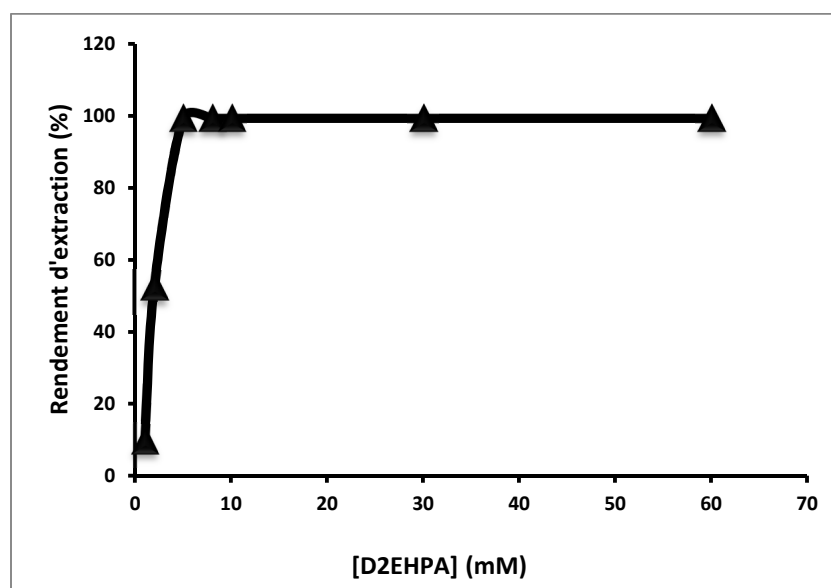


Figure III.78: Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en extractant

$V_{org} = V_{aq} = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 5,3$; $[\text{Sm}^{+3}] = 1 \text{ mM}$, temps de contact = 15 min, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

De la figure III.78, on observe que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de D2EHPA. Le meilleur rendement est atteint (99,6 %) à une concentration égale à 5 mM en D2EHPA et avec une concentration en samarium égale à 1 mM. Il n'est plus nécessaire d'aller à une concentration en D2EHPA supérieure à 5 mM car l'extraction est quasi quantitative. Le rapport molaire D2EHPA/Sm est de 5. On est donc passé de 10 à 5, ce qui a permis d'améliorer les conditions d'extraction.

R. Torkaman et Coll. [38] ont mené une étude sur l'extraction par solvant du samarium en milieu nitré par le Cyanex 301. L'extraction de Sm^{3+} à différentes concentrations (0 à 0,75 M) en extractant fait augmenter le rendement d'extraction à la concentration de 0,5 M [38]. Dans notre cas on consomme beaucoup moins d'extractant, ce qui est économiquement très rentable à échelle industrielle.

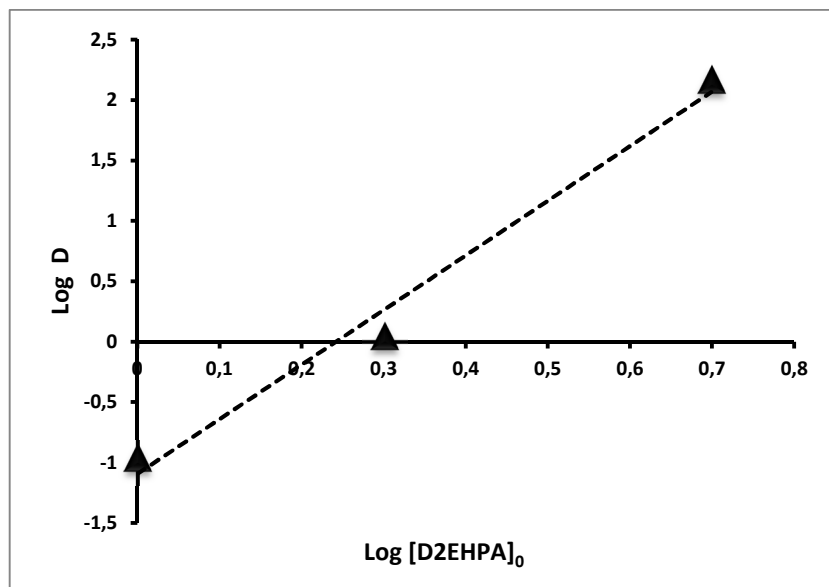


Figure III.79: Évolution du Log D en fonction de la concentration initiale du D2EHPA
 $V_{org} = V_{aq} = 5 \text{ mL}$, $pH_i = 5,3$; $[Sm^{+3}] = 1 \text{ mM}$, temps de contact = 15 min,
vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{ambiante}$

La courbe obtenue est une droite de pente 3/2 ; indiquant la participation de 3 espèces dimérique de D2EHPA dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



La stœchiométrie de l'espèce métallique extraite avec le D2EHPA s'avère être du type ML_3 [38].

Avec une concentration de 5 mM du D2EHPA on trouve que la quantité de Sm(III) retenue est de 93,26 mg/g d'extractant pour une concentration en Sm(III) = 1 mM. Ce résultat est très important en hydrométallurgie, à échelle industrielle.

III-3-1-5 Effet de sel sur l'extraction de Sm(III)

Il est connu à travers les données de la littérature, que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des cations métalliques [41]. La concentration de ces anions étant par ailleurs directement liée à la force ionique du milieu aqueux, il s'avère donc important d'étudier l'influence de cette dernière.

En général, la plupart des métaux dans la nature et dans les rejets se trouvent mélangés à d'autres composés chimiques et se trouvent sous plusieurs formes en fonction de leur origine (minerais) ou en fonction des procédés adoptés pour leur extraction et traitement.

Nous avons essayé dans cette étude de voir l'effet de la présence de différents sels, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et CH_3COONa sur l'efficacité de l'extractant à extraire le samarium. Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ puis de CH_3COONa dans la phase aqueuse sont représentés dans la figure III.80.

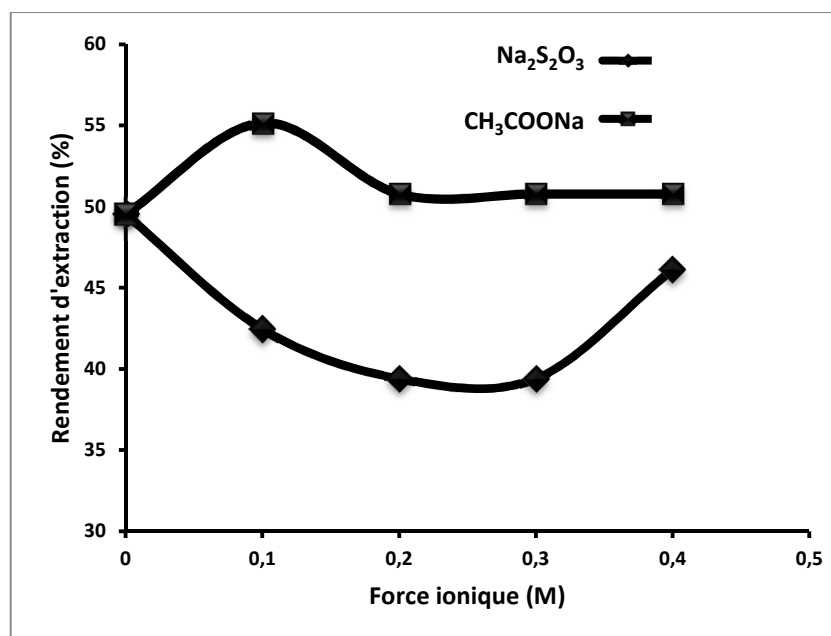


Figure III.80: Variation du rendement d'extraction de Sm(III) en fonction de différentes concentrations de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et CH_3COONa

$V_{org} = V_{aq} = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 5,3$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 2 \text{ mM}$, temps de contact = 15 min,

vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

Les résultats de la figure III.80 montrent que l'addition de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a un effet négatif sur le rendement d'extraction. Tandis que pour CH_3COONa , l'effet positif est obtenu pour une concentration moins que 0,1 M. Au-delà de cette concentration le rendement diminue, mais reste toujours supérieur au rendement sans ajout. Un phénomène de compétition dans l'extraction de Sm^{3+} et Na^+ est probable [42].

III-3-1-6 Effet de la température

L'étude de l'effet de température a été réalisée en effectuant des extractions aux différentes températures : 293 ; 303 ; 308 ; 313 ; 318 ; 323 et 328 K°. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.81 ci-dessous :

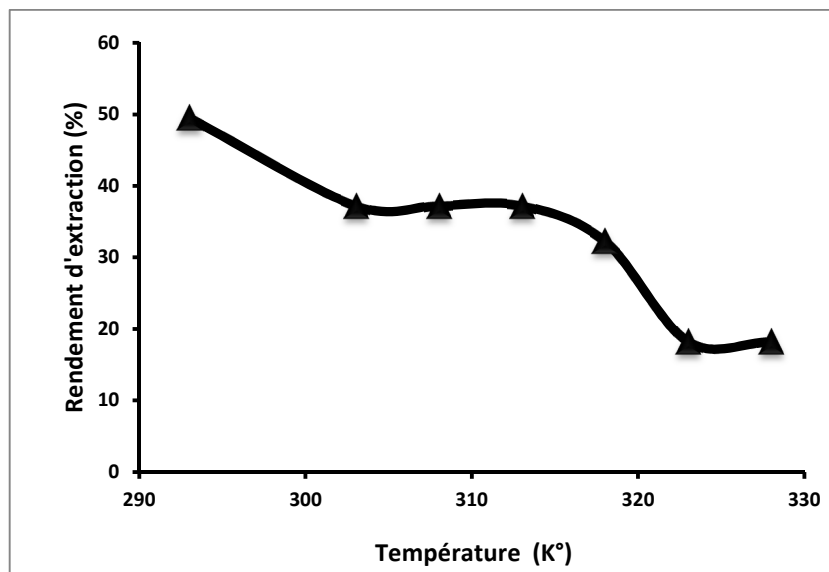


Figure III.81: Évolution du rendement d'extraction en fonction de la température
 $V_{org} = V_{aq} = 5 \text{ mL}$, $pH_i = 5,3$, $[D_2EHPA] = 2 \text{ mM}$, $[Sm(III)] = 1 \text{ mM}$; temps de contact = 15 min,
vitesse d'agitation = 1000 rpm

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures $\leq 60^\circ\text{C}$. Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées ($348^\circ\text{C} - 358^\circ\text{C}$), la décomposition devient plus rapide [43].

La courbe de la figure III.81, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine $[293 \text{ K} - 328 \text{ K}]$ fait diminuer le rendement d'extraction où il passe de 49,53 % à 18,20%. Donc :

Au vu de la décroissance de la courbe avec inversion de pente, il est nécessaire de travailler à température ambiante. En effet, l'augmentation de la température ne favorise pas l'extraction du samarium par le D2EHPA.

L'effet de la température sur l'extraction de Sm(III) par le D2EHPA a été examiné pour $T = 293 ; 303 ; 308 ; 313 ; 318 ; 323$ et 328 K° respectivement. Différents paramètres thermodynamiques ont été calculés et déterminés graphiquement en utilisant les équations citées dans la section (I-1-1-4).

Tableau III.19: Calcul des différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG)

Paramètres thermodynamiques	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)		
			308	313	318
Température (K°)	-	-	308	313	318
Valeurs	-15	-52,2	+1,07	+1,33	+1,6

D'après les valeurs mentionnées dans le tableau précédent on déduit que :

Les valeurs numériques de ΔH et ΔS sont calculées à partir de la pente et de la valeur à l'origine. La valeur positive mais faible de l'énergie libre de Gibbs, comme indiquée dans le tableau III.19 indique la nature non spontanée de l'extraction, tandis que la valeur négative de ΔH° montre que le processus d'extraction est exothermique. Ce qui explique qu'une élévation de température défavorise le procédé d'extraction (principe de Le chatelier). La valeur négative de ΔS° indique la stabilité du complexe, obtenu dans la phase organique.

III-3-2 Effet de synergie

Le coefficient synergique C_s des systèmes mixtes d'extractants, a été étudié pour l'extraction du Sm(III) par les mélanges (D2EHPA + TBP) puis (D2EHPA + TOP) en milieu neutre (Sm(III) sans ajout). Les expériences ont été réalisées en maintenant les concentrations de D2EHPA, TBP et TOP à 1 mM et en faisant varier le volume tout en gardant le volume total constant (5 mL). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III. 82.

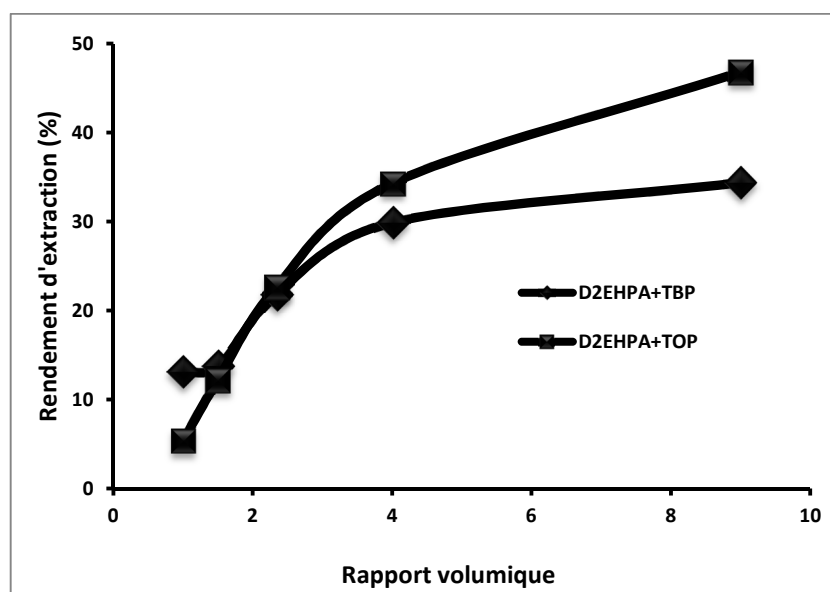


Figure III.82: Évolution du rendement d'extraction en fonction du rapport volumique, $V_{org} = V_{aq} = 5\text{mL}$, $\text{pH}_i = 5,3$; $[\text{D2EHPA}] = [\text{TBP}] = [\text{TOP}] = 1\text{ M}$, temps de contact = 11 min, vitesse d'agitation = 1000 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

Dans certaines conditions bien définies, le mélange de deux agents extractants peut conduire à l'extraction de certains métaux plus forts que ceux produits par une action séparée. Les seuls systèmes d'intérêt pratique sont de combiner l'action d'un échangeur de cations (acide di-alkyl-phosphorique) et un solvant (phosphate neutre). Pour quantifier l'effet de synergie, on a utilisé le coefficient synergique C_s :

$$C_s = \frac{E_{1+2}}{E_1 + E_2} \quad (\text{III.29})$$

Les coefficients synergiques C_s , sont calculés à l'aide de (l'équation III.29), les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.20 suivant :

Tableau III.20 : Représente différents rendements d'extraction du D₂EHPA, TBP, TOP, D₂EHPA/TBP & D₂EHPA/TOP et leur C_s

Rapport volumique D ₂ EHPA : TBP ou TOP	Rendement D ₂ EHPA (%)	Rendement TBP (%)	Rendement TOP (%)	Rendement D ₂ EHPA+TBP (%)	Rendement D ₂ EHPA +TOP (%)	C _s D ₂ EHPA / TBP	C _s D ₂ EHPA / TOP
2,5 : 2,5	33,8	7,28	9,61	1,8	5,64	0,043	0,13
3 : 2	33,8	7,28	9,61	14	12,94	0,34	0,30
3,5 : 1,5	33,8	7,28	9,61	23	24	0,55	0,56
4 : 1	33,8	7,28	9,61	32	36	0,79	0,83
4,5 : 0,5	33,8	7,28	9,61	36	49,89	0,88	<u>1,15</u>

D'après les résultats obtenus dans le tableau précédent on remarque que les coefficients synergiques C_s du mélange D₂EHPA +TOP sont supérieurs à ceux du D₂EHPA+TBP (sauf pour le rapport 3:2), Seul le rapport volumique (4,5 : 0,5) entre le D₂EHPA et le TOP, a produit un effet synergique C_s = **1,15** >1 dans un faible domaine de concentration (0,001–0,001 M).

R. Torkaman et coll. [38] ont montré dans l'extraction du samarium que l'addition du D₂EHPA au Cyanex 301 conduit à un effet synergique dans le domaine de concentration (0,01–0,05 M).

III-3-3 Conclusion

L'étude cinétique de l'extraction de l'ion samarium (III) par différents extractants, D₂EHPA, TBP et TOP a montré que le temps d'extraction par le D₂EHPA est de 15 min, différent de celui du TBP ou du TOP qui est de 10 min. Après ces temps d'extraction (10 min) on observe un phénomène de relargage.

L'extraction du samarium (III) en milieu nitré par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique a été étudiée en fonction des paramètres suivants :

➤ concentration en D₂EHPA : l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D₂EHPA. Ce résultat est dû à la disponibilité d'une quantité supérieure d'extractant pour complexer le cation présent en phase aqueuse.

- l'étude de l'effet de la force ionique a montré que l'ajout de l'acétate de sodium jusqu'à une concentration de 0,5 M, améliore sensiblement le rendement d'extraction, et un effet négatif est obtenu pour le thiosulfate de sodium.
- le rapport volumique du (D2EHPA : TBP) ne produit pas un effet synergique, et le rapport volumique du (D2EHPA : TOP) donne un effet synergique seulement dans le rapport (4,5 :0,5).
- le rendement d'extraction atteint son maximum à des concentrations très faibles de samarium, mais lorsque la concentration augmente le rendement diminue, cette chute est due à la saturation de l'extractant, où elle atteint sa valeur maximale de 93,4 % à une concentration égale à 0,2 mM.
- le meilleur rendement est atteint (99,6 %) à une concentration égale à 5 mM en D2EHPA et avec une concentration en samarium égale à 1 mM correspondant à 93,26 mg/g.
- le rendement d'extraction augmente rapidement avec l'augmentation de pH initial. Il atteint une valeur maximale de 49,53 % à pH initial 5,05 ; ceci montre que la diminution de l'acidité initiale de la phase aqueuse fait augmenter le rendement. Ce constat apporte une preuve supplémentaire que l'extraction se fait par échange cationique entre le D2EHPA et la phase aqueuse.
- l'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [298 K°– 328 K°] fait diminuer le rendement d'extraction. La valeur négative ΔS indique la stabilité du complexe formé dans la phase organique, la valeur négative de ΔH montre que le processus d'extraction est exothermique. Ce qui explique qu'une élévation de température défavorise le procédé d'extraction (principe de Le Chatelier), et les valeurs positives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) indique la nature non spontanée de l'extraction.
- la stœchiométrie du complexe extrait a été déterminée par la méthode des pentes. Le complexe organométallique extrait dans la phase organique est du type SmL_3 . L'équilibre d'extraction du samarium (III) peut être décrit comme suit:



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Manoucherhi, A. Bermond, *Analytica Chimica Acta*, 557, 337–343, **2006**.
- [2] L.C. Lin, R.S. Juang, *Chemical Engineering Journal*, 132, 205–213, **2007**.
- [3] S.N. Willie, Y. Iida, J.W. McLaren, *Atomic Spectroscopy*, 19 (3), 67-72, **1998**.
- [4] R.A. Nickson, S.J. Hill, P.J. Worsfold, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 75, 57-69, **1999**.
- [5] M.J. Bloxham, S.J. Hill, P.J. Worsfold, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 935-938, **1994**.
- [6] B. Moreton, J-M Fernandez, *Fiche Opération ZoNéCo*, **2006**.
- [7] A. Sari, M. Tuzen, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 500–507, **2009**.
- [8] G. Bayramoglu, I. Tuzen, G. Celik, M. Yilmaz, A. Yakup, *International Journal of Mineral Processing*, 81, 35–43, **2006**.
- [9] K. W. Warnken, D. Tang, G. A. Gill, P. H. Santschi, *Analytica Chimica Acta*, 423, 265-276, **2000**.
- [10] A. Kadous, *Thèse Doctorat d'Etat, U.A.B.B., Tlemcen, Algérie*, **2011**.
- [11] X. Ma, Y. Li, Z. Yeb, L. Yanga, L. Zhoua, L. Wanga, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1348–1354, **2011**.
- [12] P. Barkakati, A. Begum, M. Lal Das, P.G. Rao, *Chemical Engineering Journal*, 161, 34–45, **2010**.
- [13] J. Bayo, *Chemical Engineering Journal*, 191, 278–287, **2012**.
- [14] Y. S. Ho, G. McKay, *Water, Air, and Soil Pollution*, 158, 77–97, **2004**.
- [15] N. Ferrah, O. Aberrahim, M. A. Didi, D. Villemin, *Journal of Chemistry Volume* **2013**.
- [16] J. Francisco, M. Alonso, L. J. Lozano, *Chemosphere*, 57, 789–793, **2004**.
- [17] F. Gode, E. Pehlivan, *Journal of Hazardous Materials, B* 136, 330–337, **2006**.
- [18] M. Chanda, K.F. Odriscoll, G.L. Rempel, *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 8 (1), 85–95, **1988**.
- [19] Y. Gao, E. D. Canck, M. Leermakers, W. Baeyens, P.V. Der Voort, *Talanta*, 87, 262–267, **2011**.
- [20] A. Amara-Rekkab, M. A. Didi, *European Chemical Bulletin*, 3 (9), 860-868, **2014**.
- [21] D. Li, X. Chang, Z. Hu, Q. Wang, R. Li, X. Chai, *Talanta*, 83, 1742–1747, **2011**.
- [22] H. Aghyan, A.R. Mahjoub, A.R. Khanchi, *Chemical Engineering Journal*, 225, 509–

- 519, **2013**.
- [23] E. Taboada, G. Cabrera, G. Càrdenas, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48 (1), **2003**.
- [24] M. D. Sabti, *Engineering technologist*, 26 (5), 496-500, **2008**.
- [25] X-Z Liu, S. Zang, D. Fang Li, J. Wang, L. Ning, *Chemical Research in Chinese Universities*, 22, 111-113, **2006**.
- [26] S. Mustafa, K.H. Shah, A. Naeem, M. Waseem, M. Tahir, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 1–5, **2008**.
- [27] L. Huai, L. Jianzheng, C. Zifang, K. Weishi, *Procedia Environmental Sciences* 16, 646-655, **2012**.
- [28] N.A. Oladoja, C.O. Aboluwoye, Y.B. Oladimeji, *Turkish journal engineering science*, 32, 303-312, **2008**.
- [29] S. Mustafa, K.H. Shah, A. Naeem, M. Waseem, M. Tahir, *Desalination*, 264, 108–114, **2010**.
- [30] G-F. Chen, M-H. Liu, *BioResources*, 7 (1), 298-314, **2012**.
- [31] M. Amara, H. Kerdjoudi, *Desalination*, 168, 195-200, **2004**.
- [32] S. A. Cavaco, S. Fernandes, M.M. Quina, L.M. Ferreira, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 634–638, **2007**.
- [33] Z. Yu, T. Qi, J. Qu, L. Wang, J. Chu, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 406–412, **2009**.
- [34] I.M. El-Naggar, E.A. Mowafy, Y.F. El-Aryan, M.G. Abd El-Wahed, *Solid State Ionics*, 178, 741–747, **2007**.
- [35] G. Sado, M. Christine, *Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité*, Nouvelle édition, AFNOR, **2000**.
- [36] G.E. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, "Statistics for experiments", Deuxième édition John Wiley and Sons. New –York, 633, **2005**.
- [37] J. Goupy, «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris, 303, **2001**.
- [38] R. Torkaman, M.A. Moosavian, M. Torab-mostaedi, J. Safdari, *Hydrometallurgy*, 137, 101–107, **2013**.
- [39] Y.A. EL-Nadi, *Journal of Rare Earths*, 28 (2), 215, **2010**.
- [40] N.E. EL-Hefny, Y.A. EL-Nadi, J.A. Daoud, *Separation and Purification Technology*, 75, 310–315, **2010**.
- [41] D. Barkat, thèse de doctorat d'état, Université des sciences et de la technologie,

USTO-MB, Oran, **2001**.

[42] N. Ferrah, O. Abderrahim, M.A.Didi, D. Villemin, *Desalination*, 269, 17–24, **2011**.

[43] W, M. Kluwe, J. Huff, E. Hb Matthews, R. Irwin, J.K.Haseman, *Carcinogèneses*, 6, 1577- 1583, **1985**.

CONCLUSION GÉNÉRALE
ET
PERSPECTIVES

Le travail réalisé dans ce travail concerne l'utilisation de différents extractants à savoir, la résine Chelex 100, la résine Amberlite IRC 50, l'acide di(2-éthyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA), le tributylphosphate (TBP) et le tri-iso-octyl phosphate (TOP) et leurs utilisations dans les opérations d'extractions liquide-solide et liquide-liquide du mercure (II), cadmium (II), le mélange (mercure (II)- cadmium (II)) et du samarium (III).

Notre étude expérimentale, basée sur les deux techniques, a eu pour objectif d'étudier les performances des extractants et d'en déduire leurs conditions optimales d'extraction.

Avant d'entamer les études extractives vis-à-vis de nos cations, nous avons commencé par le dosage spectrométrique de l'Hg(II), Cd(II) et le mélange [Hg(II)- Cd(II)] par le Pyridyl-azo-naphthol (PAN) en variant le pH du milieu et les proportions stœchiométriques. Les résultats ont révélé que la stœchiométrie du complexe (métal-PAN) formé est de (1:2) dans l'éthanol.

L'extraction liquide-solide des cations Hg(II), Cd(II) et leur mélange par la résine « Chelex 100» a permis de retenir les conclusions suivantes :

* La cinétique d'extraction du cadmium (II) (30 min) est plus rapide que la cinétique d'extraction du mercure (II) (140 min). Les rendements d'extractions maximaux sont obtenus pour une concentration en Hg(II) et Cd(II) entre 0,5 et 0,8 mM avec un pH initial de la solution de 5,7 et une quantité de résine de 0,125g. L'ajout du chlorure de sodium à la phase aqueuse contenant les cations Hg(II) et Cd(II) a un effet négatif sur le rendement d'extraction. Les capacités de sorption en ions Cd(II) et Hg(II) par la résine Chelex 100 sont respectivement $q_e = 10,34$ et $12,75$ mg/g.

* Les résultats de suivi de l'évolution de rendement d'extraction du mélange (mercure (II)-cadmium(II)) en milieu aqueux, dans différentes conditions, ont montré que l'équilibre d'extraction est atteint après 20 minutes d'agitation. Le meilleur rendement d'extraction du mélange a été obtenu pour une concentration en métal entre 0,5 et 1 mM. L'efficacité d'extraction atteint le maximum dans un domaine supérieur à $pH_i > 2,6$. L'étude de l'effet de la force ionique a montré que l'ajout de chlorure de sodium a un effet négligeable sur le rendement d'extraction. Le rendement d'extraction du mélange (Hg(II)-Cd(II)) par la Chelex 100 à l'équilibre est de 97,1 % correspondant à une capacité d'adsorption 15,29 mg/g de résine.

* Les résultats expérimentaux suivent le modèle du pseudo-premier-ordre. Le modèle de diffusion à travers le film est valide dans le cas de la rétention des métaux étudiés, ce qui indique que le transfert de masse à travers la couche limite constitue un facteur limitant. Le modèle de Freundlich décrit mieux le comportement de sorption des cations métalliques étudiés.

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 (1 mM) à partir de la résine sodique (Chelex 100) est très rapide, l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes. Le rendement d'extraction chute si le volume de la phase aqueuse dépasse 5 mL. La vitesse d'agitation n'a aucun effet sur le rendement d'extraction au-delà de 200 tpm. Le rendement d'extraction de samarium est meilleur lorsque la concentration initiale en Sm(III) est entre 0,6 et 1 mM. La valeur optimale du pH est dans l'intervalle [2,15 - 3,22]. L'ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou de KSCN ont un effet négatif sur l'extraction de samarium. 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 est stable ($\Delta S < 0$).

* 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'étape déterminante du processus d'extraction est celle de la diffusion à travers le film et de la diffusion dans les pores de la résine Chelex 100 des cations Sm(III) à des concentrations initiales de 0,2 et 1 mM respectivement. Le modèle de Langmuir décrit mieux le comportement de sorption des ions Sm^{3+} sur la résine Chelex 100.

* L'élution de la résine Chelex 100 chargée en Sm(III) est possible par l'utilisation de HCl ou de HNO_3 (1 M). L'élution est presque totale au bout d'une heure d'agitation.

L'adsorption de Sm (III) sur l'Amberlite IRC 50 sous forme (H^+) et (Na^+) à partir de solutions aqueuses a été étudiée. Il a été démontré que :

* Le pH 9,3 est le meilleur pH pour obtenir la quantité maximale d'adsorption, l'équilibre d'adsorption peut être obtenu dans un délai de 30 et 5 min pour la sorption samarium par l'Amberlite IRC 50 (H^+) et l'Amberlite IRC50 (Na^+), à une concentration de 1 mM et une quantité de résine 0,15 g.

* L'étude de la cinétique révèle que le taux d'adsorption est limité par la diffusion à travers le film. L'étude thermodynamique indique que le procédé d'adsorption est spontané et exothermique pour l'Amberlite IRC 50 sous forme (Na⁺) et endothermique pour l'Amberlite IRC 50 sous forme (H⁺).

L'étude paramétrique basée sur la méthodologie des plans d'expériences, a permis de prévoir l'effet des principaux paramètres X₁(pH_i), X₂([Hg]), X₃(m_{NaCl}), X₄(m_{résine}) sur le rendement d'extraction de l'Hg(II) par la résine Chelex 100. Les équations du rendement d'extraction en fonction des paramètres étudiés sont :

$$R (\%) = 88,08 - 3,58 X_3 + 8,892 X_1 X_2 + 2,896 X_1 X_3 - 3,84 X_2 X_3 + 1,31 X_3 X_4 + 2,753 X_1 X_2 X_3 - 1,793 X_1 X_3 X_4 - 1,996 X_1 X_2 X_3 X_4$$

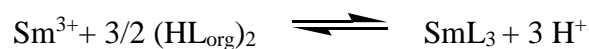
$$R (\%) = 88,08 - 3,58 \cdot m_{NaCl} + 8,892 \cdot pH \cdot [Hg] + 2,896 \cdot pH \cdot m_{NaCl} - 3,84 \cdot [Hg] \cdot m_{NaCl} + 1,31 \cdot m_{NaCl} \cdot m_{chelex100} + 2,753 \cdot pH \cdot [Hg] \cdot m_{NaCl} - 1,793 X_1 m_{NaCl} \cdot m_{chelex100} - 1,996 \cdot pH \cdot [Hg] \cdot m_{NaCl} \cdot m_{chelex100}$$

L'étude cinétique de l'extraction liquide-liquide de l'ion de samarium par différents extractants, D2EHPA, TBP et TOP a montré que le temps d'extraction par le D2EHPA est de 15 min, différent du TBP et TOP qui est de 10 min. L'extraction du samarium (III) en milieu nitré par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique a été étudiée en fonction des paramètres suivants :

* L'efficacité d'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA, l'ajout de l'acétate de sodium jusqu'à une concentration de 0,5 M améliore sensiblement le rendement d'extraction, et pour le thiosulfate de sodium on a obtenu un effet positif à une concentration de 0,1 M. Le rendement d'extraction atteint 93,4 % à une concentration initiale en samarium (III) égale à 0,2 mM. Le rendement d'extraction augmente rapidement avec une capacité d'adsorption maximale de 49,53 % à pH initial 5,3. L'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [308 K° – 318 K°] fait diminuer le rendement d'extraction. La valeur négative ΔS indique la stabilité du complexe formé dans la phase organique, la valeur négative de ΔH montre que le processus d'extraction est exothermique. Ce qui explique qu'une élévation de température défavorise le procédé d'extraction, et les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) indique la nature spontanée de l'extraction.

* Le rapport volumique (D2EHPA/TBP), ne produit pas un effet synergique, et le rapport volumique (D2EHPA/TOP) donne un effet synergique seulement pour le rapport volumique (4,5 /0,5) (mL/mL).

* La stœchiométrie du complexe extrait a été déterminée par la méthode des pentes. Le complexe organométallique extrait dans la phase organique est du type SmL₃. L'équilibre d'extraction du samarium (III) peut être décrit comme suit :



Comme perspectives, de nombreuses recherches restent encore à réaliser pour trouver les meilleures conditions qui permettent de développer des procédés d'extraction d'autres métaux tels que le chrome, le cuivre par la résine Chelex 100 et l'Amberlite IRC 50.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES SCHEMAS

Schéma I.1:	Les groupements les plus utilisés pour la fonctionnalisation des résines.....	15
Schéma I.2:	Structure de la Chelex 100.....	18
Schéma I.3:	Structure dimère du D2EHPA	30
Schéma I.4:	Le tributylphosphate.....	33
Schéma I.5:	Le tri-iso-octyl phosphate.....	38
Schéma I.6:	Représentation schématique du complexe formé entre le mercure (II) et l'o-benzenedithiol de cellulose modifiée.....	44
Schéma I.7:	Structure proposée de chélation d'Hg(II) sur CCTS-TAA.....	45
Schéma I.8:	1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol (TAN).....	45
Schéma I.9:	Structure de l'Aliquat 336.....	46
Schéma I.10:	La synthèse proposée pour la résine PS-TETA.....	48
Schéma I.11:	Structure des pyridyl ketoximes.....	49
Schéma II.1:	Structure chimique du 1-(2-PyridylAzo)-2-Naphtol (PAN).....	68
Schéma II.2.a:	Structure de l'acide chromatopique.....	70
Schéma II.2.b:	Structure de l'acide 3-o-aminophenylarsonique.....	70
Schéma II.2.c:	Structure de l'Arzénazo (III).....	70

LISTE DES FIGURES

Figure I.1:	Extraction sur phase solide.....	06
Figure I.2:	Étapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide.....	10
Figure I.3:	Principe d'une extraction liquide-liquide	21
Figure II.1:	Structure proposée pour le complexe du PAN avec les métaux types M (II).....	69
Figure III.1:	Spectre de complexation du Hg(II) par le PAN à pH 5,5 ; [PAN] = [Hg ²⁺] = 1 M, ratio molaire ([Hg ²⁺]/ [PAN]) des différent spectres: 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1.....	80
Figure III.2:	Spectre de complexation du Hg(II) par le PAN à pH 10,0 ; [PAN] = [Hg ²⁺] = 1 M, ratio molaire ([Hg ²⁺]/ [PAN]) des différent spectres: 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1.....	80
Figure III.3:	Spectre de complexation du Hg(II) par le PAN à pH 13,0 ; [PAN] = [Hg ²⁺]	

	= 1 M, ratio molaire ($[Hg^{2+}] / [PAN]$) des différent spectres: 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1.....	81
Figure III.4:	Cinétique d'extraction d'Hg(II) et Cd(II) par Chelex-100. Concentration initiale d'ion = 1 mM, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _{i (Cd)} =3,9 et pH _{i (Hg)} =5,7.....	82
Figure III.5:	Effet de la concentration initiale de Cd(II) et d'Hg(II) sur le rendement d'extraction par Chelex-100. Temps de contact _{Cd(II)} = 30 min, temps de contact _{Hg(II)} = 140 min, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _{i (Cd)} =3,9 et pH _{i (Hg)} =5,7.....	83
Figure III.6:	Différentes formes de la résine Chelex 100 en fonction du pH.....	84
Figure III.7:	Effet du pH sur le rendement d'extraction d'Hg(II) et Cd(II) par Chelex 100. Temps de contact _{Cd(II)} = 30 min, temps de contact _{Hg(II)} = 140 min, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, concentration initiale du métal= 1 mM.....	84
Figure III.8:	Effet de quantité de résine Chelex 100 sur le rendement d'extraction d'Hg(II) et Cd(II). Temps de contact _{Cd(II)} = 30 min, temps de contact _{Hg(II)} = 140 min, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, concentration initiale du métal= 1 mM, pH _{i (Cd)} =3,9 et pH _{i (Hg)} =5,7.....	85
Figure III.9:	Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction d'Hg(II) et Cd(II). Temps de contact _{Cd(II)} = 30 min, temps de contact _{Hg(II)} = 140 min, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, concentration initiale du métal= 1 mM, pH _{i (Cd)} =3,9 et pH _{i (Hg)} =5,7.....	86
Figure III.10:	Cinétique d'extraction du mélange [Hg(II) -Cd(II)] par Chelex-100. Concentration initiale du mélange = 1 mM, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =4,75.....	87
Figure III.11:	Effet de la concentration initiale du mélange [Hg(II) -Cd(II)] sur la capacité de sorption et le rendement d'extraction par Chelex-100. Temps de contact = 20 min, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =4,75.....	88
Figure III.12:	Fraction du cadmium et mercure en fonction pH (CHEAQS).....	89
Figure III.13:	Effet du pH sur le rendement d'extraction du mélange [Hg(II) -Cd(II)] par Chelex 100. Temps de contact = 20 min, concentration initiale du mélange = 1 mM, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et	

	pH _i =4,75.....	90
Figure III.14:	Effet de quantité de résine sur la capacité de sorption et le rendement d'extraction du [Hg(II)-Cd(II)] par Chelex-100. Temps de contact = 20 min, concentration initiale du mélange = 1 mM, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =4,75.....	91
Figure III.15:	Effet de concentration de NaCl sur le rendement d'extraction. Temps de contact = 20 min, concentration initiale du mélange = 1 mM, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =4,75.....	92
Figure III.16:	Application du modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique de sorption des ions Hg(II), Cd(II) et leur mélange par la résine Chelex 100: w= 0,1 g, [Hg(II)]=[Cd(II)]= [Hg(II)-Cd(II)]= 1mM, V= 5 mL.....	93
Figure III.17:	Application du modèle de pseudo second ordre à la cinétique de sorption des ions Hg(II), Cd(II) et leur mélange par la résine Chelex 100: [Hg(II)]=[Cd(II)]= [Hg(II)-Cd(II)]= 1 mM, w = 0,1 g, V _{sol} = 5mL.....	94
Figure III.18:	La diffusion intra-particulaire des ions Hg(II), Cd(II) et leur mélange par la résine Chelex 100: [Hg(II)]=[Cd(II)]= [Hg(II)-Cd(II)]= 1mM, W = 0,1 g, V= 5mL.....	96
Figure III.19:	Application du modèle d'Elovitch à la cinétique de sorption des ions Hg(II), Cd(II) et leur mélange par la résine Chelex 100: [Hg(II)]=[Cd(II)]= [Hg(II)-Cd(II)]= 1 mM, w = 0,1 g, V _{sol} = 5mL.....	97
Figure III.20:	Évolution de {-ln (1 - F)} en fonction du temps, w = 0,1 g, vitesse d'agitation= 1000 tpm, T = T _{ambiante} , pH _i (Cd) =3,9 ;pH _i (Hg) =5,7 et pH _i (Hg-Cd)=4,75, V = 5 mL.....	98
Figure III.21:	Évolution de {-ln (1-F ²)} en fonction du temps, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, pH _i (Cd) =3,9 ; pH _i (Hg) =5,7 et pH _i (Hg-Cd)=4,75, V = 5 mL.....	99
Figure III.22:	Évolution de {3 - 3(1 - F) ^{2/3} - 2F} en fonction du temps, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _i (Cd) =3,9 ; pH _i (Hg) =5,7 et pH _i (Hg-Cd)=4,75.....	100
Figure III.23:	Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cd(II) par la résine Chelex 100, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} C, vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _i (Cd) =3,9	101
Figure III.24:	Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Cd(II) par la résine Chelex 100,	

	w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _i (Cd) =3,9.....	102
Figure III.25:	Isotherme de Temkin pour l'extraction de Cd(II) par la résine Chelex 100, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _i (Cd) =3,9.....	102
Figure III.26:	Isotherme de Langmuir pour l'extraction d'Hg(II) par la résine Chelex 100, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _i (Hg) =5,7.....	103
Figure III.27:	Isotherme de Freundlich pour l'extraction d'Hg(II) par la résine Chelex 100, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _i (Hg) =5,7.....	104
Figure III.28:	Isotherme de Temkin pour l'extraction d'Hg(II) par la résine Chelex 100, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _i (Hg) =5,7.....	104
Figure III.29:	Isotherme de Langmuir pour l'extraction de [Hg(II)-Cd(II)] par la résine Chelex 100, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL, pH _i [Hg(II)-Cd(II)] =4,75	105
Figure III.30:	Isotherme de Freundlich pour l'extraction de [Hg(II)-Cd(II)] par la résine Chelex 100, w=0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, pH _i [Hg(II)-Cd(II)] =4,75 ; V = 5 mL.....	106
Figure III.31:	Isotherme de Temkin pour l'extraction de [Hg(II)-Cd(II)] par la résine Chelex 100, w= 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm , pH _i [Hg(II)-Cd(II)] = 4,75 ; V = 5 mL.....	106
Figure III.32:	Cinétique d'extraction du samarium (III) par Chelex-100. Concentration initiale du Sm(III) = 0,2 et 1 mM, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =5,05.....	109
Figure III.33:	Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Sm(III) par Chelex 100, V = 5 mL, w= 0,1 g et pH _i =5,05.....	110
Figure III.34:	Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de samarium par Chelex 100, V = 5 mL, w= 0,1 g, pH _i =5,05.....	111
Figure III.35:	Évolution de {-ln (1-F)} en fonction du temps. en fonction du temps, w = 0,1 g, vitesse d'agitation= 200 tpm, T = T _{ambiante} , pH _i =5,05, V=5mL.....	112
Figure III.36:	Évolution de {-ln (1-F ²)} en fonction du temp. en fonction du temps, w = 0,1	

	g, vitesse d'agitation= 200 tpm, T = T _{ambiante} , pH _i =5,05, V=5mL.....	113
Figure III.37:	Évolution de $\{3-3*(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps. en fonction du temps, w = 0,1 g, vitesse d'agitation= 200 tpm, T = T _{ambiante} , pH _i =5,05, V=5mL.....	113
Figure III.38:	Effet du volume de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction. Concentration initiale du Sm(III) = 1mM, temps de contact = 10 min, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation=1000 tpm et pH _i =5,05.....	114
Figure III.39:	Effet de vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction. Concentration initiale du Sm(III) = 1mM, temps de contact = 10 min, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , V = 5 mL et pH _i =5,05.....	115
Figure III.40:	Effet de la concentration initiale de Sm(III) sur le rendement d'extraction par Chelex-100. Temps de contact = 10 min, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , V = 5 mL, vitesse d'agitation= 200 tpm et pH _i =5,05.....	116
Figure III.41:	Isothermes d'adsorption du samarium (III) sur Chelex 100 avec les données expérimentales, Langmuir et Freundlich.....	116
Figure III.42:	Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'extraction. Temps de contact = 10 min, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , V = 5 mL, vitesse d'agitation= 200 tpm et concentration initiale du Sm(III) = 1 Mm.....	117
Figure III.43:	Diagramme de prédominance des espèces de Sm(III) en phase aqueuse en fonction du pH; donné par CHEAQS.....	118
Figure III.44:	Rendement d'extraction en fonction de la force ionique. Temps de contact = 10 min w= 0,1 g, V =5 mL, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, pH _i = 5,05 ; vitesse d'agitation = 200 tpm, T = T _{ambiante}	119
Figure III.45:	Rendement d'extraction en fonction de la température. Temps de contact = 10 min, w= 0,1 g, V =5 mL, concentration initiale du Sm(III) = 1 mM, pH _i = 5,05 ; vitesse d'agitation = 200 tpm.....	120
Figure III.46:	Evolution de Ln K _c en fonction de 1/T. [Sm ³⁺] =1mM, w =0,1 g, V = 5mL, pH _i = 5,05.....	121
Figure III.47:	Évolution de l'absorbance sur la désorption, en présence d'une solution d'Arsénazo (III).....	122
Figure III.48:	Effet de la concentration de l'éluant sur la désorption. V=5 mL, t = 120 min w= 0,1 g.....	122
Figure III.49:	Effet de pH initial sur le rendement d'extraction du samarium (III).	

	Concentration initiale du Sm (III) 1 mM, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et 15 min temps d'agitation.....	124
Figure III.50:	Cinétique d'extraction du Sm (III) par l'Amberlite IRC-50 en forme de (H ⁺) et (Na ⁺), concentration initiale du Sm (III)= 1 mM, w= 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3.....	125
Figure III.51:	Cinétique d'extraction du Sm (III) par l'Amberlite IRC-50 (H ⁺) à différents températures, concentration initiale du Sm (III)= 1 mM, w = 0,1 g, vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3.....	126
Figure III.52:	Modèle de diffusion dans le film du Sm (III) par l'Amberlite IRC 50 (H ⁺) à 293 K°, concentration initiale du Sm (III)= 1 mM, w = 0,1 g, vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3.....	127
Figure III.53:	Diffusion intra-particule du Sm (III) par l'Amberlite IRC 50 (H ⁺) à 293 K°, concentration initiale du Sm (III)= 1 mM, w= 0,1 g, vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3.....	128
Figure III.54:	Cinétique d'extraction du Sm (III) par l'Amberlite IRC 50 (Na ⁺) à différents températures, concentration initiale du Sm (III)= 1 mM, w = 0,1 g, vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3.....	128
Figure III.55:	Modèle de diffusion dans le film du Sm (III) par l'Amberlite IRC 50 (Na ⁺) à 293 K°, concentration initiale du Sm (III)= 1 mM, w= 0,1 g, vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3.....	129
Figure III.56:	Diffusion intra-particule du Sm (III) par l'Amberlite IRC 50 (H ⁺) à 293 K°, concentration initiale du Sm (III)=1 mM, w= 0,1 g, vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3.....	130
Figure III.57:	Effet de la concentration initiale du Sm (III) sur le rendement d'extraction par Amberlite IRC 50 (H ⁺) et (Na ⁺), w= 0,1 g, T=T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3 ; temps de contact 30 min pour (H ⁺) et 5 min pour (Na ⁺).....	131
Figure III.58:	Effet de quantité de résine sur le rendement d'extraction du Sm (III) par l'Amberlite IRC 50 (H ⁺) et (Na ⁺), Concentration initial du Sm(III)= 1 mM, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3, temps de contact 30 min pour (H ⁺) et 5 min pour (Na ⁺).....	132

Figure III.59:	Évolution de Ln K _c en fonction de 1/T. Concentration initial du Sm (III)=1 mM, w = 0,1 g, T = T _{ambiante} , vitesse d'agitation= 1000 tpm, V = 5 mL et pH _i =9,3 ; Temps de contact 30 min pour (H ⁺) et 5 min pour (Na ⁺).....	133
Figure III.60:	Présentation graphique des coefficients d'extraction d'Hg ²⁺ par Chelex 100.....	137
Figure III.61:	Présentation graphique des coefficients d'extraction d'Hg ²⁺ par la Chelex 100 après l'équation retenue.....	140
Figure III.62:	Interaction factoriel entre pH _i et concentration initiale d'Hg(II) (X ₁ X ₂).....	141
Figure III.63:	Interaction factoriel entre pH _i et la force ionique (X ₁ X ₃).....	141
Figure III.64:	Interaction factoriel entre la concentration initiale d'Hg(II) et la force ionique.....	141
Figure III.65:	Interaction factoriel entre la force ionique et la quantité de Chelex 100.....	141
Figure III.66:	Interaction factoriel entre pH _i , concentration initiale d'Hg(II) et la force ionique (X ₁ X ₂ X ₃).....	142
Figure III.67:	Interaction factoriel entre pH, la force ionique et la quantité de Chelex 100 (X ₁ X ₃ X ₄).....	142
Figure III.68:	Interaction factoriel entre pH, concentration initiale d'Hg(II), la force ionique et la quantité de Chelex 100 (X ₁ X ₂ X ₃ X ₄).....	143
Figure III.69:	Les rendements actuels et prévus d'adsorption du mercure (II) par Chelex 100.....	143
Figure III.70:	Surfaces de réponses pour l'extraction des ions Hg(II) par Chelex 100 à pH _i (1,60) et S (73 mg) constants.....	144
Figure III.71:	Surfaces de réponses pour l'extraction des ions Hg(II) par Chelex 100 à pH _i (7,03) et C (0,01 mM) constants.....	145
Figure III.72:	Surfaces de réponses pour l'extraction des ions Hg(II) par Chelex 100 à pH _i (7,03) et Q (0,05 g) constants.....	145
Figure III.73:	Évolution du rendement d'extraction en fonction du temps, [Sm(III)]=1mM, [D ₂ EHPA]= 2 mM, [TBP]= 1 mM, [TOP]= 1 mM, V _{org} = V _{aq} = 5 mL, pH _i =5,3 ; vitesse d'agitation =1000 tpm, T = T _{ambiante}	147
Figure III.74:	Évolution du Ln (R) en fonction du Ln (t), [Sm(III)]= 1mM, [D ₂ EHPA]= 2 mM, [TBP]= 1 mM, [TOP]= 1 mM, V _{org} = V _{aq} = 5 mL, pH _i = 5,3 ; vitesse d'agitation = 1000 tpm, T = T _{ambiante}	148
Figure III.75:	Effet de la concentration initiale de Sm(III) sur le rendement d'extraction,	

	Sm (III)= 1 mM , [D ₂ EHPA]= 2 mM, V _{org} =V _{aq} = 5 mL, vitesse d'agitation =1000 tpm, pH _i = 5,3 ; t=15 min, T = T _{ambiante}	149
Figure III.76:	Évolution du rendement d'extraction en fonction du pH initial, V _{org} =V _{aq} = 5 mL, t=15 min, [Sm ³⁺]= 1 mM, [D ₂ EHPA]= 2 mM, vitesse d'agitation =1000 tpm, T = T _{ambiante}	150
Figure III.77:	Évolution du Ln D en fonction du pH initial, V _{org} =V _{aq} = 5 mL, temps de contact = 15 min, [Sm ³⁺]= 1 mM, [D ₂ EHPA]= 2 mM, vitesse d'agitation =1000 tpm, T = T _{ambiante}	151
Figure III.78:	Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en extractant, V _{org} =V _{aq} = 5 mL, pH _i = 5,3 ; [Sm ³⁺] = 1 mM, t = 15 min ; vitesse d'agitation =1000 tpm T = T _{ambiante}	152
Figure III.79:	Évolution du Log D en fonction de la concentration initiale du D ₂ EHPA, V _{org} =V _{aq} = 5 mL, pH _i = 5,3 ; [Sm ³⁺] = 1 mM, t = 15 min ; vitesse d'agitation =1000 tpm, T = T _{ambiante}	153
Figure III.80:	Variation du rendement d'extraction de Sm (III) en fonction de différentes concentrations de Na ₂ S ₂ O ₃ et CH ₃ COONa, V _{org} =V _{aq} =5 mL, pH _i = 5,3 ; [D ₂ EHPA]= 2 mM, t=15 min, vitesse d'agitation =1000 tpm, T = T _{ambiante}	154
Figure III.81:	Évolution du rendement d'extraction en fonction de la température, V _{org} =V _{aq} = 5 mL, pH _i = 5,3 ; [D ₂ EHPA]= 2 mM, [Sm(III)]= 1 mM, t=15 min, vitesse d'agitation =1000 tpm	155
Figure III.82:	Évolution du rendement d'extraction en fonction du rapport volumique, V _{org} =V _{aq} = 5mL, vitesse d'agitation =1000 tpm, t=11 min, T = T _{ambiante} , [D ₂ EHPA]=[TBP]=[TOP]= 1 M, pH _i = 5,3.....	157

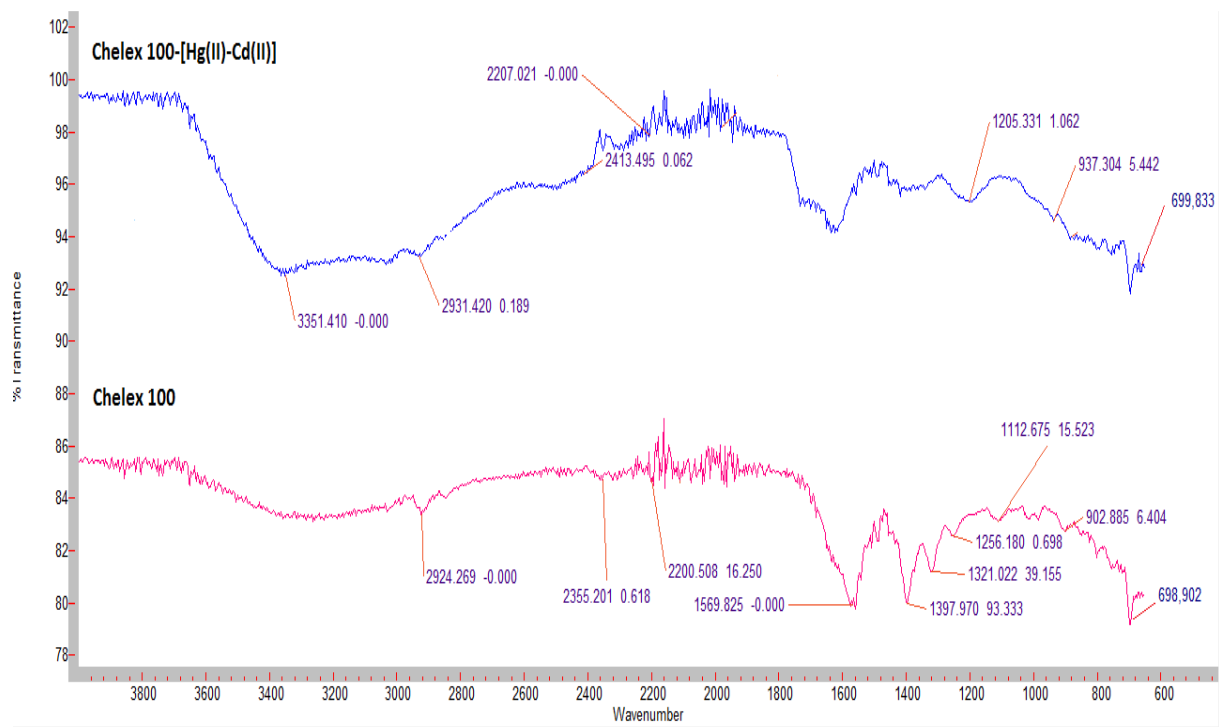
LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1:	Chelex 100 utilisées en EPS.....	19
Tableau I.2:	Propriétés physiques du D ₂ EHPA.....	30
Tableau I.3:	Propriétés physiques du TBP.....	34
Tableau I.4:	Propriétés physiques du tri-iso-octyl-phosphate.....	39
Tableau II.1:	Récapitulatif des réactifs utilisés.....	65
Tableau II.2:	Récapitulatif des paramètres d'extractions réalisées correspondantes au plan factoriel.....	73

Tableau III.1:	Paramètres cinétiques de sorption de Cd(II), Hg(II) et leur mélange sur Chelex 100 selon les deux modèles cinétiques.....	97
Tableau III.2:	Équations diffusionnelles et de réaction chimique (ESL du Cd(II), Hg(II) et leur mélange par Chelex 100).....	101
Tableau III.3:	Paramètres des isothermes étudiées du cadmium(II) par la Chelex 100.....	102
Tableau III.4:	Paramètres des isothermes étudiées du [mercure(II)-cadmium(II)] par la Chelex 100.....	104
Tableau III.5:	Paramètres des isothermes étudiées du mercure(II) par la Chelex 100.....	107
Tableau III.6:	Comparaison de la capacité de sorption des ions par la résine Chelex 100.....	108
Tableau III.7:	Paramètres cinétiques de sorption de Sm(III) sur Chelex 100 selon les deux modèles cinétiques.....	111
Tableau III.8:	Équations diffusionnelles et de réaction chimique (ELS du Sm(III) par Chelex 100).....	112
Tableau III.9:	Paramètres calculés des isothermes de Langmuir et de Freundlich.....	117
Tableau III.10:	Paramètres thermodynamiques de sorption de samarium par la résine Chelex 100.....	121
Tableau III.11:	Équations diffusionnelles de Sm(III) par l'Amberlite IRC-50 (H ⁺) et (Na ⁺).....	130
Tableau III.12:	Paramètres thermodynamiques de sorption de samarium par la résine Amberlite IRC50.....	133
Tableau III.13:	Domaine expérimental de chaque facteur.....	135
Tableau III.14:	Rendements en fonction des variables X ₁ , X ₂ , X ₃ et X ₄ pour les 16 expériences.....	136
Tableau III.15:	Estimations des coefficients: Réponse Y ₁ : extraction d'Hg (II).....	138
Tableau III.16:	Rendement d'extraction dans les conditions de l'expérience du milieu.....	138
Tableau III.17:	Analyse de la variance.....	139
Tableau III.18:	Équations et constantes d'extraction du samarium par le D2EHPA, le TBP et le TOP.....	149
Tableau III.19:	Calcul de différents paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et	

	ΔG°).....	156
Tableau III.20:	Différents rendements d'extraction du D ₂ EHPA, TBP, TOP, D ₂ EHPA/TBP & D ₂ EHPA/TOP et leur C _s	158

ANNEXE




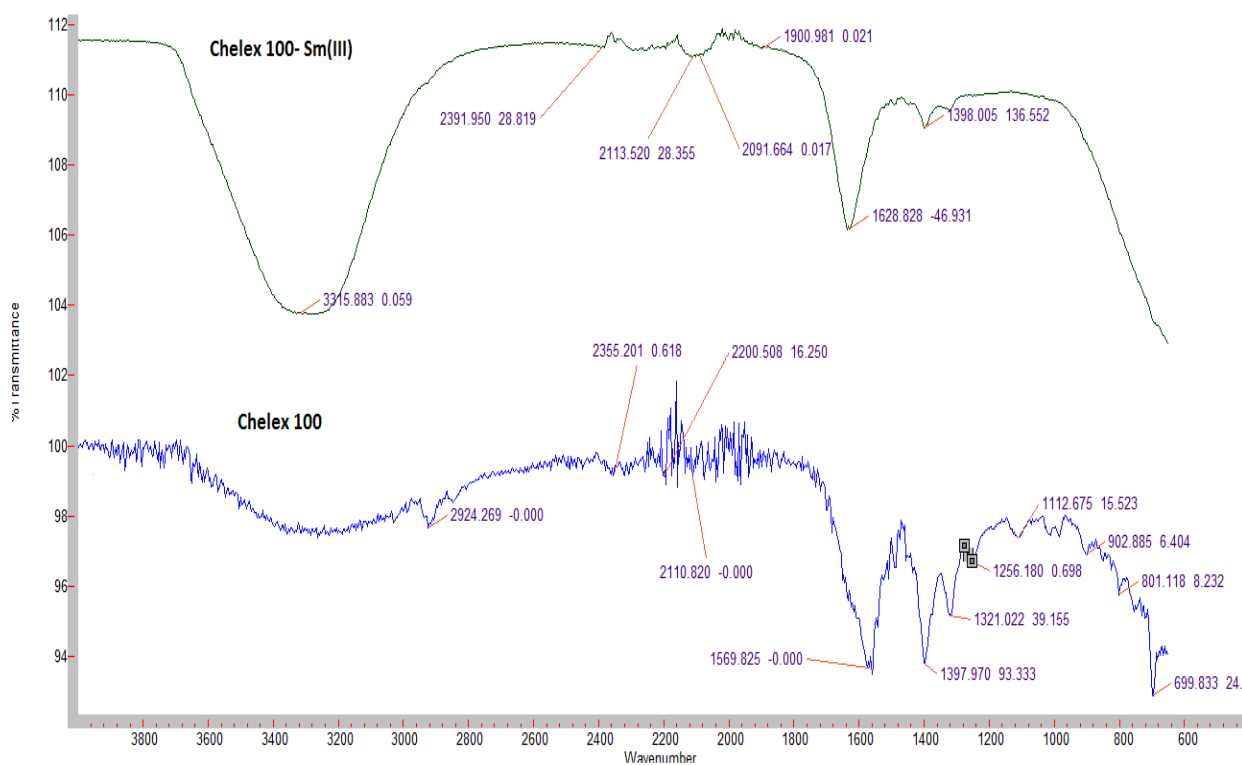
Groupement fonctionnels	Longueurs d'ondes (cm⁻¹)
O-H	2924,27
	2355,20
	2200,50
	1321,02
	1256,18
	902,88
N-H	3354,41
	698,90
COO⁻	1569,82
	1397,97
C-N	1112,67

Figure et Tableau .01 : Spectre IRTF de la résine Chelex 100 avant et après l'extraction des ions [Hg (II) –Cd (II)]



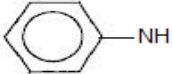
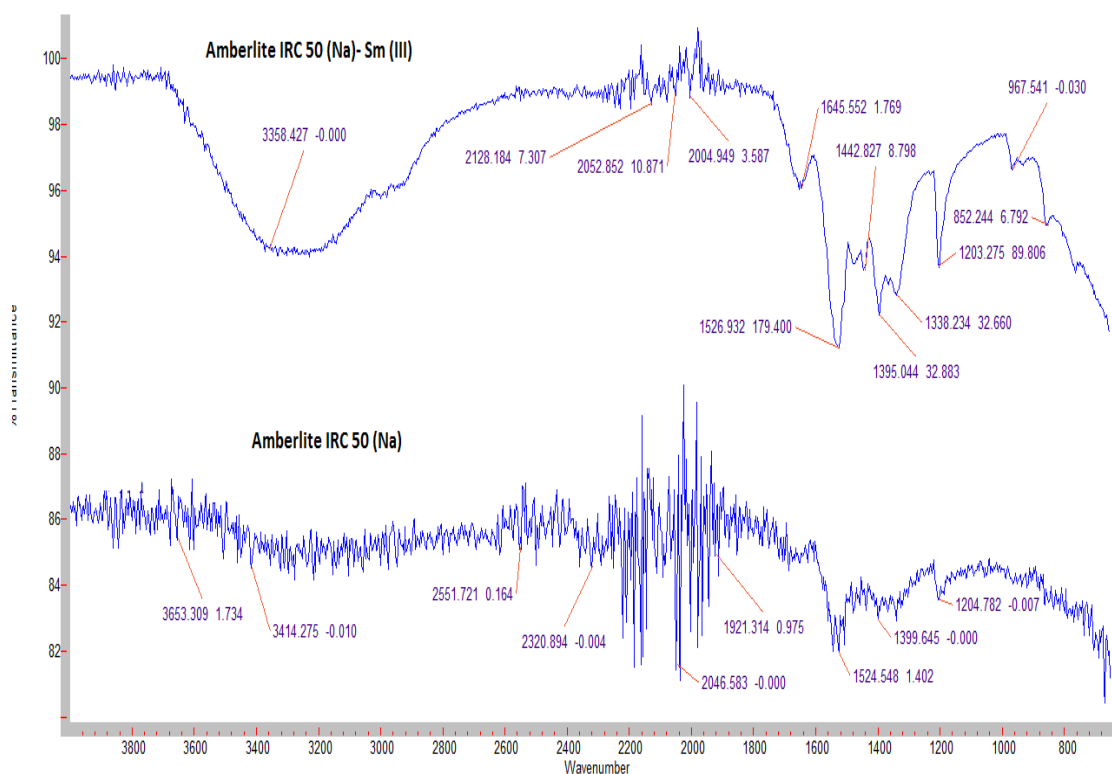
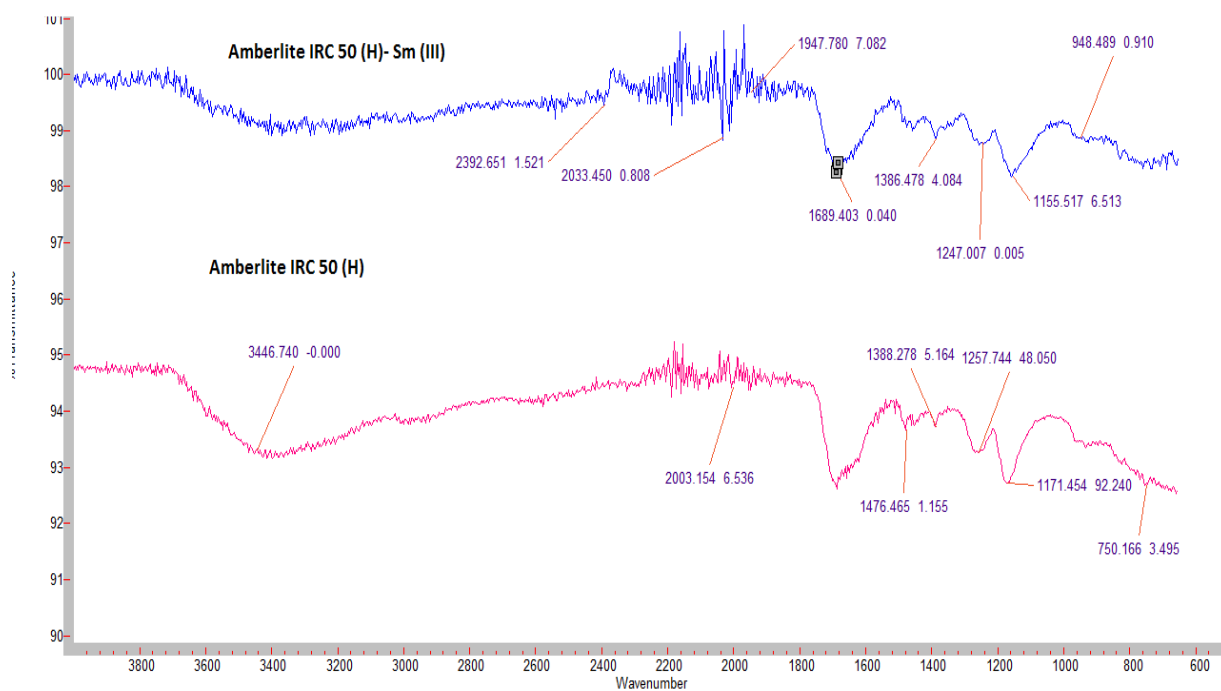
Groupement fonctionnels	Longueurs d'ondes (cm ⁻¹)
O-H	2924,27
	2355,20
	2200,50
	1321,02
	1256,18
	902,88
N-H	3315,88
	801,11
	699,83
COO ⁻	1569,82
	1397,97
C-N	1112,67

Figure et Tableau .02 : Spectre IRTF de la résine Chelex 100 avant et après l'extraction des ions Sm (III)



Groupement fonctionnels	Longueurs d'ondes (cm ⁻¹)
O-H	3358,58
	1395,04
	1203,27
	967,54
<chem>C=C</chem>	1442,827
C=O	1526,93
C-H	1338,23
CH-COOH	1645,55
	1338,23
	1203,27

Figure et Tableau .03 : Spectre IRTF de la résine Amberlite IRC 50 (Na⁺) avant et après l'extraction des ions Sm (III)



Groupement fonctionnels	Longueurs d'ondes (cm ⁻¹)
O-H	3446,74
	1257,74
<chem>C=C</chem>	1476,46
C=O	1689,40
C-H	1388,27
CH-COOH	1689,40
	1386,47
	1247,00

Figure et tableau .04 : Spectre IRTF de la résine Amberlite IRC 50 (H⁺) avant et après l'extraction des ions Sm (III)

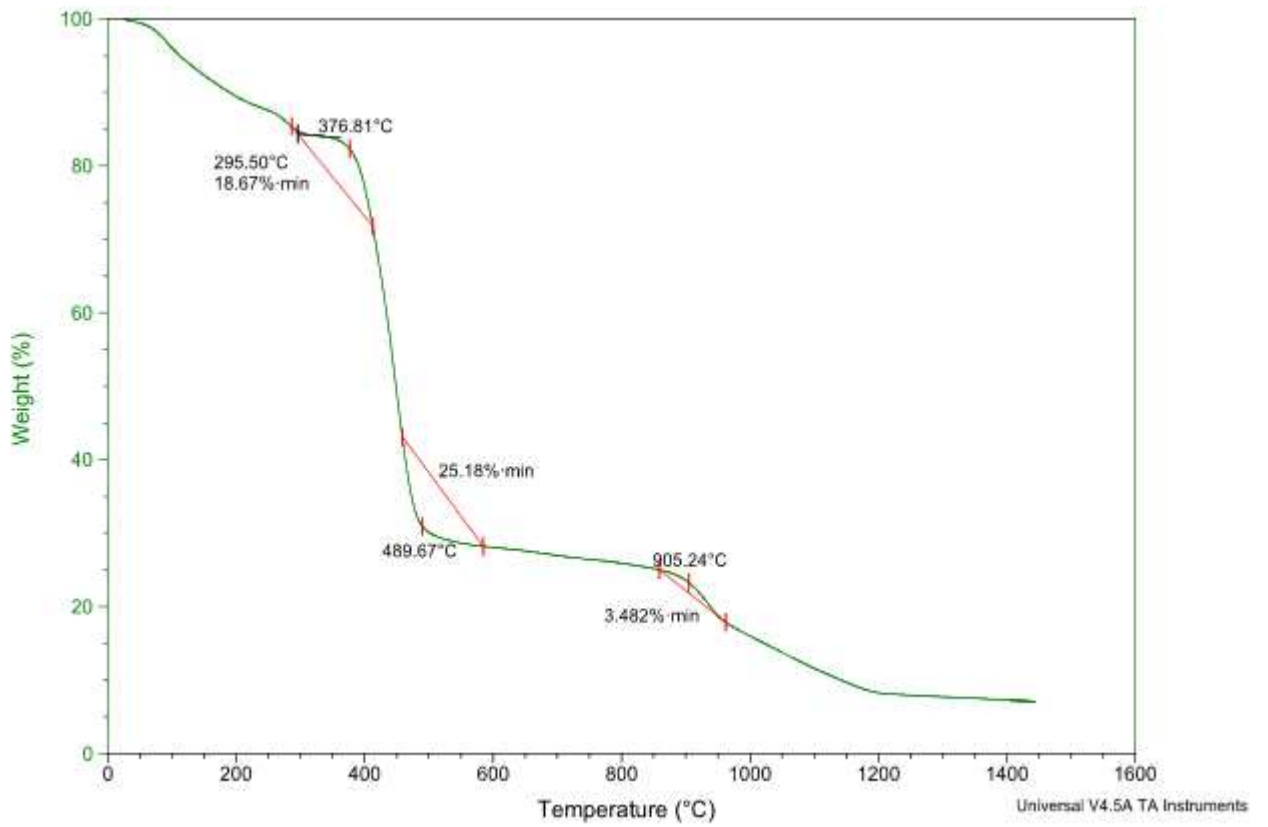


Figure.05 : Courbe Thermogravimétriques (TGA) de la Chelex 100

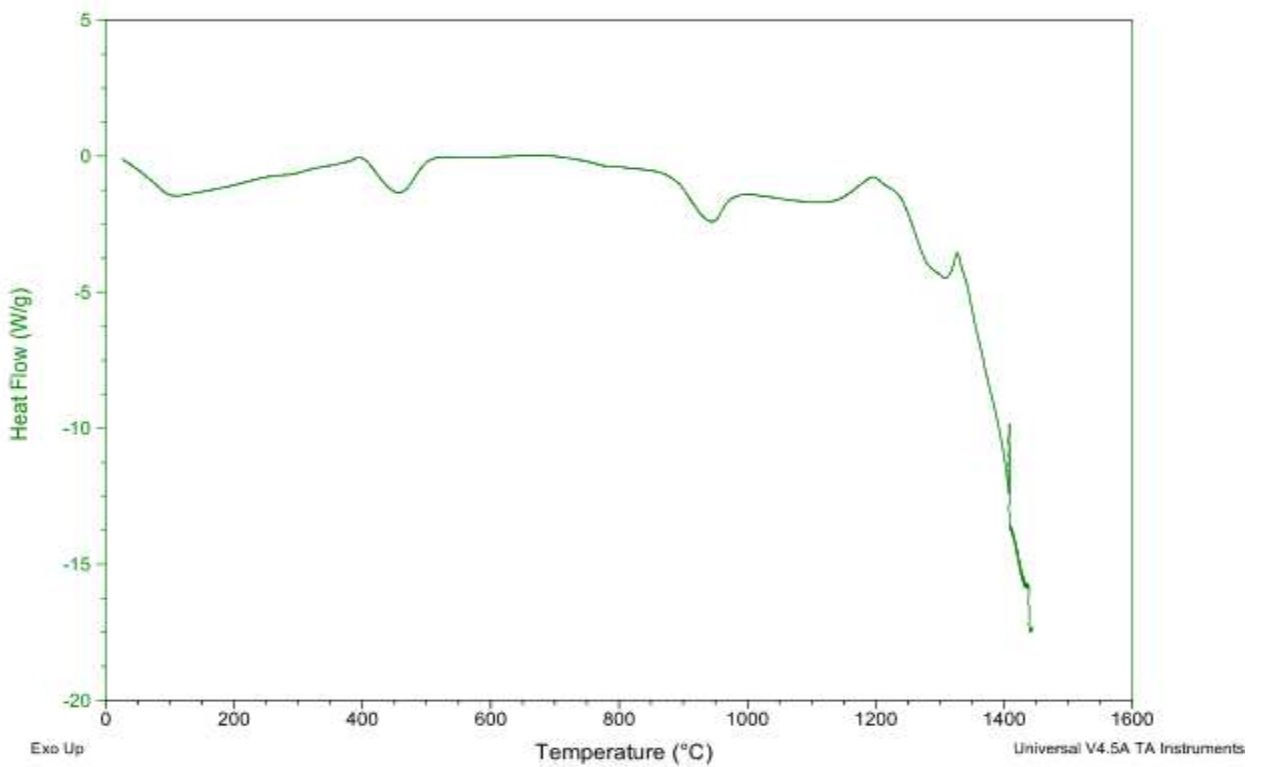


Figure.06 : Courbe de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) de la Chelex 100

RÉSUMÉ

Ce travail a eu pour objectif l'extraction, l'optimisation et l'étude des propriétés complexantes et extractantes d'une série d'extractants à savoir, la résine Chelex 100, la résine Amberlite IRC 50, l'acide di(2-éthyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA), le tributylphosphate (TBP) et le tri-iso-octyl phosphate (TOP) vis-à-vis du mercure (II), cadmium (II), le mélange (mercure (II)- cadmium (II)) et du samarium (III) en milieu aqueux. L'étude expérimentale a montré les performances d'extraction des composés testés.

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides dont le Samarium est un de ces éléments. Les rendements d'extractions maximales d'adsorption de Sm (III) sur l'Amberlite IRC 50 sous forme (H⁺) et (Na⁺) sont à pH 9,3 ; l'équilibre de l'adsorption peut être obtenu dans un délai de 30 et 5 min respectivement, à une concentration de 1 mmol/L et une quantité de résine 0,10 g. A l'échelle industrielle, de ces conditions sont très satisfaisantes.

L'efficacité d'extraction du Sm(III) par le D2EHPA est de 93,4 % à une concentration initiale en samarium (III) égale à 0,2 mM. Le rapport volumique du (D2EHPA:TBP), ne produit pas un effet synergique, et seulement le rapport volumique (4,5 :0,5) (mL/mL) du (D2EHPA:TOP) donne un effet synergique.

Une étude par le plan factoriel 2⁴ a été réalisée afin de prédire l'influence des paramètres étudiés sur le système d'extraction d'Hg(II) par la résine Chelex 100.

Mots clés :

Métaux lourds ; terre rare ; extraction liquide-solide ; extraction liquide-liquide ; Plan factoriel ; optimisation.

ABSTRACT

This work has been aimed the extraction, the optimization and the study of complexing and extracting properties of a series of different commercial extractants: Chelex 100 resin, Amberlite IRC 50 resin, the di (2 ethyl-hexyl) phosphoric acid (D2EHPA), tributyl phosphate (TBP) and tri-iso-octyl phosphate (TOP) in the extractions of mercury (II), cadmium (II), the mixture (mercury (II) - cadmium (II)) and samarium (III) in aqueous medium. The experimental study showed the extraction performance of the tested compounds.

Rare earths represent the group of the lanthanides of which Samarium is one of these elements. Maximum yields of extractions of Sm(III) adsorption on Amberlite IRC 50 in the form (H⁺) and (Na⁺) are at pH 9.3; the equilibrium of adsorption can be obtained within 30 min and 5 respectively, at a concentration of 1 mmol / L and an amount of resin 0.10 g.

The efficiency of extraction of Sm (III) by the D2EHPA is 93.4% at an initial concentration of samarium (III) equal to 0.2 mM. The volume ratio of (D2EHPA: TBP), does not produce a synergistic effect, and only the volume ratio (4.5: 0.5) (mL / mL) of (D2EHPA: TOP) provides a synergistic effect.

A study by 2⁴ factorial design was performed to predict the influence of the parameters studied on the extraction system Hg (II) by Chelex 100 resin.

Key words: Heavy metals; rare earth; liquid-solid extraction; liquid-liquid extraction; Factorial design; optimization.

ملخص

ملخص هذا العمل كان استخلاص ، تحسين ودراسة خصائص استخراج الكاتيونات المعدنية بواسطة عدد مركبات كيميائية تجارية مثل "كلكس 100" و " أمبيرليت IRC 50 " من جهة و استعمال الأحماض الفسفورية من جهة أخرى لاستخلاص الزئبق (II) ، الكاديوم (II) ، الخليط (الزئبق (II)-الكاديوم (II)) و السمريوم (III) في محلول مائي. أظهرت الدراسة التجريبية أن أداء استخراج المركبات كانت ناجحة.

الأتربة النادرة هي مجموعة اللانثينيدات. السمريوم هي واحدة من تلك العناصر. مردود استخلاص السمريوم (III) على " أمبيرليت IRC 50 " على شكل (H⁺) و (Na⁺) في درجة الحموضة 9,3. يمكن الحصول على توازن الامتزاج في غضون 30 دقيقة و 5 دقائق على التوالي، بتركيز 1 مليمول / لتر و 0.10 غرام من " أمبيرليت IRC 50 " .

كفاءة استخراج السمريوم (III) من قبل EHPA2D هي 93.4% بتركيز السمريوم (III) 0.2 مليمول / لتر. نسبة حجم (D: 2EHP) (TBP)، لا ينتج تأثير جيد، و فقط نسبة حجم (4.5 :0.5) (مل / مل) من (EHPA2D: TOP) يوفر تأثير جيد .

تم تطبيق مخطط عوامل عن طريق نموذج رياضي 2⁴ وذلك بالاعتماد على نتائج تجريبية متحصل عليها. يسمح هذا المخطط بتحسين عملية الاستخلاص و توقع مدى تأثير بعض العوامل على سير النمط.

مفاتيح: المعادن الثقيلة، عملية الاستخلاص، مخطط العوامل، تحسين المردود.