



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN**

# Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité: Chimie Analytique

Par:

**M<sup>elle</sup> Taleb Meriem Latifa**

Sur le thème

---

## **Extraction du Lanthane (III) par la résine Amberlite XAD 1180 puis modifiée**

---

Soutenue publiquement le 10 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Belkhouche Nasr Eddine	Professeur	Université ABB Tlemcen	Président
Abderrahim Omar	Professeur	Université ABB Tlemcen	Examinatrice
Amara Afaf	MCA	Universitaire de Maghnia	Examineur
DIDI Mohammed Amine	Professeur	Université ABB Tlemcen	Rapporteur

*Laboratoire des technologies de séparation et de purification (LTSP)*  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie



## Dédicaces



- ✦ Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant qui m'a donné la volonté, la force et le dévouement pour réaliser ce modeste travail.

Mes vives dédicaces s'adressent :

### *A ma très chère mère et mon très cher père*

- ✦ Que cet humble travail leur témoigne mon affection et mon éternel attachement. Pour tout leur sacrifice, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières continues et sans relâche durant toutes mes années d'études.

### *A mes très chers frères et sœur*

- ✦ Les mots me manquent pour exprimer mes profondes reconnaissances pour leur précieuse présence et leurs encouragements.
- ✦ Mes remerciements vont à mon fiancé qui a toujours été présent pour moi.
- ✦ J'adresse mes plus sincères remerciements à mes grands-parents, mes oncles et à tous mes proches et amies, qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

### *A tous ceux qui me sont chers*







## **Remerciements**



**Je** tiens à rendre grâce à DIEU qui m'a donné la force et les capacités pour réaliser ce travail, et à exprimer ma profonde et sincère gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont œuvré pour la réalisation de ce manuscrit.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « **L.T.S.P** » de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, sous la direction de monsieur **Mohamed amine DIDI**, Professeur à l'Université de Tlemcen. Que mon encadreur veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et la sollicitude constante qu'il nous a témoigné lors de l'accomplissement de ce travail. Je le remercie d'avoir pris en charge avec efficacité et ténacité le suivi de ce travail. Je lui exprime ma profonde gratitude pour le soutien scientifique qui m'avait accordé, mais surtout pour sa disponibilité toutes les fois que le besoin se faisait sentir, pour l'écoute consentie et la clarté de ces relations humaines.

**J'**adresse également mes remerciements à Mr **Belkhouche Nasr Eddine professeur** à l'Université de Tlemcen de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.

**Que** mon examinateur Mr **Abderrahim Omar** Professeur à l'Université de Tlemcen reçoit par ces mots, mes remerciements pour avoir agréablement accepté de juger ce travail.

**Que** mon examinatrice Mme **Amara Afaf** maître de conférences A au Centre Universitaire de Maghnia reçoit par ces mots, mes remerciements pour avoir agréablement accepté de juger ce travail.

**Je** remercie infiniment Dr. **El-Habiri Sid Ahmed** pour son soutien et son orientation, ainsi que pour tous ses conseils.

Un grand merci, tous les enseignants du laboratoire «LTSP», pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée pendant ces deux années d'études de master. Je vous dois une grande considération pour votre franche collaboration et votre esprit de convivialité présent dans nos relations le long de ces études.

**Enfin**, je ne saurais quoi dire pour remercier ceux qui ont été l'origine de tout: **ma mère et mon père.**

## **Symboles et abréviations**

**P.E.I** : polyéthylénimine

**[A]<sub>L</sub>** : concentration du soluté A dans la phase Liquide

**[A]<sub>s</sub>** : concentration du soluté A dans la phase solide

**D** : coefficient de distribution

**q<sub>e</sub>**: quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant

**q<sub>m</sub>**: quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant

**C<sub>e</sub>** : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre

**K<sub>L</sub>** : constante d'équilibre de Langmuir

**Az** : Arsénazo

**R.P.M** : Rotation Par Minute

**A, Abs** : l'absorbance

**ΔH**: L'enthalpie

**ΔS**: L'entropie,

**ΔG**: L'enthalpie libre

**R** : Coefficient de corrélation

**t** : Le temps.

**UV** : l'ultra violet.

**K<sub>c</sub>** : Constante d'équilibre,

**R**: Constante des gaz parfaits,

**K**:kelvin

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **Aperçu Bibliographique Aperçu sur les Lanthanides**

<b>I. Lanthanides</b> .....	<b>3</b>
<b>I.1. Historique</b> .....	<b>3</b>
<b>I.2. Définition</b> .....	<b>3</b>
<b>I.3. Aspect théorique sur le lanthane</b> .....	<b>4</b>
I.3.1. Généralité .....	<b>4</b>
I.3.2. Description .....	<b>4</b>
<b>I.4. Les sources du lanthane</b> .....	<b>5</b>
<b>I.5. Isotopes du lanthane</b> .....	<b>5</b>
<b>I.6. Propriétés physico-chimiques</b> .....	<b>6</b>
<b>I.7. Toxicité et impact sur l'environnement</b> .....	<b>6</b>
I.7.1. Effet sur la santé.....	<b>6</b>
I.7.2. Effet sur l'environnement.....	<b>6</b>
<b>I.8. Toxicité du lanthane</b> .....	<b>7</b>
<b>I.9. Utilisation du lanthane</b> .....	<b>7</b>

## **Revue sur les résines**

<b>II. Aspect théorique sur les résines</b>	
<b>II.1. Historique</b> .....	<b>8</b>
<b>II.2. Définition</b> .....	<b>8</b>
<b>II.3. Propriétés des résines</b> .....	<b>8</b>
<b>II.4. Aspect théorique sur la résine Amberlite XAD</b> .....	<b>9</b>
II.4.1. Classification des résines XAD.....	<b>9</b>
II.4.2. Propriétés générales de la résine.....	<b>9</b>
II.4.3. Caractéristiques des résines Amberlites XAD.....	<b>10</b>
<b>II.5. La résine Amberlite XAD 1180</b> .....	<b>10</b>
II.5.1. Définition .....	<b>10</b>
II.5.2. Propriétés des résines Amberlite XAD 1180.....	<b>11</b>
<b>II.6. Généralités sur les résines imprégnées</b> .....	<b>11</b>
<b>II.7. Méthodes d'imprégnation d'une résine</b> .....	<b>12</b>
II.7.1. Système Batch.....	<b>12</b>
a-Méthode sèche.....	<b>13</b>
b-Méthode humide.....	<b>13</b>
c-Méthode sèche modifiée.....	<b>13</b>
II.7.2. Méthode dynamique sur colonne .....	<b>13</b>
<b>II.8. Mécanisme d'imprégnation</b> .....	<b>13</b>
<b>II.9. La stabilité de résines imprégnées</b> .....	<b>13</b>

## **Extraction Liquide-Solide**

<b>III.1. Techniques de separation</b> .....	<b>14</b>
<b>III.2. Technique d'extraction</b> .....	<b>14</b>
<b>III.3. Extraction liquide-solide</b> .....	<b>14</b>
<b>III.4. Caractérisation du système d'extraction</b> .....	<b>15</b>
<b>III.5. Choix de la phase solide</b> .....	<b>15</b>
<b>III.6. processus d'extraction</b> .....	<b>15</b>
<b>III.7. Mécanisme de l'extraction Liquide – Solide</b> .....	<b>15</b>
-Adsorption.....	<b>16</b>
-Partage.....	<b>16</b>
-Echange d'ions.....	<b>17</b>
-Complexation.....	<b>17</b>
-Chélation.....	<b>17</b>
<b>III.8. Protocole de l'extraction liquide-solide</b> .....	<b>17</b>
<b>III.9. Avantages de l'extraction liquide-solide</b> .....	<b>17</b>
<b>III.10. Applications de l'extraction liquide-solide</b> .....	<b>18</b>

## Adsorption

<b>1. Définition</b> .....	<b>19</b>
<b>2. Les types d'adsorption</b> .....	<b>19</b>
2.1. La chimisorption (adsorption chimique).....	19
2.2. La physisorption (adsorption physique) .....	19
2.3. Nature des forces.....	19
2.4. La chaleur d'adsorption.....	19
<b>3. Mécanisme d'adsorption</b> .....	<b>20</b>
<b>4. Facteurs influençant sur l'adsorption</b> .....	<b>20</b>
4.1. Influence de la température .....	20
4.2. Nature de l'adsorbant .....	20
4.3. Nature de l'adsorbat .....	20
4.4. L'orientation des molécules .....	20
<b>5. Isothermes d'adsorption</b> .....	<b>20</b>
5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	21
5.2. Classification des isothermes selon Brunauer et coll.....	22
5.3. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.....	22
<b>6. Modèles d'isotherme</b> .....	<b>22</b>
6.1. Modèle de Langmuir.....	22
6.2. Modèle de Freundlich .....	23
<b>7. Cinétique d'adsorption</b> .....	<b>24</b>
<b>8. Processus global de sorption</b> .....	<b>25</b>
8.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	25
8.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	25
<b>9. Approche thermodynamique</b> .....	<b>25</b>
<b>10. La désorption</b> .....	<b>26</b>

## Les Organophosphorés

<b>IV.1. Aspect théorique sur les organophosphorés</b> .....	<b>27</b>
<b>IV.2. Polymère polyéthyléminine (Lupasol)</b> .....	<b>27</b>
IV.2.1. Propriétés physiques du Lupasol.....	28
IV.2.2. Propriétés chimiques du Lupasol.....	28
<b>IV.3. Application</b> .....	<b>29</b>

## Partie expérimentale

Introduction.....	<b>30</b>
<b>I. Réactifs chimiques utilisés</b> .....	<b>30</b>
<b>II. Appareils et instruments de mesure</b> .....	<b>31</b>
<b>III. Préparation des solutions</b> .....	<b>31</b>
III. 1. Préparation d'une solution de [La (III)] de concentration $10^{-2}$ M .....	31
III. 2. Préparation d'une solution d'Arsénazo (III) de concentration $10^{-3}$ M.....	31
<b>IV. Préparation de la résine</b> .....	<b>31</b>
IV.1. Imprégnation de la résine .....	32
<b>V. Etalonnage et procédure d'extraction</b> .....	<b>32</b>
V.1. Etalonnage.....	32
V.2. Procédure d'extraction.....	32
<b>VI. Méthodes d'analyse</b> .....	<b>32</b>
<b>VII. Etude sur l'extraction par la résine XAD-1180</b> .....	<b>32</b>
VII.1. Etude cinétique de l'extraction .....	33
<b>IV. Etude paramétrique de l'extraction du La (III)</b> .....	<b>33</b>
IV.1. Effet de la concentration initiale en La (III) .....	34
IV.1.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption des ions La (III) .....	35
a-Modèle de Langmuir.....	35
b-Modèle de Freundlich .....	35
<b>IV.2. Etude de l'effet de pH initial</b> .....	<b>35</b>
<b>IV.3. Effet de sel sur l'extraction de La (III)</b> .....	<b>35</b>
IV.3.1-la nature de sel.....	35
<b>IV.4. Effet de température</b> .....	<b>35</b>

<b>IV.5.</b> Effet de vitesse d'agitation.....	<b>36</b>
<b>IV.6.</b> Effet de masse.....	<b>36</b>
<b>IX.</b> Etude de l'élution.....	<b>36</b>
IX.2. Effet de la concentration de l'éluant.....	<b>36</b>
<b>X.</b> Imprégnation de la résine .....	<b>36</b>
<b>XI.</b> Analyse thermogravimétrique.....	<b>37</b>

## **Résultats & discussions**

<b>I.</b> Introduction .....	<b>38</b>
<b>II.</b> Analyse par UV-visible .....	<b>38</b>
<b>III.</b> Etude cinétique .....	<b>39</b>
III.1. Introduction.....	<b>39</b>
III.2. Détermination du temps d'extraction.....	<b>40</b>
III.3. Application des modèles cinétique.....	<b>41</b>
❖ Modèle du pseudo premier ordre.....	<b>41</b>
❖ Modèle du pseudo second ordre.....	<b>42</b>
<b>IV.</b> Etude paramétrique .....	<b>42</b>
IV.1. Effet de la concentration initiale en La (III) .....	<b>43</b>
IV.1.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption des ions La (III) .....	<b>43</b>
<b>a-</b> Modèle de Langmuir.....	<b>43</b>
<b>b-</b> Modèle de Freundlich .....	<b>44</b>
<b>IV.2.</b> Etude de l'effet de pH initial.....	<b>45</b>
<b>IV.3.</b> Effet de sel sur l'extraction de La (III).....	<b>46</b>
IV.3.1-la nature de sel.....	<b>46</b>
<b>IV.4.</b> Effet de température.....	<b>47</b>
<b>IV.5.</b> Effet de vitesse d'agitation.....	<b>48</b>
<b>IV.6.</b> Effet de masse.....	<b>49</b>
<b>V.</b> Effet d'élution.....	<b>50</b>
1-la nature de l'éluant.....	<b>51</b>
<b>VI.</b> Analyse thermogravimétrique.....	<b>52</b>

## **Conclusion générale**

<b>I.</b> Conclusion générale.....	<b>53</b>
------------------------------------	-----------

## **Références bibliographiques**

**Liste des figures**

- Figure 1:** Les lanthanides dans le tableau périodique.
- Figure 2 :** Classification des isothermes selon Brunauer et coll.
- Figure 3:** Classification des isothermes selon Giles et coll.
- Figure 4:** Modèle d'adsorption en monocouche.
- Figure 5:** Modèle d'adsorption en multicouches.
- Figure 6:** Structure de la Lupasol.
- Figure 7:** Structure du complexe (Az(III)-La).
- Figure 8:** Spectre Uv-Visible de l'Arsenazo III (1) et de son complexe avec La (III).
- Figure 9:** Procédé d'extraction Liquide-Solide.
- Figure 10:** Courbe donnant l'absorbance en fonction des concentrations de La (III).
- Figure 11:** Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps.
- Figure 12:** Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de La(III) par la XAD1180.
- Figure 13:** Modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique de l'extraction des ions du La(III) par une résine XAD 1180.
- Figure 14:** Modèle de pseudo-second -ordre à la cinétique de l'extraction des ions du La(III) par une résine XAD 1180.
- Figure 15:** Effet de la concentration initiale de La(III) sur le rendement d'extraction.
- Figure 16:** Modèle de Langmuir appliqué à l'extraction du La (III) par la résine XAD 1180 et XAD 1180 modifiée
- Figure17:** Modèle de Freundlich appliqué à l'extraction du La (III) par la résine XAD 1180 et XAD 1180 modifiée
- Figure 18:** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH. Logiciel MEDUSA.
- Figure 19:** Effet de  $pH_i$  sur le rendement d'extraction.
- Figure 20:** Effet de la force ionique.
- Figure 21:** Effet de la température.
- Figure 22:** Effet de la vitesse d'agitation.
- Figure 23:** Effet de masses.
- Figure 24:** Effet d'élution avec la XAD-1180.

**Liste des tableaux**

**Tableau 01** : Principales propriété de Lanthane.

**Tableau 02** : Propriété de la résine.

**Tableau 03** : Les caractéristiques des différentes résines.

**Tableau 04** : Résumé des propriétés des résines Amberlite XAD 1180.

**Tableau 05** : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.

**Tableau 06** : famille des extractants.

**Tableau 07** : Les propriétés physiques du Lupasol.

**Tableau 8** : Résumé des résultats des deux modèles.



# ***INTRODUCTION***



## **Introduction Générale**

La chimie de l'environnement constitue une fraîche discipline au sein de la chimie. Elle traite des réactions et des effets des substances dans l'eau, l'air et les sols ainsi que leur retentissement sur le monde vivant (homme, animaux, plantes et microorganismes).

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les secteurs industriels et voir même scientifiques. L'industrie chimique tente de réduire son impact environnemental employant des procédés rénovés et plus soucieux de l'écologie au sens large mais tout en certifiant les qualités et les hauts rendements auxquels nous sommes habitués.

Il est évident que la chimie de séparation est un domaine de recherche d'actualité tout en sachant que l'extraction Liquide-Solide représente un procédé majeur dans cette compétence. Aujourd'hui l'extraction en phase solide est devenue une technique très active dans le domaine des sciences séparatives. Des situations alarmantes ont poussé les acteurs concernés à développer la technique d'extraction Liquide-Solide afin d'éliminer les inconvénients croisés lors de l'extraction en phase liquide.

En général, l'amplification de ce système se fait par des résines qui sont des polymères synthétiques Amberlites XAD 4-7 ou 1180, ou bien par des échangeurs d'ions plus performants en capacité et en sélectivité.

De nos jours, l'économie et le développement d'applications technologiques liées à la chimie utilisent des terres rares. Ces dernières sont des métaux intéressants dans la science des matériaux grâce à leurs caractéristiques et leurs applications.

Les terres rares se trouvent généralement, soit dans des minerais de la monazite soit de la bastnaésite. La difficulté de la séparation de ces éléments fait leur exclusivité et leur similarité.

Le Lanthane peut être trouvé dans la nature, car il est présent en petites quantités. Il est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Cela peut provoquer les embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions.

Le Lanthane et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie quand ils sont absorbés. Ces éléments sont fréquemment rejetés par les industries productrices d'essences (catalyseur pour craquage, additifs).

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'extraction Liquide-Solide du Lanthane (III) par une résine Amberlite XAD-1180, cette étude est faite à l'échelle laboratoire.

Le manuscrit est divisé en trois parties:

- La première partie, nous passons en revue des généralités sur les procédés de séparation, en insistant sur l'extraction Liquide-Solide, une brève synthèse bibliographique sur les résines notamment les résines Amberlites XAD 1180 et un aperçu sur le Lanthane.
- La deuxième partie, est réservée à la présentation des protocoles expérimentaux qui incluent l'étude de l'extraction Liquide-Solide du Lanthane (III) par la résine Amberlite XAD 1180, un passage sera pour la résine vierge et un autre sera pour la résine imprégnée par Lupasol.
- La troisième partie, est consacrée à la discussion des résultats obtenus. Ce mémoire est clôturé par une conclusion générale.



# **Partie I**

## ***Aperçu bibliographique***



# **Chapitre I**

## ***Aperçu sur les Lanthanides***

## I. Lanthanides

### I.1. Historique

Dans la science physico-chimique, la découverte des terres rares était l'une des explorations les plus logues. En 1750 le premier minerai de terre rare appelé « Cérite » a été découvert, mais après cinquante ans, Klaproth et Berzelius mettent en évidence un oxyde encore inconnu, la «Cérine».La première terre rare élaborée était le « yttria », qui était finalement un mélange de composés inconnus .Le dernier élément fut le Lutécium et c'était en 1907. Au départ leur usage était très limité mais au fil du temps, il s'est bien étendu [1].

L'appellation de terre rare, était suite à la privation de leurs concentrations commercialement rentables. Le terme « rare » revient à la difficulté de l'extraction et purification de ces éléments. Réellement une terre rare n'est pas une terre mais plutôt un métal qui se trouve sous forme d'oxyde d'apparence terreux historiquement confondue avec des terres [2].

### I.2. Définition

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques dont 15 sont de lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium) aux quels s'ajoutent deux autres éléments le scandium et l'yttrium en raison de leurs propriétés voisines [3]. La configuration électronique des lanthanides s'écrit sous la forme  $[Xe] 6S^2 4F^3 \rightarrow 7$  ou du  $9 \rightarrow 4$  avec des excréments de  $[Xe] 6S^2 4F 5d^1$ . Le remplissage de la couche 4f se fait progressivement du cérium au lutécium. Les lanthanides sont des éléments très faiblement électro-négatifs et ils se retrouvent avec un degré d'oxydation de (+III) [1]. Les lanthanides ont une forte acidité au sens de Lewis qui conduit également à une activation d'atomes d'hydrogènes présents sur les molécules d'eau coordonnées au cation métallique, cela favorise la formation d'hydrox-complexes de lanthanides qui sont insolubles à partir de PH de l'ordre de 6 [4].

La technologie des terres rares n'a pas cessé de transformer notre existence. Les domaines d'applications des lanthanides sont très vastes et variés dans l'utilisation quotidienne, comme les téléphones portables, les voitures hybrides ou les ampoules basse consommation, la métallurgie et le domaine optique etc [5]

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté. Les lanthanides, qui sont les éléments de numéros atomiques 57 à 71, sont surlignés en rouge et sont insérés dans une sous-tableau en dessous du calcium (élément 20). Les autres éléments du tableau sont colorés par groupes : métaux alcalins (bleu), métaux alcalino-terreux (jaune), métaux de transition (bleu-vert), métalloïdes (vert), et gaz nobles (orange).

Figure 1: Les lanthanides dans le tableau périodique.

### I.3. Aspect théorique sur le lanthane

#### I.3.1. Généralité

Le lanthane est un élément qui fait partie des lanthanides il a été découvert par Gustav Mosander en Suède en 1839. Les éléments qui le suivent contiennent des nouveaux électrons qui s'ajoutent à la périphérie de l'atome se logent dans la couche 4f masquée par les électrons des couches plus éloignées du noyau. Ceci explique que les propriétés chimiques sont invariables dans la famille des lanthanides de  $Z=57$  à 71 [3]. Dans le tableau périodique, il est situé sur la sixième période, dans la troisième colonne.



#### I.3.2. Description

Lanthane est un métal d'une couleur blanche-grise, ductile, doux et malléable. En ayant le contact avec l'air ce métal s'oxyde et ternit facilement. Ce dernier est l'un des éléments les plus abondants dans la nature. Le contact de ce dernier avec l'eau provoque un dégagement d'hydrogène [3]. Ce métal étant donné le 28ème élément le plus abondant. Ce dernier réagit avec les oxydants et s'enflamme facilement. Le lanthane est un élément électropositif

57

La

lanthane

138.90

#### I.4. Les sources du lanthane

Le lanthane se trouve sous forme de monazite ((Ce, La, Th, Nd, Y)PO<sub>4</sub>) qui est elle-même composée de 25% de lanthane, 50% du cérium, 15% de néodyme et 10% d'autres éléments de terres rares. La bastnaésite ((Ce, La, Th, Nd, Y)(CO<sub>3</sub>)F), qui est un carbonate naturel anhydre de type (La, Ce)(CO<sub>3</sub>)F, la xénotime, la lopartite et d'autres minéraux tels que l'apatite Kola ainsi que les minerais ioniques chinois [2].

#### I.5. Isotopes du lanthane

Actuellement il existe 39 isotopes du Lanthane, de nombre de masse variant de 117 à 155, ainsi que 12 isomères nucléaires. Parmi les isotopes seuls deux sont présents dans la nature :

- l'isotope ayant pour nombre de masse A=139, avec une proportion sur terre de 99.91%.
- l'isotope ayant pour nombre de masse A=138, avec une proportion sur terre de 0.09%, avec un période de  $1.05 \cdot 10^{11}$  ans.

Hormis l'isotope <sup>139</sup>La, les 38 autres sont radioactifs, la plupart d'entre eux ont un temps de demi-vie inférieur à une journée, voir même moins d'une minute.

#### I.6. Propriétés physico-chimiques

A l'exception des lanthanides qui sont paramagnétiques, le lanthane n'a pas d'électron célibataire. Cela se traduit par sa susceptibilité magnétique élevée. La configuration du Lanthane est [Xe] 5d<sup>1</sup>6s<sup>1</sup> [6]. L'ion La<sup>3+</sup> est un acide dur selon la classification de Pearson des acides et des bases.

**Tableau 01:** Principales propriétés de Lanthane

Lanthane	La
Numéro atomique	57
Masse atomique	138,90547 ± 0,00007 μ
Rayon atomique	195 Pm
Etat d'oxydation	3
Electronégativité	1,1
Masse volumique	6.145g.cm <sup>-3</sup> (25 °C)
Point de fusion	920 °C
Point d'ébullition	3464 °C
Système cristallin	Hexagonal compact
Etat ordinaire	Solide
Dureté	2,5

## I.7. Toxicité et impact sur l'environnement

### I.7.1. Effet sur la santé :

Au lieu du travail le lanthane doit être manipulé avec précaution vue que la respiration des gaz et des vapeurs pour l'entraîner, et ceci peut provoquer des embolismes de poumons notamment pendant l'exposition à long terme. Le lanthane est à la fois toxique et dangereux car il touche aussi le système nerveux et les intestins et le foie [6-7].

Une étude concernant l'aptitude d'apprentissage et le système cognitive chez des enfants de 6 à 9 ans, a montré que le degré d'intelligence chez les enfants habitant les régions contenant de grandes quantités de lanthane, est très inférieur à celui des habitants des autres régions non polluées par ce métal [5].

### I.7.2. Effet sur l'environnement

Les industries productrices d'essences (catalyseurs pour craquage, additifs) jettent le lanthane et d'autres terres rares dans l'environnement. Dans les milieux aquatiques le lanthane endommage les cellules membranaires de Daphnie qui sont très importantes pour les poissons.

L'accumulation de ce dernier dans l'environnement, dans les eaux va augmenter sa concentration chez l'homme, les animaux et le sol [8].

### **I.8.Toxicité du lanthane**

Le lanthane s'accumule dans le corps humains via des particules atmosphériques. Cependant très peu de données sont disponibles actuellement dans la littérature à propos sa toxicité.

L'exposition au lanthane à une concentration de 40 mg/Kg aura pour effets neurotoxicologiques de diminuer la distribution des éléments traces dans le cerveau tels que : Zn, Fe, Ca [9].

La prise à long terme de petites doses aussi causerait un effet considérablement négatif sur la conduction du flux nerveux dans le cerveau pour les gens qui vivent dans les régions contaminées [2].

### **I.9. Utilisation du lanthane**

- Plusieurs technologies ont évolué grâce aux propriétés exceptionnelles du lanthane comme la catalyse, la métallurgie, l'optique et les industries électroniques.
- Les composés du lanthane sont de bons fertilisants et ont été utilisés en agriculture
- Les isotopes radioactifs ont été élaborés pour le traitement du cancer.
- La principale utilisation optique est la fabrication de certaines qualités de verres qui ont une propriété réfractrice spécifique.
  - Les ions  $\text{La}^{3+}$  ont été employés comme traceurs biologiques des ions  $\text{Ca}^{2+}$ .
  - Il sert à fabriquer des piles rechargeables à hydrure métallique de nickel-lanthane (le type utilisé dans les véhicules électriques et hybrides, les ordinateurs portatifs et les caméras.



## **Chapitre II**

### ***Aperçu sur les résines***

## II. Aspect théorique sur les résines

### II.1. Historique

La résine a vu le jour après la découverte du procédé d'échange ionique, GANS adoucit l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium, c'était en 1909, puis en 1935, Liebknecht et Smit découvrirent que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations [10].

La première résine découverte par Alelio en 1944, était une résine à base polystyrène, puis suivra l'invention des résines macro poreuses fortement réticulées, ensuite vers les années 70 un nouveau type de résine apparaît sur le marché et c'était une résine échangeuse d'anions à squelette polyacrylique [10-11].

### II.2. Définition

Une résine est un composé macromoléculaire naturel ou synthétique, insoluble et utilisé dans la fabrication des matières plastiques, peintures et adhésifs [10-11].

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

### II.3. Propriétés des résines

Une résine a les propriétés suivantes [11]:

- **Taux de réticulation:** C'est le pourcentage du monomère réticulant dans une résine (divinylbenzène par exemple). L'augmentation du taux de réticulation rend la résine plus dure (moins élastique). La réticulation renforce l'insolubilité de la résine, modifie ses propriétés mécaniques et réduit son gonflement.
- **Granulométrie:** indique la taille (diamètre) moyenne des billes de résines.
- **Sélectivité :** distingue les résines en fonction de leur propension à fixer certains ions.
- **Porosité du squelette:** indique l'existence de canaux et/ou de pores de tailles définies variables suivant leur type. La porosité d'une résine est équivalente au volume d'eau que peut contenir la résine (à l'intérieur du squelette).
- **Stabilité et longévité:** mesure la nature du squelette à rester stable durablement, en gardant sa capacité d'échange initiale en dépit de l'élévation de la température, exposition.

- prolongée à la lumière, contact direct avec des acides et des bases et contre tout facteur extérieur agressif.
- **Capacité d'échange (CE):** c'est la quantité d'ions que peut fixer une masse ou un volume donné de résine. Pour un échangeur d'ions, la capacité d'échange est le nombre de groupements fonctionnels (sites acides ou basiques) fixes contenus par unité de masse ou de volume. Elle est généralement exprimée en équivalents d'ions par kilogramme de résine (échangeur d'ions) sèche.

#### II.4. Aspect théorique sur la résine Amberlite XAD

Les résines Amberlites XAD sont des résines macroporeuses qui peuvent avoir de structures rigides et tridimensionnelles en fonction des monomères de synthèse. Leur grande surface spécifique permet de leur incorporer des quantités bien considérables d'extractant. Parmi les propriétés appropriées à ces résines : faible gonflement lors de l'imprégnation, haute résistance mécanique et une meilleure réticulation [12].

##### II.4.1. Classification des résines XAD

La classification des ces dernières se fait comme suit:

- Des résines aromatiques et hydrophobes, elles sont obtenues par la polymérisation du monomère styrène, telles que la résine XAD-7 et la XAD 1180.
- Résines aromatiques réticulées et hydrophobes, obtenues par la copolymérisation du styrène et du di vinylbenzène, comme l'IR-120 et l'Amberlite 200.
- Résines aliphatiques, une polymérisation du monomère acrylate de méthyle conduit à son obtention, ces dernières sont des résines hydrophiles, par exemple la XAD-7 et la XAD-8.

##### II.4.2. Propriétés générales de la résine

Une résine est caractérisée par les propriétés suivantes [12]:

**Tableau 02:** Propriétés de la résine

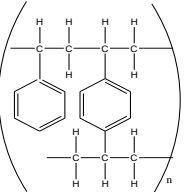
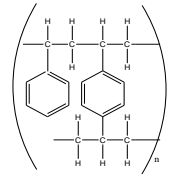
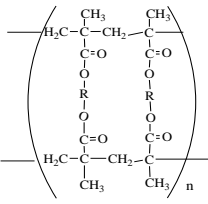
<b>Surface spécifique</b>	150-900 m <sup>2</sup> /g
<b>Porosité</b>	0,4-0,6
<b>Diamètre des pores</b>	4-9 nm
<b>Volume poreux</b>	0,6-1,1 cm <sup>3</sup> /g

### II.4.3. Caractéristiques des résines Amberlites XAD

Les résines Amberlites sont d'excellents supports pour la rétention des réactifs organiques et aussi des composés ioniques [16].

Les résines non polaires non polaires, l'adsorption est essentiellement due aux forces de London ou de dispersion. Quant aux résines polaires leurs groupements acryliques leurs confient une polarité intermédiaire, l'adsorption peut être hydrophile ou hydrophobe [17].

**Tableau 03:** Caractéristiques de différentes résines [13].

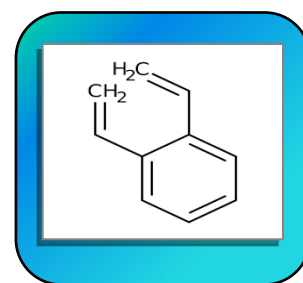
Résines polymériques	Structure chimique	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Porosité (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Volumes des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
Amberlite XAD 4 (Styrène-divinylbenzène, Aromatique) « Non polaire »		750	0,5	0,974	5
Amberlite XAD 1180 (Styrène-divinylbenzène, Aromatique) « Non polaire »		500	0,6	0,974	4-20
Amberlite XAD7 (Méthyl-metacrylate, Aliphatique) « faiblement polaire »		100-700	0,4- 0,6	1,140	6

## II.5. La résine Amberlite XAD 1180

### III.5.1. Définition

Amberlite XAD-1180 est une résine adsorbant polymère qui est utilisée principalement dans la purification et la préparation des composés hydrophobes.

L'utilisation de cette résine est prévue littéralement pour préparer et examiner un large éventail de composés comprenant des antibiotiques et d'autres médicaments, des vitamines, des acides aminés, des détergents, l'immobilisation des enzymes, la séparation des solvants polaires et non polaires [18].



### II.5.2. Propriétés des résines Amberlite XAD 1180

**Tableau 04:** Résumé des propriétés des résines Amberlite XAD 1180

Type	Amberlite XAD 1180
Matrice	Polystyrène-divinylbenzène
Taille de particules	250 -710 $\mu\text{m}$
Surface spécifique	500 $\text{m}^2/\text{g}$
Porosité –volume poreux	0,6-1,1 $\text{cm}^3/\text{g}$
Utilisations	* Récupération des phénols, détergents et purification des aminoacides. * Séparations des solutés organiques à partir des solvants polaires. * Séparation des métaux.

### II.6. Généralités sur les résines imprégnées

La technique de séparation par solvant et par résines échangeuses d'ions est une technologie réservée à la séparation et la récupération des ions métalliques. Cependant, à cause de leur fastidieuse mise en œuvre, la complexité de leurs synthèses, l'emploi de réactifs à la fois dangereux et toxiques ainsi que leurs prix élevés, la recherche d'autres alternatives technologiques permettant de pallier ces inconvénients s'est avérée indéniable [19].

Les techniques de séparation ont vu le jour lorsque grâce à la synthèse de nouvelles classes d'adsorbants et de nouveaux extractants plus sélectifs et plus efficaces dans la séparation de plusieurs éléments du tableau périodique.

Un compromis appréciable a été élaboré pour le développement de la technologie de séparation. Ce compromis a pour but d'améliorer le principe de résines imprégnées. Ce dernier est une combinaison entre les procédés d'extraction par solvant et par échange d'ions [20]. L'application de l'imprégnation sur les supports polymériques présente plusieurs avantages [20-21]:

- La facilité de séparation de phases.
- La rapidité, la simplicité et facile à la mise en œuvre.
- L'imprégnation de ligand sur le support solide conduit à des propriétés complexantes intéressantes.
- Une sélectivité très importante.
- Une bonne reproductibilité des caractéristiques d'adsorption.

L'imprégnation est un processus qui autorise le passage d'une résine neutre à une autre résine fonctionnelle par simple immobilisation physique du solvant d'extraction (adsorption), sur des supports polymériques macroporeux. Ces extractants modifient les

propriétés complexantes des résines initiales et introduire éventuellement la notion de sélectivité.

Une résine imprégnée est une résine obtenue par un contact effectué entre l'extractant et des supports macroporeux adsorbants.

## II.7. Méthodes d'imprégnation d'une résine

L'imprégnation peut se faire soit par système Batch ou sur Colonne.

### II.7.1. Système Batch

#### A/ Méthode sèche:

C'est une technique utilisée pour l'imprégnation d'extractants hydrophiliques tels que les amines, les cétones et les esters. Cette méthode consiste à réaliser une adhérence entre la solution d'extractant avec le polymère à imprégner. Un système binaire est obtenu: extractant-polymère, le solvant organique, diluant l'extractant est éliminé par vaporisation [22].

#### B / Méthode humide:

Son élaboration consiste en la mise en contact de la résine avec une quantité prédéterminée de solution organique de l'extractant. Obtention d'un système ternaire: polymère-extractant-solvant organique [22].

#### C / Méthode sèche modifiée:

Dans cette méthode un agent modifiant est ajouté à la solution organique, son rôle est de faciliter la pénétration de l'eau dans le polymère. Un système tertiaire est obtenu: Polymère- extractant- agent modifiant [22-23].

Dans les deux méthodes d'imprégnation, humide et sèche modifiée le travail est effectué en ajoutant une troisième substance ou plus (un solvant pour le premier système et un agent modifiant pour le deuxième.). Pour augmenter l'équilibre hydrophilique de la résine sans ajouter un troisième constituant, une nouvelle méthode a été proposée. Cette dernière consiste à mettre le polymère en contact avec une solution d'extractant constituée d'un mélange de solvant organique et d'eau : à titre d'exemple, le mélange d'acétone, méthanol ou éthanol avec l'eau. Après filtration, les résines polymériques sont récupérées de la solution d'imprégnation et l'excès du solvant restant dans le polymère est déplacé par l'eau. La résine imprégnée ainsi obtenue est un système ternaire: Polymère- extractant- eau [24].

### II.7.2. Méthode dynamique sur colonne

Dans cette méthode à la base la résine obtenue est lavée avec l'eau, vu que dans cette technique chromatographique une fois le polymère est mis en contact avec la résine, il reste tassé dans la colonne puis, la solution d'extractant alimente la colonne jusqu'à ce que la concentration d'extractant à la sortie soit égale à celle d'entrée.

La Cette méthode à deux avantages. D'une part, elle minimise le temps d'imprégnation et, d'autre part, elle présente une grande efficacité non seulement à l'échelle laboratoire mais aussi à l'échelle industrielle[14].

### II.8. MECANISME D'IMPREGNATION

La fixation ou l'imprégnation d'un extractant, sur la surface inerte d'une résine macroporeuse, a lieu par le mécanisme d'adsorption [22].

Les forces mises en jeu, lors de cette adsorption, sont des interactions de natures physiques en faisant intervenir les forces de van der Waals. Elles sont attribuables à l'attraction électrostatique de l'extractant par la surface de la résine afin de maintenir l'électroneutralité. La réaction d'adsorption est facilement réversible puisque étant relativement de faible force (5 à 10 kcal.mol<sup>-1</sup>).

Selon Handly et Coll., l'imprégnation est le résultat de la combinaison de deux processus : Forces d'attraction entre les chaînes d'alkyle et/ou les cycles benzéniques des extractants avec ceux de la résine, et l'immobilisation physique de l'extractant à l'intérieur des pores de la résine.

L'adsorption d'une molécule à la surface d'une résine XAD dépend principalement des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et de l'adsorbat.

### II.9. LA STABILITE DE RESINES IMPREGNEES

La stabilité d'une résine est considéré comme un atout majeur et un paramètre fondamental [19].

La nature chimique de la résine ou de l'extractant favorise la stabilité de résine imprégnée.

L'un des principales exigences des supports, c'est la stabilité chimique vis-à-vis les solutions de caractère acide, basique ou les solvants organiques. À cet égard, les résines disponibles industriellement ont un taux de réticulation suffisant pour assurer leur parfaite stabilité [24].

En outre la stabilité thermique et mécaniques sont des facteurs indispensables Les particules doivent être résistantes à haute compression et assez élastiques pour permettre des débits de percolation élevés. La température ne doit pas modifier ni la nature du support ni sa texture[19].



## **Chapitre III**

# ***Extraction Liquide-Solide***

### III.1. Techniques de séparation

La chimie est une étude qui permet de connaître les propriétés chimiques et/ou physiques d'une substance ou d'un mélange de substances. Un procédé de séparation qui est aussi un équivalent au phénomène de transfert de masse est nécessaire pour la séparation des substances mélangées dans un produit défini. Chaque constituant possède ses propres propriétés (taille, la température d'ébullition, la masse molaire ...). La classification des techniques séparatives est basée sur la nature du mélange qui est composé d'au moins de deux états ou plus: liquide-liquide, liquide-solide, solide-gaz, gaz-gaz etc.

Certains systèmes ne peuvent pas être séparés en une seule démarche donc ça nécessite plusieurs. Dans le cas où ce système ne se favorise pas une séparation purement physique malgré qu'elle soit la plus appropriée par rapport à son faible coût, une séparation chimique doit avoir lieu [25].

### III.2. Technique d'extraction

Le domaine de la chimie est un domaine qui traite des composants différents par des méthodes de séparations multiples: la cristallisation, la décantation, la lixiviation, la filtration et l'extraction liquide-liquide ou bien solide-liquide....

L'extraction est une technique de séparation, sert à séparer un ou plusieurs composés en se basant sur les propriétés chimiques ou physiques. La miscibilité du moyen de l'extraction doit être légère voir même nulle avec les composants du mélange par ailleurs ce moyen possède plus d'affinité avec la substance à extraire qu'avec les autres composants du mélange [26].

### III.3. Extraction liquide-solide

Extraction liquide –solide ou extraction en phase solide EPS est une technique établie dans le domaine pharmaceutique, environnemental, etc. Cette dernière est basée sur un support solide imprégné d'un agent chélateur, elle est considérée comme une alternative de l'extraction liquide-liquide, facile à régénérer et elle exige une faible consommation de solvants organiques. De nouveaux matériaux ont été développés dans ce domaine tel que les résines, les zéolites, les silices et l'argile [27].

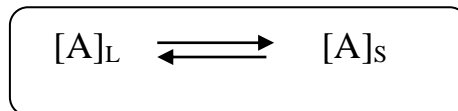
L'extraction liquide –solide est un procédé de transfert de matière métallique d'une phase liquide vers une phase solide [28].

La récupération et la séparation sélective des ions métalliques sont des procédés qui dépendent de la technique d'extraction liquide-solide. Cette dernière est une combinaison des avantages du phénomène d'échange ioniques et une meilleure distribution du métal, entre les phases liquides et solides les caractéristiques de sélectivité d'extractant imprégné dans une phase organique et la simplicité des équipements [25].

L'optimisation des paramètres (volume, nature, présence d'autres ions interférents) qui guident le développement (taux, sélectivité) de cette méthode est nécessaire pour une technique rapide et fiable [27].

#### III.4. Caractérisation du système d'extraction

Un soluté (A) se partage entre deux phases liquides et solides, jusqu'à l'établissement d'équilibre [29]:



$[A]_L$ : concentration du soluté A dans la phase

$[A]_s$ : concentration du soluté A dans la phase solide.

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

$$D = [A]_s / [A]_L$$

#### III.5. Choix de la phase solide

Le choix de la phase solide qui représente la résine exige les normes suivantes [27] :

- Insolubilité de la résine dans l'eau.
- Possibilité d'imprégnation ou fonctionnalisation par des extractants organiques.
- Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire.
- Simplicité du procédé de recyclage.

#### III.6. processus d'extraction

**Première étape:** Activation des sites de rétention et solvations des groupes fonctionnels afin de favoriser les interactions avec l'analyte, tout en commençant par un lavage

- ✓ du support qui est la phase solide. Ce lavage permet l'élimination des impuretés et des contaminants.
- ✓ **Deuxième étape:** Optimisation du contact entre la phase solide et l'échantillon. La fixation de l'analyte (sorption sur la surface et en profondeur) sur la phase solide pour maximiser l'efficacité.
- ✓ **Troisième étape:** Cette méthode améliore le rendement car elle consiste à faire un lavage de la phase solide avec un solvant organique avec de faibles forces éluantes pour qu'il ne puisse éluer que les interférents et garder la bonne morphologie du support. Il est strictement nécessaire de faire sécher la phase solide pour évaporer les traces du solvant.
- ✓ **Quatrième étape:** C'est l'étape d'éluion, elle se fait avec des solvants ayant une bonne compatibilité avec la technique, facilité de vaporisation et une force éluante importante qui permet d'éliminer la grande totalité de molécules d'intérêt et d'éviter la dégradation du support [30].

### III.7. Mécanisme de l'extraction Liquide – Solide

Le mécanisme de la récupération d'ions métalliques dans une extraction Liquide – Solide peut être l'un de ces suivants:

- **Adsorption:**

C'est l'accumulation à la surface des solides [31]. L'arrachement d'une molécule d'une phase liquide ou solide par la surface d'une phase solide est dit adsorption par solide.

Ce phénomène est traduit par le transfert de matière de la phase liquide ou gazeuse vers un autre solide [29].

La silice est la phase polaire non greffée la plus utilisée, avant 1960, elle était la seule phase connue avec l'alumine pour l'extraction de composés polaires dissous dans des solvants peu polaires [29].

- **Partage:**

C'est une technique qui se base sur l'application des phases greffées obtenues par synthèse. Généralement on greffe des groupements actifs sur des noyaux (silice, polystyrène..) inertes vis à vis les solutés à séparer. Cette séparation engendre le partage de solutés entre la phase greffée et la phase mobile plus que l'adsorption [27].

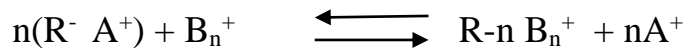
- **Echange d'ions:**

C'est un procédé dans lequel une substance insoluble attire un ion positif (échange cationique) ou négatif (échange anionique) d'une solution et rejette un autre ion de même signe mais dans des conditions adéquates. L'échange d'ions dépend fortement du pH [29]. Ce phénomène se déroule selon la relation suivante:

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

$A^+$ : ions fixes sur l'extractant.

$B_n^+$ : ion en solution (soluté)

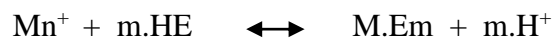


- **Complexation:**

La formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et/ou covalentes est la base des interactions complexantes ou métal-ligands qui sont dues à la formation de liaisons datives [29].

- **Chélation:**

Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublet électronique d'une autre part. L'extractant joue le rôle d'un échangeur de cations et solvant.



### III.8. Protocole de l'extraction liquide-solide

C'est une technique qui se déroule en quatre étapes [32]:

- 1) le conditionnement de la phase solide.
- 2) la rétention (fixation de l'analyte sur la phase solide).
- 3) lavage de la phase solide.
- 4) Elution.

### III.9. Avantages de l'extraction liquide-solide [27]:

- Un bon lavage permet la régénération de la phase solide et d'extractants.
- Très économique (moins de solvants).
- Rapidité et sélectivité de l'opération.
- Elle limite les pertes en polluants et en solvants.

- Haute uniformité dans le traitement des échantillons.

### **III.10. Applications de l'extraction liquide-solide**

Cette méthode concerne la grande majorité d'analyses car déjà actuellement l'extraction liquide-solide remplace l'extraction liquide-liquide en vue de la préparation de l'échantillon, les domaines d'applications sont les suivants [32]:

- \* traitement des échantillons contenant des protéines.
- \* l'analyse des résidus dans la biosphère.
- \* les études pharmacologiques.

## ⌘ Adsorption

### 1. Définition

L'adsorption est un phénomène qui permet le passage d'espèces chimiques d'une surface gazeuse dite adsorbat vers une surface solide dite adsorbant [33].

Les polluants organiques et minéraux qui se trouvent dans l'environnement sont retenus par l'adsorption. Les matériaux ayant une grande surface spécifique ont un pouvoir d'extraction important par exemple le charbon actif, les résines spécifiques, gel de silice, l'alumine [34].

Généralement le temps d'équilibre attribué au phénomène d'adsorption est assez court (quelques secondes à quelques minutes) vu qu'il est contrôlé par la diffusion, mise à part les adsorbants microporeux qui se prolongent sur des temps très longs [35]. La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:

- \* Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- \* Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- \* Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorption [29].

### 2. Les types d'adsorption

Il existe deux genres d'adsorption, ces derniers sont provoqués par des forces chimiques et physiques, on cite [36]:

#### 2.1. La chimisorption (adsorption chimique)

Une formation de nouvelles liaisons entre l'adsorbant et les molécules d'adsorbat aura lieu dans l'adsorption chimique qui est irréversible. Ces liaisons conduisent à une déformation des molécules adsorbées. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption et les molécules sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol.

#### 2.2. La physisorption (adsorption physique)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique est réversible et elle n'entraîne pas de modifications sur la phase solide. Cette dernière est due à des forces d'interaction physiques (forces électrostatiques, type dipôles, liaisons hydrogène ou Van der Waals entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et adsorbat [29]).

En examinant quelques critères, la différence entre ces deux adsorptions devient possible, les critères sont les suivants :

**a. Nature des forces:**

Des interactions moléculaires de type Van der Waals sont appliquées dans la physisorption, par contre une création de liaisons chimiques covalentes, polaires ou ioniques est distinguée dans la chimisorption.

**b. La chaleur d'adsorption:**

La chaleur d'adsorption dégagée en chimisorption est beaucoup plus importante que celle de la physisorption.

**3. Mécanisme d'adsorption**

L'adsorption passe par quatre étapes importantes :

- 3.1.** Dispersion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers une autre qui se trouve au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 3.2.** Propagation extra-granulaire de la matière traduite par le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains.
- 3.3.** Transfert intra-granulaire de la matière qui est transfert dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.
- 3.4.** Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

**4. Facteurs influençant sur l'adsorption [29]**

Généralement c'est l'adsorption du soluté est nettement plus importante que celle du solvant, cette dernière dépend fortement des paramètres suivants :

**4.1. Influence de la température**

Une augmentation de température conduit à une augmentation de quantité d'adsorption.

**4.2. Nature de l'adsorbant**

Si la taille des particules de l'adsorbant diminue, l'adsorption de la substance augmente.

**4.3. Nature de l'adsorbât**

Une bonne adsorption nécessite une excellente affinité entre le soluté et le solide. L'affinité augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire de l'adsorbat.

**4.4. L'orientation des molécules**

Il est difficile de connaître l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

## 5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la relation d'adsorption existante entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant. Les isothermes se manifestent à l'équilibre et une température constante [29].

### 5.1. Classification des isothermes d'adsorption [29]

- **Brunauer et coll.**, ont classé les isothermes en fonction de leurs allures en se basant sur l'aspect qualitatif sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

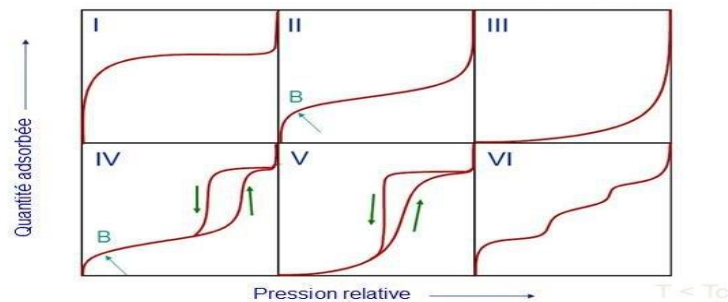


Figure 2 : Classification des isothermes selon Brunauer et coll.

### 5.2. Classification des isothermes selon Brunauer et coll.

**Les isothermes de type I:** Pour les micropores saturées et une adsorption en monocouche.

**Les isothermes de type II:** Remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe.

**Les isothermes de type III:** Une fois les interactions adsorbat-adsorbat sont fortes, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat n'est pas efficace.

**Les isothermes de type IV:** C'est un assemblage des interactions fortes entre les adsorbats avec adsorption forte aussi mais limitée.

**Les isothermes de type V:** Représentent aussi une forte interaction entre les adsorbats.

**Les isothermes de type VI:** C'est une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

- **Giles et coll.**, ont classé les isothermes en quatre catégories qui sont les suivantes [27] :

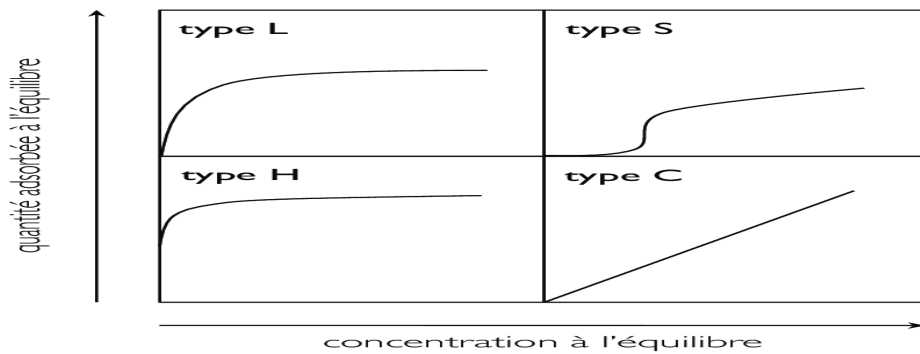


Figure 3: Classification des isothermes selon Giles et coll.

### 5.3. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.

Tableau 05: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.

Isothermes	Classe « S » Sigmoid	Classe « L » Langmuir	Classe « H » Haute affinité	Classe « C » Partition
Signification	- Les molécules du soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement, et le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.	-Une concentration très faible en soluté, une saturation de solide.  -Une pente constante.	-Le cas où le soluté a une forte affinité pour le solide. -Une pente très élevée.	-C'est une droite passant par le zéro car le nombre de site libre reste constant pendant l'adsorption.

## 6. Modèles d'isothermes

L'étude des isothermes nécessite certaines relations importantes pour donner une bonne considération à l'adsorption. Parmi les modèles les plus fréquents dans l'adsorption des molécules à la surface solide-solution sont : les modèles de Langmuir et de Freundlich.

### 6.1. Modèle de Langmuir

La théorie du modèle de Langmuir a été fondée en 1918 [29]. C'est une première de son genre utilisée, elle est applicable pour les systèmes diphasiques liquide-solide. Théoriquement son comportement est comparable à la loi des gaz parfaits sans le cas des gaz, vu qu'au départ son développement était pour l'adsorption de molécules de gaz sur un solide. Langmuir prédit que l'adsorption est réversible et suppose une existence d'un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption [27].



## Solide avec N sites d'adsorption

*Figure 4: Modèle d'adsorption en monocouche*

Le modèle de Langmuir est établi selon les hypothèses suivantes [27-29] :

- ✓ L'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Des sites équivalents et une surface uniforme.
- ✓ Absence d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'institution de l'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir tolère un équilibre dynamique entre les vitesses d'adsorption et de désorption. Les lois les plus citées sont :

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_l} + C_e \frac{1}{q_m} \quad \text{Langmuir II} \quad (2)$$

$q_e$ : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg. g<sup>-1</sup>).

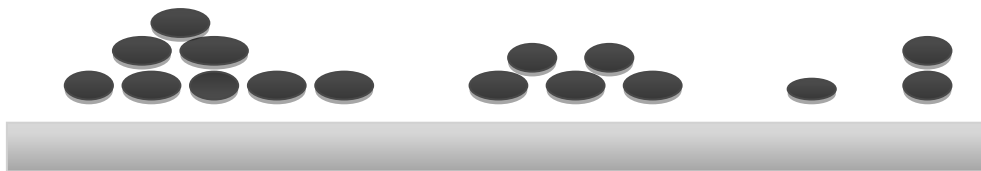
$q_m$ : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg. g<sup>-1</sup>).

$C_e$ : concentration du substrat en adsorbant à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>)

$K_L$ : constante d'équilibre de Langmuir (L. g<sup>-1</sup>).

### 6.2. Modèle de Freundlich

C'est un modèle qui ne limite pas l'adsorption c'est-à-dire il suppose une possibilité d'adsorption infinie. Contrairement à Langmuir, le modèle de Freundlich est utilisée lors d'une adsorption multicouche. Cette dernière provient de 1926 et elle sert à décrire l'adsorption des traces de métaux. Son utilisation se restreint que pour les solutions diluées.



*Figure 5: Modèle d'adsorption en multicouches*

L'équation mathématique de Freundlich s'écrit comme suit:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (3)$$

$q_e$  : la capacité d'adsorption en (mg. g<sup>-1</sup>).

$C_e$  : la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>).

$K_F$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont des représentants de l'intensité et de la capacité d'adsorption et  $n$  porte des valeurs de (0,1 <  $n$  < 0,5) pour une bonne adsorption et (0,5 <  $n$  < 1) ou ( $n$  > 1) pour une adsorption modérée ou faible.

$K$  et  $n$  sont déterminés expérimentalement à partir de la loi suivante:

$$\ln q_e = \ln K_e + n \ln C_e \quad (4)$$

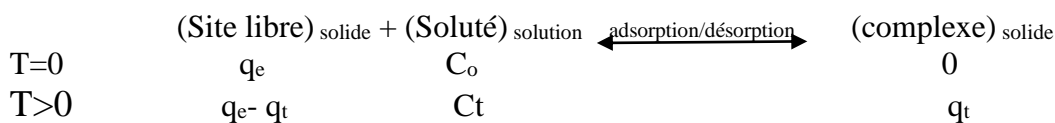
## 7. Cinétique d'adsorption

La détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est fortement liée à l'étude cinétique de cette dernière. L'étude cinétique permet de donner des informations sur le transfert de soluté de la phase liquide à la phase solide et sur le mécanisme d'adsorption. Plusieurs facteurs interviennent lors de l'adsorption donc la vitesse d'adsorption dépend largement d'eux. Notamment la nature du polymère (adsorbant), du substrat et du solvant aussi bien de la vitesse d'agitation de la suspension [29].

Plusieurs modèles cinétiques ont été établis: pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898) et pseudo-second ordre (Ho et McKay, 2000).

## 8. Processus global de sorption

La réaction superficielle de sorption en phase solide est donnée par [27]:



Avec une constante d'équilibre  $K_d$  qui relie les deux réactions:

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{dés}} \quad (5)$$

### 8.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Dans ce modèle, l'adsorption peut être réversible comme il a été supposé que la vitesse de sorption à instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant [13]. La loi s'écrit comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Avec  $k_1$  ( $\text{mn}^{-1}$ ) est la constante de vitesse, après intégration la loi devient:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (7)$$

### 8.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

L'existence d'une chimisorption est suggérée dans ce modèle, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [13]. La loi est donnée par:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Où  $k_2$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ ) est la constante de vitesse. Une fois intégrée, on obtient :

$$\frac{1}{qt} = \left( \frac{1}{qe^2 k_2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{qe} \quad (9)$$

### 9. Approche thermodynamique

La sorption est une réaction d'équilibre entre l'adsorption et sa réaction inverse désorption. 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, suivant le mécanisme de sorption [29].

Selon Van't Hoff, la relation de l'enthalpie libre est comme suit:

$$d \ln K / dt = \Delta H / RT^2 \quad (10)$$

Avec

**K**: est la constante d'équilibre de la transformation.

**$\Delta H$** : variation de l'enthalpie,

**R**: constante des gaz parfaits et T: température en kelvin

### 9. La désorption

Une fois les molécules retenues par la phase solides par anticipation sont libérées, le phénomène de désorption ait lieu. L'étude de ce dernier permet de renseigner sur la réversibilité de l'adsorption et d'apporter des informations sur la nature des interactions adsorbat-adsorbant. La réversibilité de la désorption n'est pas toujours autorisée [29].



## Chapitre VI

# *Les Organophosphorés*

### Aspect théorique sur les organophosphorés

La chimie du phosphore est une chimie très avancée voir même une science à part entière, ceci s'associe bien avec l'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne. Ces derniers sont utilisés actuellement dans la composition de certains médicaments, comme détergents, additifs aux dentifrices, insecticides, huiles additives, agents plastifiants, additifs dans les carburants, agents de flottation, antioxydants, agents ignifuges, agents extractants ou complexants.

L'utilisation d'extractants organophosphorés dotés de groupements échangeurs de cations, dans la pré-concentration des métaux de transition, des actinides et des lanthanides est un domaine de recherche très convoité. Une classe très importante de la famille des composés organophosphorés porte le nom d'extractants organophosphorés utilisés dans de multiples applications industrielles comme le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, l'extraction des métaux rares à partir de leurs minerais et l'enrichissement de l'uranium. Ils sont classés en familles [5].

**Tableau 06:** Famille des extractants organophosphorés

Nomenclature correspondants	Acides
Phosphines	$H_3P$
Oxydes de phosphines	$H_3PO$
Phosphoranes	$H_5P$
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphoniques	
$H_2(OH)P(O)$	
Acide phosphorique	
$(OH)_3P(O)$	
Pyrophosphates et ester pyrophosphoniques	
$(H_2PO)_2(O)$	
<b>Acides phosphoniques</b>	
<b><math>H(OH)_2P(O)</math></b>	

#### IV.1. Polymère polyéthylénimine (Lupasol)

Le polyéthylénimine-Lupasol est un polymère cationique bien vacant sur le marché et qui ne coûte pas cher. Ce dernier comporte les trois groupements amines ionisables

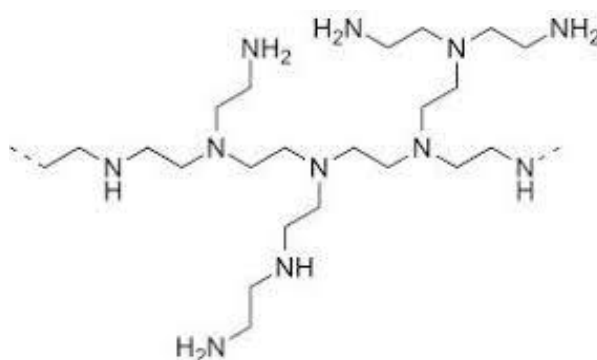
(Primaires, secondaire, tertiaire). Le PEI a une propriété thermique importante vue qu'il résiste à la température et même à l'hydrolyse, il a une masse moléculaire moyenne.

Les Lupasols sont identifiés par leurs couleurs claires largement teintées en jaune. Ce sont des produits très solubles dans l'eau et dans les solvants polaires mais très peu solubles dans l'acétate d'éthyle, le toluène, mais insoluble dans le n-Hexane. Leur viscosité dépend de leur poids moléculaire qui est de 1,3 à 1000 KDa [37].

#### IV.2. Propriétés physiques du Lupasol

**Tableau 07:** Les propriétés physiques du Lupasol se résument dans le tableau suivant [38]

Lupasol	P	Sk	WF
Aspect	Liquide	Liquid	Liquide
Viscosité à 20 °C	24000	750	200000
Teneur en eau	50	76	<1
Point de congélation °C	-3	0	-3
Point d'ébullition °C	100	100	>200
Température de décomposition	-	-	270
Densité à 20 °C	1,09	1,06	1.10
pH (1% dans l'eau)	11	8,3	11
Poids moléculaire	750000	2 10 <sup>6</sup>	25000
Rapport des amines prim, sec, ter	1 1/0,7/ 0,77	-	1 1/20/76



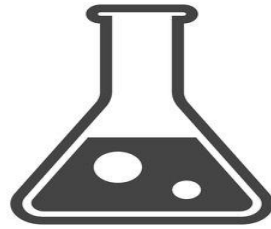
*Figure 6: Structure de la Lupasol*

Les Lupasols ont une forte possession de polymères cationiques ayant la plus forte densité de charges par molécules ou par poids. Ils contiennent toujours une structure formée d'un azote d'amine et deux groupes de méthylènes, leurs pouvoirs de fixation sont très élevés sur les surfaces polaires, l'adhésion qui en découle est très forte. Les Lupasols ont une capacité de former des sels qui précipitent dans certaines solutions. Ces derniers figurent dans la liste des tensioactifs les plus puissants tout en ayant une aptitude de lier deux substrats très fortement. A faible concentration ils forment un film mince adhésif [29].

Les produits Lupasols réagissent avec les aldéhydes, les cétones et les colorants tout en exerçant un faible changement de couleur. Leurs greffe se fait probablement sur les polyamides, polyesters, polyéther cétone, polyoléfines. Les Lupasols spécifiquement modifiés peuvent faire des séparations sélectives de certains métaux lourds [12].

### IV.3. Application

Les P.E.I sont utilisés dans l'extraction liquide-liquide afin de récupérer des cations métalliques à partir des solutions chlorhydriques et sulfuriques. Leur spécificité est réservée beaucoup plus pour le fer car environ de 73% de ce métal a été éliminé en une seule étape d'extraction. Leur rôle se manifeste bien dans le domaine de la médecine nucléaire, traitement des cancers par radiothérapies. Ils sont aussi des inhibiteurs de corrosion [39].



## **Partie II**

# ***Partie Expérimentale***

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Introduction**

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées aussi bien que les méthodes d'analyses utilisées. Notre travail, porte sur:

- ✓ L'extraction du Lanthane (III) par une résine vierge.
- ✓ L'extraction du Lanthane (III) par une résine imprégnée avec du Lupasol.
- ✓ Etude comparative sur l'extraction du Lanthane (III) par la résine vierge et la résine imprégnée.

La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – solide. Le métal est analysé par spectrophotométrie UV/visible. Plusieurs tests d'extractions ont été réalisés pour étudier les effets des paramètres suivants sur la sorption du lanthane:

- Effet du temps d'agitation,
- Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en cation métallique,
- Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- Effet de la force ionique de la phase aqueuse,
- Effet de la température,
- Effet de la vitesse d'agitation,

Ainsi que les paramètres suivants sur la désorption du métal retenu par la résine,

- Effet de la nature de l'éluant,
- Effet de la concentration de l'éluant.

### **I. Réactifs chimiques utilisés**

- Nitrate de lanthane hexahydraté  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich).
- Résine Amberlite XAD 1180
- Solution tampon à pH=4, Fluka,
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), 65 %, Merck,
- Arsénazo (III), (Sigma Aldrich).
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), Merck,
- Nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ), Fluka,
- Sulfate de Sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), Fluka
- Acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ , 37%, (ORGANICS).

- Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95%, (FLUKA).
- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , 65 %, (CHEMINOVA).

## II. Appareils et instruments de mesure

- Les pesées sont faites sur une balance analytique électronique type Balance analytique électronique type OHAUS.
- Micro burette, Micro pipette de volumes variables de 200 et 100 - 1000  $\mu\text{L}$ .
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa),
- Vortex de marque (IKA).
- L'agitation est faite avec un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type Agitateur multiposte (Haier),
- Une plaque chauffante et agitatrice.
- Verreries ordinaires (Bêcher, Erlenmeyer, Ampoule à décanter...) et de mesure (Fiole jaugée, Pipette,...).
- Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type « SPECORD 210 plus » a été utilisé pour le dosage du lanthane (III), du laboratoire LTSP-Université de Tlemcen.

## III. Préparation des solutions

### III. 1. Préparation d'une solution de [La (III)] de concentration $10^{-2}$ M

Dans une fiole jaugée de 200 mL, 86,602 mg de nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M = 433,01$  g/mol) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge.

### III. 2. Préparation d'une solution d'Arsénazo (III) de concentration $10^{-3}$ M

On introduit 79,1mg d'Arsénazo (III) de masse molaire de 822,3g/mol dans une fiole jaugée de 100 mL, qui sont dissous dans un minimum d'eau déminéralisée et remplie ensuite jusqu'au trait de jauge.

## IV. Préparation de la résine

Le lavage de la résine XAD-1180 se fait avec l'eau distillée afin de d'éliminer les impuretés organiques et pendant 2 heures sur l'agitateur mécanique, cette dernière a été séchée dans l'étuve à 50 °C.

#### IV.1. Imprégnation de la résine

La résine a été imprégnée par un extractant organophosphoré dit Lupasol. Pour la méthode d'imprégnation, nous avons suivi celle de la méthode sèche [22]. Une quantité de 5g de résine sèche a été placée dans 10g de Lupasol comme extractant puis cette dernière a été prise en considération dans la suite de l'étude.

### V. Etalonnage et procédure d'extraction

#### V.1. Etalonnage

Le dosage du lanthane, avant extraction, est effectué par spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-Arsénazo(III), qui est de 658nm. Pour tracer la courbe d'étalonnage, on met dans des tubes à essais

- 2mL de la solution tampon à pH=4,
- 100  $\mu$ L de la solution du lanthane à différentes concentrations.
- 100 $\mu$ L de la solution d'arsénazo (III).

Pour la référence, on introduit dans un tube à essais les mêmes solutions d'Arsénazo (III) et de tampon mais en remplaçant la solution du lanthane par de l'eau distillée.

#### V.2. Procédure d'extraction

Les expériences d'extraction du métal par la résine XAD-1180 vierge ou voir même imprégnée ont été réalisées sans un système dit système batch [13], à une température ambiante environ de 18 °C. Une masse de 0.1g de résine XAD-1180 (pour la première partie on prend une résine vierge et pour la deuxième partie une résine fonctionnalisée avec du Lupasol) est mélangée avec 5 mL de la solution aqueuse contenant le métal à extraire. Le mélange est soumis à une agitation mécanique. Une fois la séparation est faite, 100 $\mu$ L de la solution aqueuse métallique est acheminée à l'analyse par la spectrophotométrie d'adsorption visible.

### VI. Méthodes d'analyse

#### VI. 1. Méthode d'analyse du Lanthane

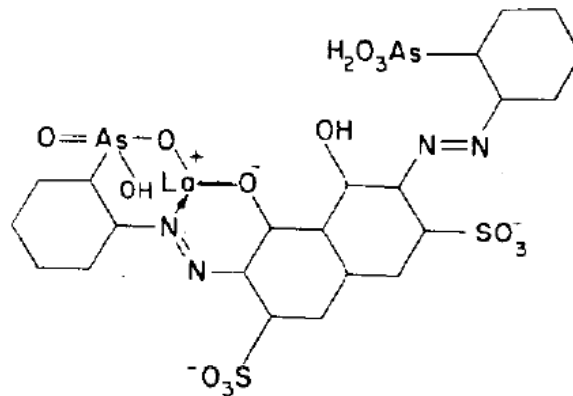
Le suivi de la concentration de l'ion lanthane en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arsénazo III comme agent complexant et une solution tampon (pH = 4). L'analyse suit le protocole ci-dessous:

Dans un tube à essai, on introduit:

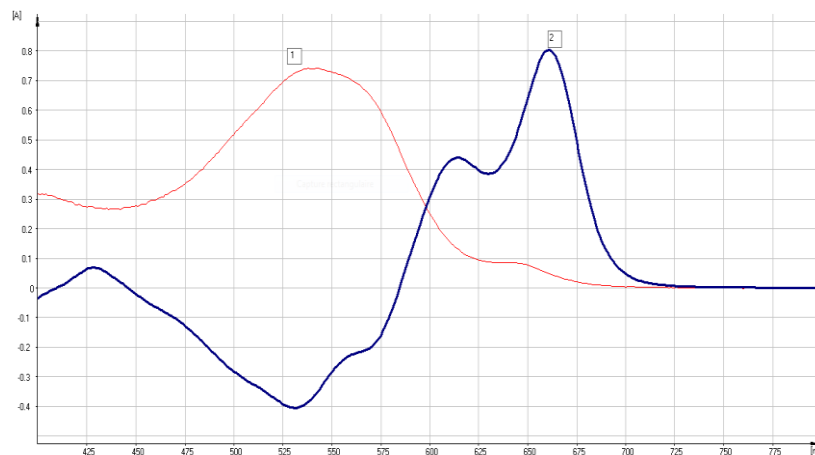
- à l'aide d'une pipette, 2 mL d'une solution tampon (pH = 4.0),

- à l'aide d'une micropipette (10–100)  $\mu\text{L}$ , on ajoute 100  $\mu\text{L}$  de solution Lanthane à analyser,
  - à l'aide d'une micropipette, on ajoute 100  $\mu\text{L}$  de solution d'Arsénazo (III)  $10^{-3}\text{M}$ .
- On mesure ensuite l'absorbance de la solution obtenue à  $\lambda_{\text{max}} = 658 \text{ nm}$ .

La *figure 7* montre la structure du complexe formé (Az(III)-La), de couleur mauve et la *figure 8* le spectre visible.



*Figure 7: Structure du complexe (Az(III)-La)*



*Figure 8: Spectre Uv-Visible de l'Arsénazo III (1) et de son complexe avec La (III)*

## VII. Etude sur l'extraction par la résine XAD-1180

### VII.1. Etude cinétique de l'extraction

Dans des erlenmeyers, on introduit la même quantité de résine (0,1g). On verse dans chaque erlenmeyer 5 mL de la solution contenant le cation à extraire avec une concentration de  $10^{-4} \text{ mol/L}$ , et on applique une agitation de 300 tpm à l'aide d'un agitateur mécanique multipostes. Des prélèvements sont effectués pendant des durées de temps bien définies allant

de 2 à 180 mn. On calcule le rendement d'extraction pour chaque intervalle de temps, et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps.

## VIII. Etude paramétrique de l'extraction du métal

### VIII.1. Effet de la concentration initiale en fonction du temps

L'étude de l'influence de la concentration initiale des ions métalliques sur le rendement d'extraction, a été réalisée à des concentrations différentes qui varient de  $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  mol/L, tout en gardant les autres paramètres fixes: vitesse d'agitation à 300 tpm et une masse de 0,1g de résine avec 5 mL de chaque solution. Après le temps d'équilibre, des prélèvements sont faits pour chaque solution après une filtration, et on les analyse à l'UV visible.

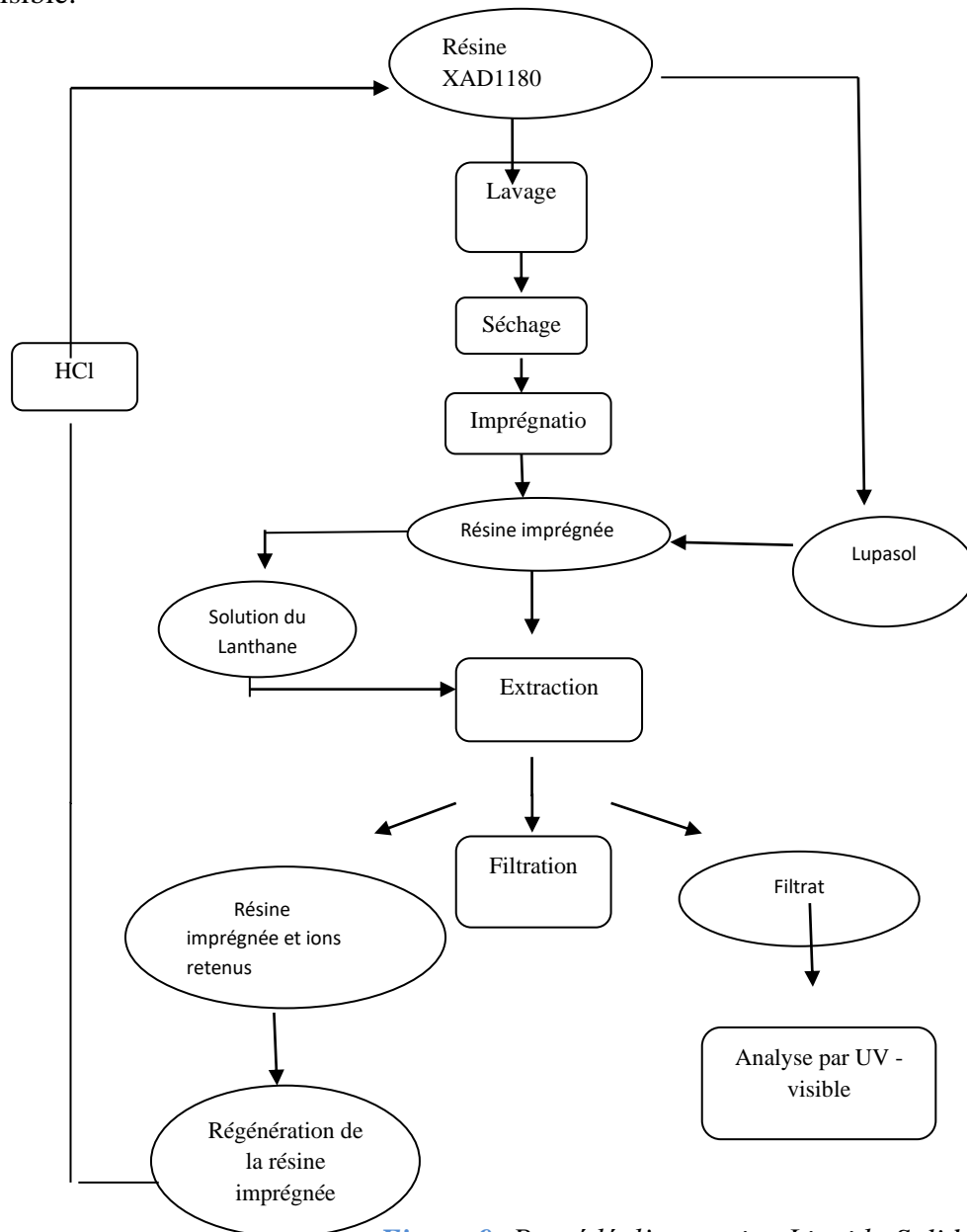


Figure 9: Procédé d'extraction Liquide-Solide

### VIII.2. Effet du pH initial en fonction du temps

L'extraction est réalisée à partir de plusieurs solutions de lanthane de même concentration,  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, 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. On prend des erlenmeyers dans lesquels on introduit une masse de résine (0,1g) et on y ajoute 5 mL de solution du Lanthane dont le pH a été ajusté. Le mélange est mis sous agitation sur un agitateur mécanique durant 30 mn. Les deux phases sont séparées par filtration, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV visible.

### VIII.3. Effet de la force ionique

Dans chaque tube contenant 5mL de solution de lanthane (III) de concentration  $10^{-4}$  M et 0,1g de résine on y ajoute des quantités différentes de sel (KNO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à des concentrations différentes. Chaque mélange est soumis à une agitation sur un agitateur mécanique multipostes pendant 30 mn. Après le temps écoulé, les deux phases sont séparées par filtration, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

- Pour **NaCl**:  $m_1 = 0,2992$  g (0,1M);  $m_2 = 0,8766$ g (0, 3M);  $m_3 = 1,75$  g (0,6M);  $m_4 = 2,922$ g (1M).
- Pour **KNO<sub>3</sub>**:  $m_1 = 0,2500$ g (0,1M);  $m_2 = 0,7582$ g (0, 3M);  $m_3 = 1,516$ g (0,6M);  $m_4 = 2,522$ g (1M).
- Pour **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**:  $m_1 = 0,3351$ g (0,1M);  $m_2 = 1,06$  g (0, 3M);  $m_3 = 2,130$ g (0,6M);  $m_4 = 3,550$ g (1M).

### VIII.4. Effet de la température

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire précédant est suivi. On met un volume de 5mL de la solution du Lanthane (III) de concentration  $10^{-4}$  M et 0,1g de résine, dans les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures, en utilisant une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Les températures prises sont de 2, 10, 20, 30, 40,  $50 \pm 1$  °C. Le mélange est mis sous agitation pendant 30 mn. Après la séparation des deux phases, on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

### VIII.5. Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de ce paramètre repose sur la même procédure citée précédemment, 5 mL de la solution de Lanthane (III) de concentration  $10^{-4}$  M et 0,1g de résine, mais en appliquant des vitesses d'agitation allant de 100, 200, 300, 385 tpm, le temps d'équilibre reste le même.

### VIII.6. Effet de cinétique sans agitation

Dans cette partie nous avons étudié l'influence du temps sur l'extraction de La (III) sans agitation et pendant dix jours à température ambiante, en utilisant deux types de résines vierge et imprégnée. Toujours la masse de la résine est constante  $m = 0,1\text{g}$  mais les volumes ajoutés sont différents: 5mL, 10mL, 15mL. Chaque jour des prélèvements sont accomplis et le dosage des échantillons se fait par UV visible.

### VIII.7. Effet de masse

Dans cette étape nous avons gardé le même volume de la solution du Lanthane qui est de 5 mL et nous avons modifié la masse. Nous avons travaillé avec les masses suivantes: 0,04g; 0,08g; 0,1; 0,12; 0,6 et jusqu'à 2g de résine.

## IX. Etude de l'élution

### IX.1. Effet de la nature de l'éluant

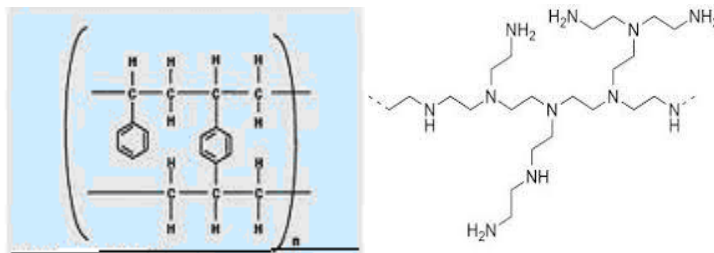
Dans des erlenmeyers on met une quantité de résine saturée (0,1g), et dans chaque erlenmeyer on ajoute 5 mL des solutions suivantes: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avec une concentration de 0,6M. Les mélanges sont mis sous agitation pendant 30 mn sur un agitateur mécanique multipostes, ensuite on sépare les deux phases. L'analyse se fait par UV visible.

### IX.2. Effet de la concentration de l'éluant

La même opération a été répétée pour les sels utilisés préalablement mais avec des concentrations distinctes 0,01; 0,03; 0,06; 0,1; 0,3; 0,6 et 1M. Les conditions sont maintenues pour 0,1g de la résine saturée et de 5mL de l'éluant avec une agitation de 300 rpm pendant 30mn.

## X. Imprégnation de la résine

La résine a été imprégnée par un extractant organophosphoré dit Lupasol. Pour la méthode d'imprégnation, nous avons suivis celle de la méthode sèche [22]. Une quantité de 5g de résine sèche a été placée dans 10g de Lupasol. Le mélange est mis sous agitation durant deux heures. La XAD1180 modifiée est lavée plusieurs fois à l'eau distillé, puis séchée avant utilisation.

**XAD-1180 + LUPASOL**

Après l'avoir séchée, la XAD-1180 modifiée a été pesée, elle est de masse  $m = 7,2$  g.

La quantité fixée de Lupasol est de  $7,2$  g -  $5$  g =  $2,2$  g.

**XI. Analyse thermogravimétrique****XI.1. Echantillon: La Résine XAD-1180**

Masse: 5mg

Gaz: Air + azote

Vitesse de chauffe:  $30^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$

**XI.2. Echantillon : La Résine XAD-1180 modifiée par le Lupasol**

Masse : 5mg

Gaz : Air + azote

Vitesse de chauffe :  $30^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$



## **Partie III**

# ***Résultats & Discussions***

## **RESULTATS & DISCUSSIONS**

### **1. Introduction**

Notre travail porte sur l'extraction de La (III) à partir d'une solution nitrée en utilisant une résine Amberlite XAD-1180. C'est la raison qui nous a poussés à adopter la Spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arsénazo III comme complexant pour le Lanthane. Différents paramètres ont été étudiés tels que le pH, la vitesse d'agitation, effet de concentrations, effet de température, effet de masses. Aussi, l'étude de l'extraction sans agitation a été menée.

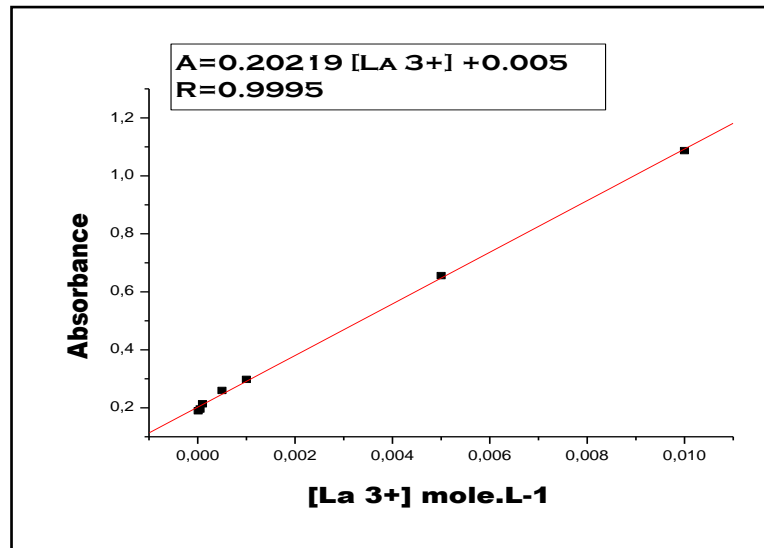
Notre étude est subdivisée en trois parties:

- Extraction du Lanthane (III) par une résine XAD 1180 vierge.
- Extraction du Lanthane (III) par une résine XAD 1180 imprégnée avec du Lupasol.
- Comparaison des résultats des deux types de résines.

### **II. Analyse par UV-visible**

La réaction de l'Arsénazo (III) avec La (III) est très rapide pour former un complexe de couleur violet, qui absorbe dans le domaine visible ( $\lambda_{\max} = 658 \text{ nm}$ ). Certaines concentrations de La (III) variant de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  à  $10^{-2} \text{ M}$  ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

- Mesure référence: Dans les deux cuves en quartz (référence et mesure), on introduit la solution formée du mélange 2mL de solution tampon (pH = 4,0) et 100  $\mu\text{L}$  d'eau distillée et 100  $\mu\text{L}$  d'Az (III) à  $10^{-3} \text{ M}$ .
- Mesure échantillon: Dans la cuve, on introduit la solution formée du mélange 2mL de solution tampon (pH = 4) et 100  $\mu\text{L}$  de La (III) à différentes concentrations, et 100  $\mu\text{L}$  d'Az (III) à  $10^{-4} \text{ M}$ .



*Figure 10: Courbe donnant l'absorbance en fonction des concentrations de La (III).*

La courbe de la *figure 10* ci-dessus est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi.

La relation mathématique qui régit cette droite est de la forme:

$$\text{Absorbance} = 0.20219 [\text{La}^{3+}] + 0.005 \quad (1)$$

D'où l'expression qui donne, directement, la concentration en lanthane pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle de concentration  $[5 \cdot 10^{-5} - 10^{-2} \text{ mol/L}]$ :

$$[\text{La}^{3+}] = (\text{Absorbance} - 0.005) / 0.20219 \quad (2)$$

### III. Etude cinétique

#### III.1. Introduction

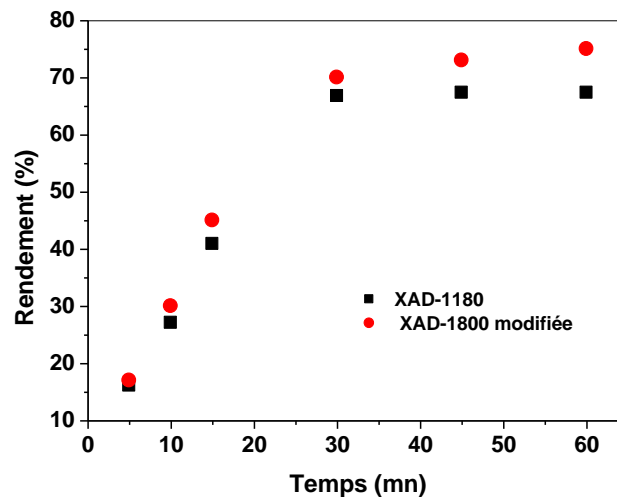
L'extraction du La (III) en milieu nitré, est réalisée par agitation sur un agitateur mécanique multiposte à une vitesse égale à 300 rpm. On mélange 0,1g de résine avec 5mL de solution de Lanthane, à un pH initial égale à 5,11.

#### III.2. Détermination du temps d'extraction

La sorption (extraction liquide-solide) est un procédé de transfert d'un soluté (matière) d'une phase liquide vers une phase solide. L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Le temps d'extraction est le temps nécessaire et suffisant d'échanger de  $\text{La}^{3+}$  entre les deux phases. On peut le déterminer expérimentalement où des extractions ont été réalisées pendant différents temps allant de 5 jusqu'à 60 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans la *figure 11*.

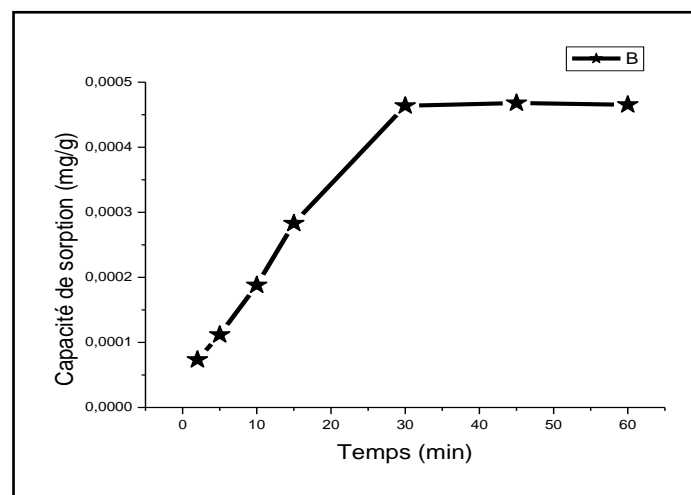
Le calcul du rendement d'extraction est effectué par la relation suivante:

$$\text{Rendement d'extraction (R \%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$



**Figure 11 :** Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps.  
 $[La^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $V_{aq}=5\text{mL}$ ;  $m_{résine} = 0,1\text{g}$ ;  $pHi = 5,11$ ; vitesse d'agitation=300 tpm;  
 $T=291 \pm 1 \text{ K}$

La **figure 11** nous permet de constater que pour la XAD-1180; le temps d'équilibre est de 30 mn vue que le maximum de rendement est obtenu a cet instant ; tandis que pour la XAD-1180 modifiée, il est de 60 mn. Ces temps seront d'extraction vont être des temps d'agitation pour les différentes extractions qui suivront.



**Figure 12 :** Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de La(III) par la XAD1180

Cette figure montre que la cinétique d'extraction est très rapide, le temps d'équilibre est atteint au bout de 30 minutes seulement. Sous les conditions opératoires adoptées pour cette étude, on voit que le rendement de rétention des ions La (III) est très élevé et que la capacité de sorption avoisine les 5 mg de La(III) par gramme de résine

Le comportement du premier palier de la courbe est expliqué ainsi :

- ✓ La disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la résine pour la rétention de La (III) libre dans la solution,
- ✓ La présence d'une phase aqueuse plus riche en Lanthane.

La deuxième partie de la courbe est due :

- ✓ La saturation de résine.

#### III.4. Application des modèles cinétique

A fin de voir quel modèle cinétique est le plus adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux, nous a procédé ainsi :

##### ❖ Modèle du pseudo premier ordre

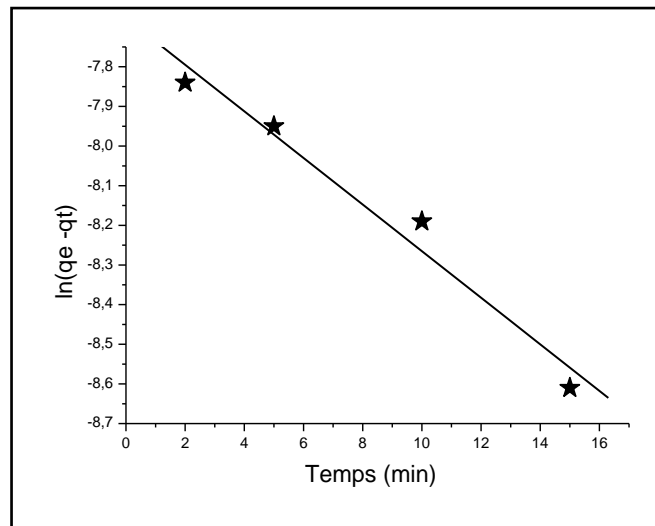
Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est régi par la relation qui lie le logarithme népérien de la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur avec le temps d'agitation. La relation a pour formule : avec  $k_1$  (mn-1) qui représente la constante de vitesse

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (6)$$

Ce type de modèle est le plus approprié à des concentrations faibles de soluté [1].

L'application de ce modèle sur nos résultats expérimentaux de l'étude cinétique a donné la

*Figure 13* suivante :



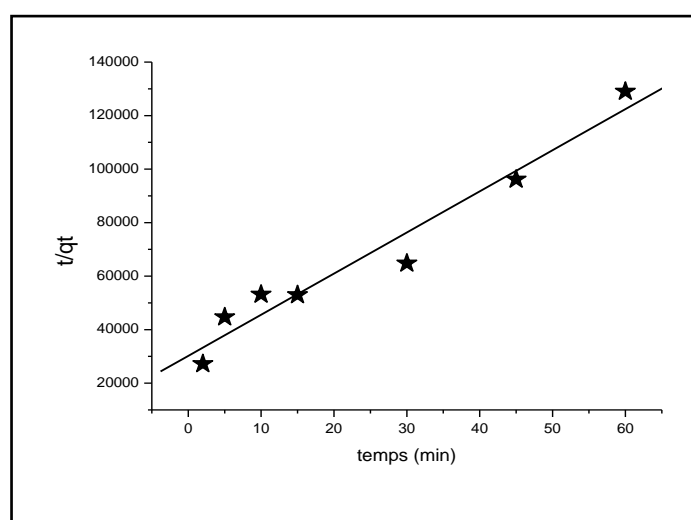
*Figure 13* : Modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique de l'extraction des ions du La(III) par une résine XAD 1180;  $[La(III)] = 10^{-4}$  M;  $V = 5$  mL ;  $pHi = 5,1$  ;  $m_{resine} = 0,1$  g.

### ❖ Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre est régi par la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, qui est inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et l'analyte suivant la formule :

$$\frac{1}{qt} = \left( \frac{1}{qe^2 k_2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{qe}$$

L'application de ce modèle sur nos résultats expérimentaux de l'étude cinétique a donné la *figure 14* suivante :



*Figure 14* : Modèle de pseudo-second -ordre à la cinétique de l'extraction des ions du La(III) par une résine XAD 1180;  $[La(III)] = 10^{-4} M$ ;  $V = 5 mL$ ;  $pHi = 5,1$ ;  $m_{resine} = 0.1 g$ .

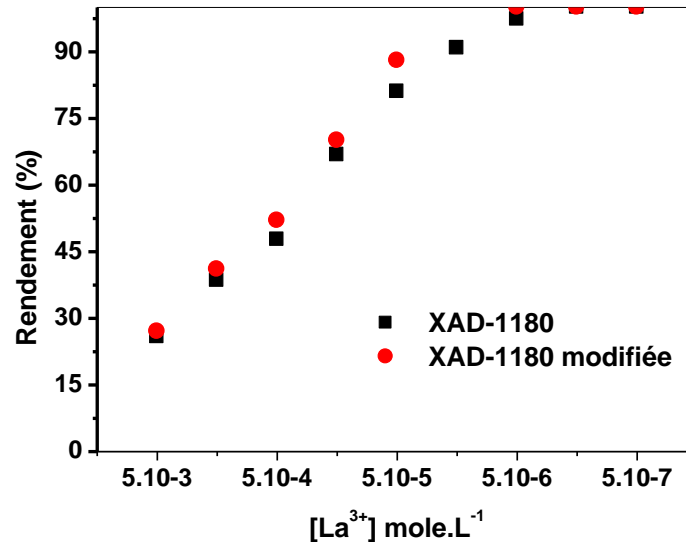
Pseudo-premier ordre	➡	R = 0.71
Pseudo-second ordre	➡	R = 0.98

D'après les deux figures précédentes et les coefficients de corrélation, on observe que les résultats peuvent être présentés avec le modèle de pseudo-second ordre. C'est résultats s'approchent des valeurs trouvées expérimentalement.

## IV. Etude paramétrique

#### IV.1. Effet de la concentration initiale en La (III)

Dans cette étude, on fait varier la concentration initiale en  $[La^{3+}]$  tout en gardant constante la masse de la résine 0.1g. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante:



*Figure 15: Effet de la concentration initiale de La(III) sur le rendement d'extraction*

$V_{aq}=5mL$  ;  $m_{résine} = 0,1g$ ;  $pHi = 5,11$ ;  $vitesse\ d'agitation = 300\ tpm$ ;  $T=291 \pm 1K$ ;  $t = 30mn$

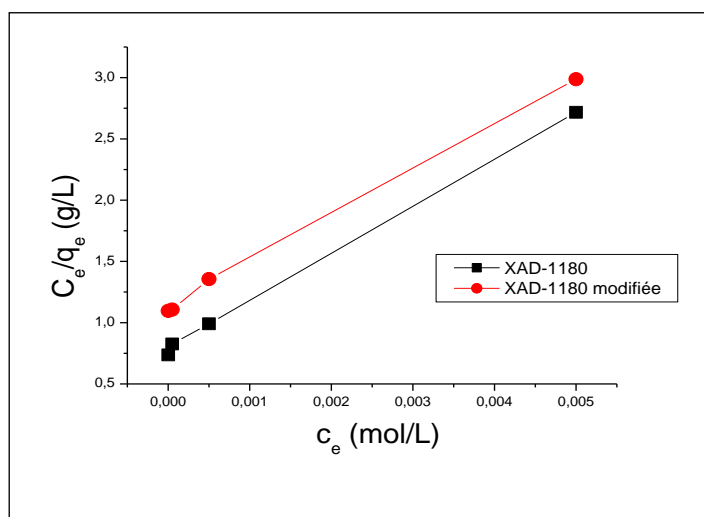
De la *figure 15*, on remarque que l'augmentation des concentrations n'est pas proportionnelle à celle des rendements, les résultats de la résine vierge sont superposés aux résultats de celle qui est imprégnée au delà de  $[5 \cdot 10^{-6}]$  mole.L<sup>-1</sup>.

##### IV.1. 1. Modélisation d'isotherme d'adsorption des ions La (III)

Les résultats de l'étude de l'effet de la concentration initiale des ions La(II) sur l'extraction des ions La(III) par la XAD 1180 et la XAD 1180 modifiée sont repris dans pour être modélisés en utilisant le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus de l'application des ces modèles à l'équilibre d'extraction des ions La(III) par Les deux résines sont présentés respectivement sur les figures 16,17.

###### a- Modèle de Langmuir :

En appliquant la relation (3) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en La(III) sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans *figure 16*.

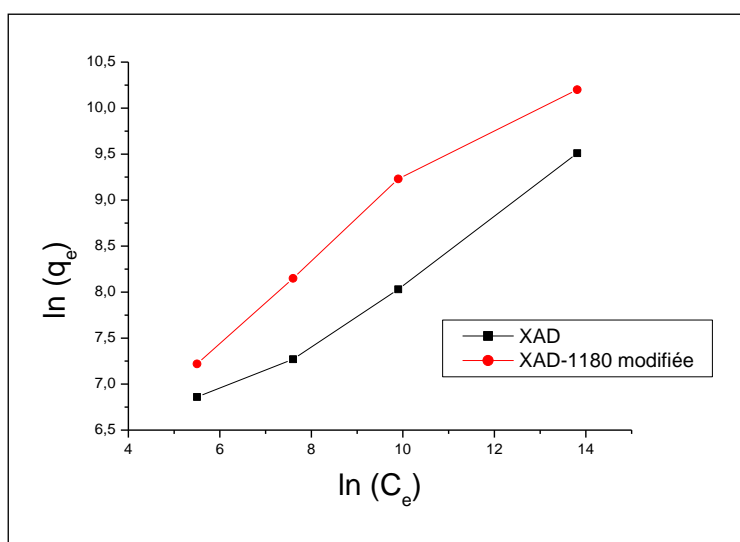


**Figure 16 :** Modèle de Langmuir appliqué à l'extraction du La (III) par la résine XAD 1180 et XAD 1180 modifiée

$V_{aq}=5\text{mL}$  ;  $m_{résine} = 0,1\text{g}$ ;  $pHi = 5,11$ ; vitesse d'agitation = 300 tpm;  $T=291 \pm 1\text{K}$ ;  $t = 30\text{mn}$ .

#### b- Modèle de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich représente la relation entre la quantité de La(III) adsorbée par unité de masse de la résine XAD ( $q$ , mg/g) et sa concentration en phase aqueuse à l'équilibre ( $C_e$ , mol/L). L'application de la relation **(5)** donne la *figure17*.



**Figure17 :** Modèle de Freundlich appliqué à l'extraction du La (III) par la résine XAD 1180 et XAD 1180 modifiée

$V_{aq}=5\text{mL}$  ;  $m_{résine} = 0,1\text{g}$ ;  $pHi = 5,11$ ; vitesse d'agitation = 300 tpm;  $T=291 \pm 1\text{K}$ ;  $t = 30\text{mn}$ .

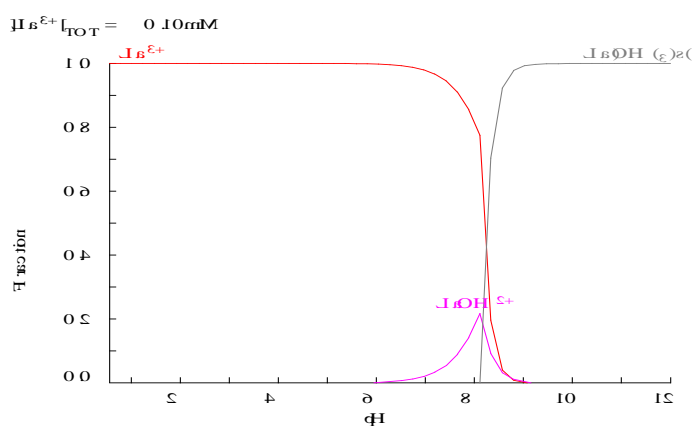
**Tableau 8 :** Résumé des résultats des deux modèles.

	XAD-1180	XAD-1180 modifiée
Modèle de Langmuir	$q_{max} = 387.06$	$q_{max}=401.15$
	$K_L= 0.77$	$K_L=0.58$
	$R= 0.981$	$R=0.999$
Modèle de Freundlich	$n= 4.85$	$n=4.98$
	$K_F=0.325$	$K_F= 0.485$
	$R =0.965$	$R= 0.985$

D'après le **tableau 8**, on remarque que le modèle de Langmuir décrit mieux la sorption du La (III) sur la XAD 1180 que ce soit imprégnée ou non imprégnée avec des coefficients de régression successifs  $R=0.981$  et  $R = 0,999$ . Ces résultats indiquent la formation d'une monocouche homogène des ions de La(III) sur la surface de la résine donnée.

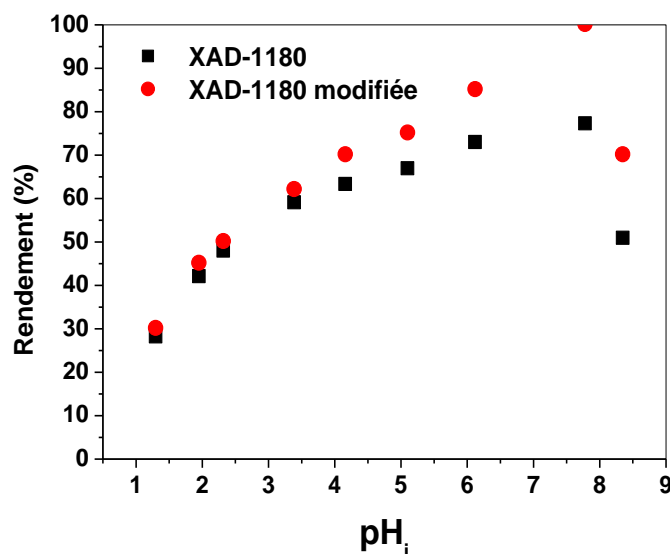
#### IV.2. Etude de l'effet de pH initial

L'étude de l'effet de pH initial sur le rendement d'extraction de Lanthane a été réalisée en variant le pH initial entre 0,55 et 8,36. Afin de vérifier si le  $pH_i$  permet de faire augmenter le rendement d'extraction, on a pris une concentration en Lanthane égale à  $10^{-4}$  M.



**Figure 18:** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH.

Logiciel MEDUSA



**Figure 19:** Effet de  $pH_i$  sur le rendement d'extraction  
 $[La^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $V_{aq} = 5 \text{ mL}$ ;  $m_{résine} = 0,1 \text{ g}$ ; vitesse d'agitation = 300 tpm;  $T = 291 \pm 1 \text{ K}$ ;  
 $t = 30 \text{ mn}$ .

Le pH initial en phase aqueuse est un facteur important. Le  $pH_i$  agit simultanément sur la prédominance des espèces du Lanthane 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 du Lanthane a été réalisée en variant le pH initial entre 0,89 et 8,6.

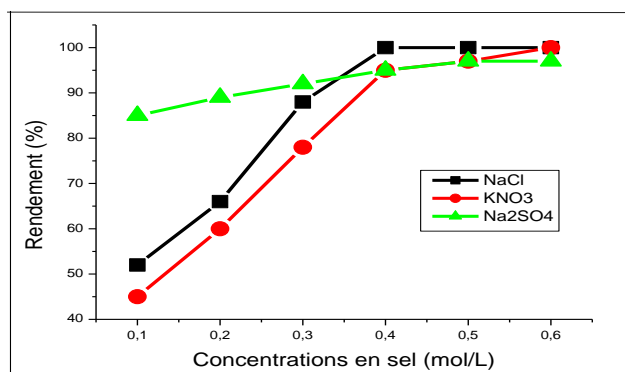
Les résultats expliquent clairement que le rendement accroît en fonction du pH. On remarque qu'à ce pH la seule espèce présente est  $La^{3+}$ , les valeurs maximales de rendement sont atteintes à un pH autour de 7. Cependant une diminution progressive est observée dans le rendement d'extraction à un pH supérieur à 8,0. Cela est dû à la formation de l'hydroxyde du Lanthane [40].

#### IV.3. Effet de la force ionique sur l'extraction de La (III)

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 leurs origines (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,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$  et  $KNO_3$  sur l'efficacité de la résine à extraire le Lanthane.

## 1-la nature de sel



**Figure 20:** Effet de la force ionique

$[La^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $V_{aq} = 5 \text{ mL}$ ;  $m_{résine} = 0,1 \text{ g}$ ; vitesse d'agitation = 300 rpm;  $T = 291 \pm 1 \text{ K}$ ;  $t = 30 \text{ mn}$ .

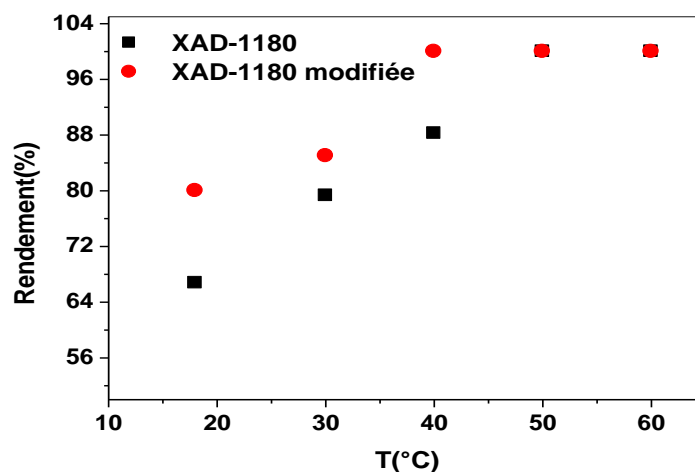
De la **figure 20** on remarque que l'ajout d'un sel a un effet positif sur l'extraction du La(III). L'apport positif des sels choisis diffère d'un sel à un autre par rapport à la nature de ce dernier et de la concentration utilisée de ce sel mis en jeu.

- a- **En présence de KNO<sub>3</sub>** : L'augmentation des concentrations du NaNO<sub>3</sub> engendre un taux de rendement très intéressant, à partir 0.01 mol/L le rendement passe déjà à 46%. La valeur extrême de l'extraction du Lanthane est de 100% avec une concentration 0.6 mol/L.
- b- **a- En présence de NaCl** : On peut constater que le rendement du sel ajouté à de faible concentrations n'est pas favorable pas rapport aux autres qui sont donnés. Or que le contraire est vérifié lors de l'utilisation des grandes concentrations vue qu'il atteint un maximum de rendement qui est de 100% et à une concentration de 0.1 mol/L.
- c- **En présence de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Ce sel a un une forte influence car à 0.1 g/mol, on atteint les 85%.

L'augmentation du rendement d'extraction et de la capacité de sorption du La (III) par la XAD 1180, en présence des sels KNO<sub>3</sub> et NaCl à des concentrations modérées, peut être expliquée par une augmentation de la force ionique de la phase aqueuse ce qui pousse les cations La<sup>3+</sup> à sortir de la phase aqueuse en s'adsorbant sur la résine.

#### IV.4. Effet de température

L'étude de l'effet de la température a été réalisée en effectuant des extractions à différentes températures (18, 20, 30, 40, 50 et 60 ±1 °C). Les résultats obtenus sont présentés à la figure ci-dessous:



**Figure 21:** Effet de la température  
 $[La^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $V_{aq} = 5 \text{ mL}$ ;  $pH_i = 5,11$ ;  $m_{résine} = 0,1 \text{ g}$ ;  $t = 30 \text{ mn}$   
 vitesse d'agitation = 300 rpm.

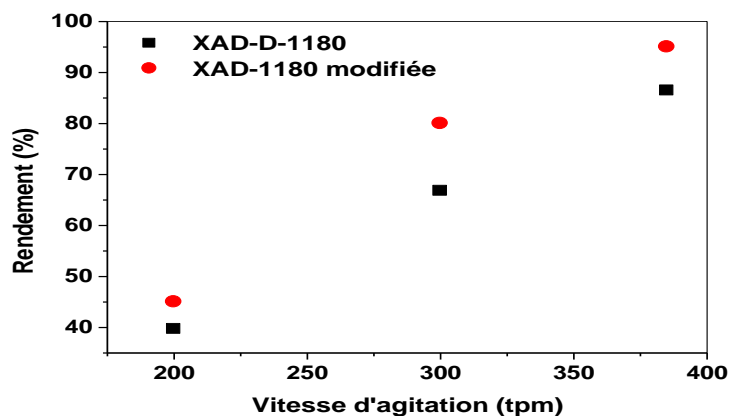
Les résultats de **figure 21** précédente montrent que la température 40°C est la température à laquelle les rendements de la résine XAD 1180 et XAD 1180 modifiée sont successivement les suivants : 88% et 100%. Au delà de cette température un rendement maximal de 100 % d'extraction est attribué aux deux résines.

Ce comportement peut être attribué à :

- ✓ La présence d'un processus d'extraction endothermique,
- ✓ Une mobilité des ions La(III), dans les différentes phases, plus grande avec le chauffage,
- ✓ Un possible gonflement des billes de la résines rendant les pores et les cavités de la résines plus aptes à retenir plus de La(III) [2].

#### IV.5. Effet de vitesse d'agitation

Cet effet a été obtenu en exécutant des variations sur la vitesse d'agitation, les valeurs sont comprises entre 100 et 385 rpm. Les résultats sont résumés dans la figure suivante:

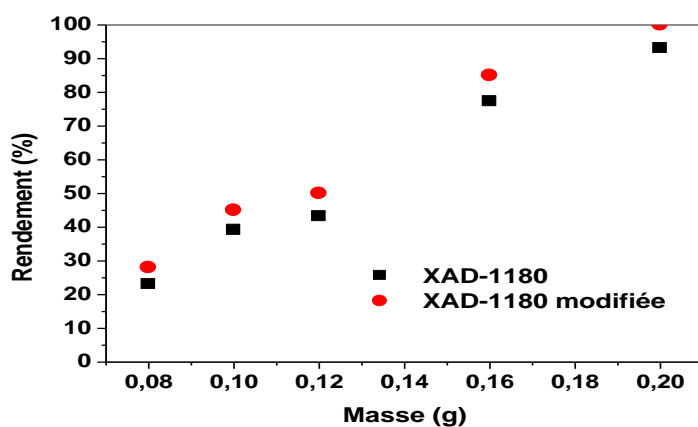


**Figure 22:** Effet de la vitesse d'agitation  
 $[La^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $V_{aq}=5\text{mL}$ ;  $pHi=5,11$ ;  $m_{résine}= 0,1\text{g}$ ;  $t=30 \text{ mn}$ ;  $T=291 \pm 1 \text{ K}$

D'après la **Figure 22**, on observe que l'obtention des rendements importants 86% pour la résine XAD 1180 et 97% pour la XAD 1180 modifiée suggère une accélération de vitesses qui peut dépasser les 400 tpm. Donc pour avoir une bonne extraction du métal il faut aller vers les grandes vitesses tout en maintenant les conditions opératoires fixes [1].

#### IV.6. Effet de masse

C'est un effet qui résulte à une modification de masse de résine tout en gardant le volume de la solution constant.



**Figure 23:** Effet de masse  
 $V_{acide} = 5\text{mL}$ ;  $pHi = 5,11$ ;  $t = 30\text{mn}$ ;  $m_{résine} = 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 \text{ et } 0,2\text{g}$ ; Vitesse d'agitation = 300 rpm,  $T = 291 \pm 1 \text{ K}$ .

La masse est un facteur principal dans l'extraction et la quantité utilisée joue un rôle très important dans la sorption du métal. Les résultats donnés montrent que les rendements

d'extraction du Lanthane (III) par la résine imprégnée avec du Lupasol sont supérieurs par rapport aux ceux de la résine XAD 1180. Ces résultats confirment que la quantité du Lupasol est responsable de la sorption optimale du métal. Ces résultats sont en agreement avec ceux entrepris sur l'extraction du Cadmium avec la résine XAD -7 [12].

## V. Effet d'élution

### 1-la nature de l'éluant

L'élution des ions du Lanthane (III) adsorbés par la résine XAD 1180 est réalisée par les agents éluants suivants: l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide acétique à la concentration de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . La figure 24 montre les rendements de la désorption en utilisant les acides cités précédemment.

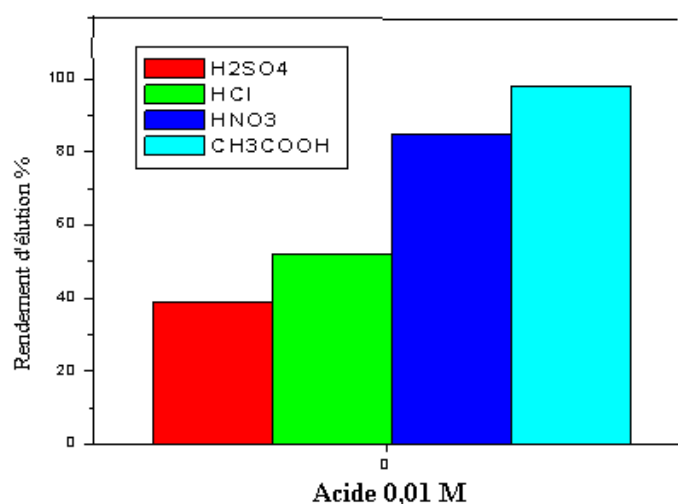


Figure 24: Effet d'élution avec la XAD-1180

$$V_{\text{acide}}=5\text{ml}; \text{pHi}=5,11; m_{\text{résine modifiée}}=0.1\text{g}; t=30\text{min}, [\text{acide}]=0.01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{vitesse d'agitation}=300 \text{ rpm}; T=291 \pm 1 \text{ K}$$

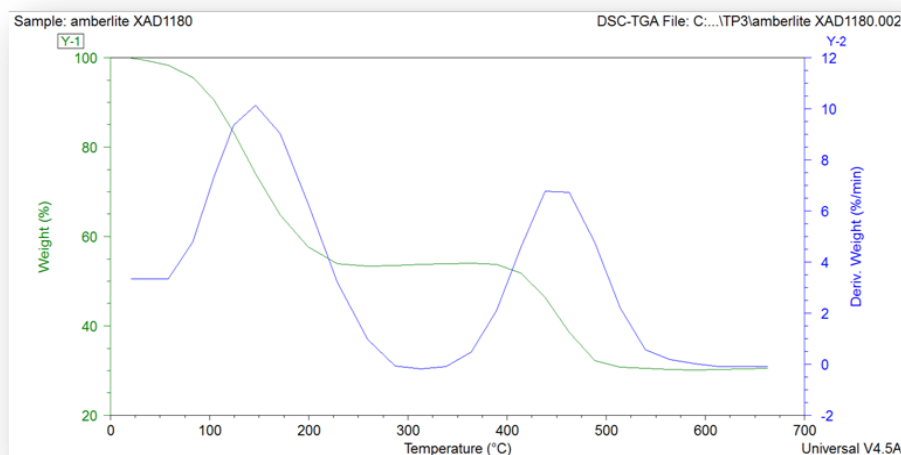
La possibilité d'éluer le métal de résine XAD 1180 ou de bien XAD 1180 imprégnée est un critère très important dans le procédé de sorption. Les expériences permettent à la fois la pré-concentration du La(III) et la régénération de la résine. Les investigations faites sur la sorption ont montré que le métal chargé dans la résine XAD 1180 ou le Lupasol est sous forme de complexe. La réextraction peut être faite en présence d'un milieu fortement acide qui sert à déstabiliser le complexe formé [12].

Les histogrammes cités précédemment expliquent la différence d'élution des ions métalliques à partir de la résine XAD 1180. Les acides sont utilisés avec une concentration de  $0,01\text{M}$  donnant une évaluation de rendement présente dans le tableau suivant :

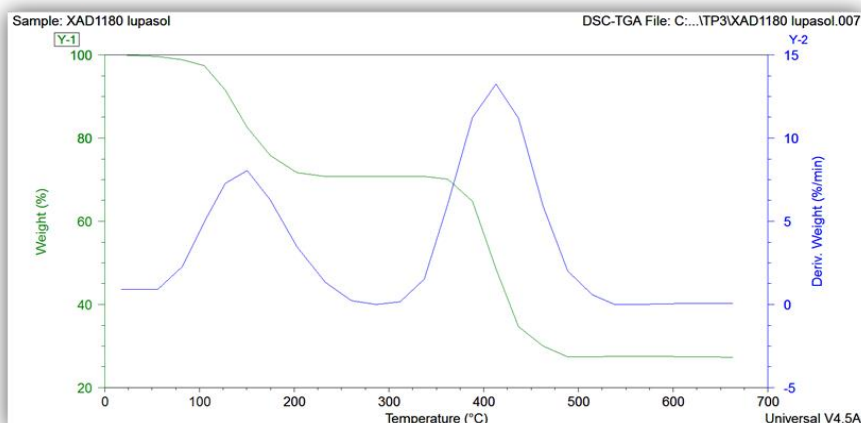
Acides (0.01M)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
Rdt %	<b>38.5</b>	<b>51.2</b>	<b>80.1</b>	<b>91.2</b>

## VI. Analyse thermogravimétrique

Pour la XAD-1180 La décomposition se fait en deux étapes entre 20°C et 300°C (50%) et entre 300°C et 600°C (environ 22) avec présence de paliers dans les deux intervalle [210°C-400°C] et [500°C-650°C] qui indiquent un changement de phases.

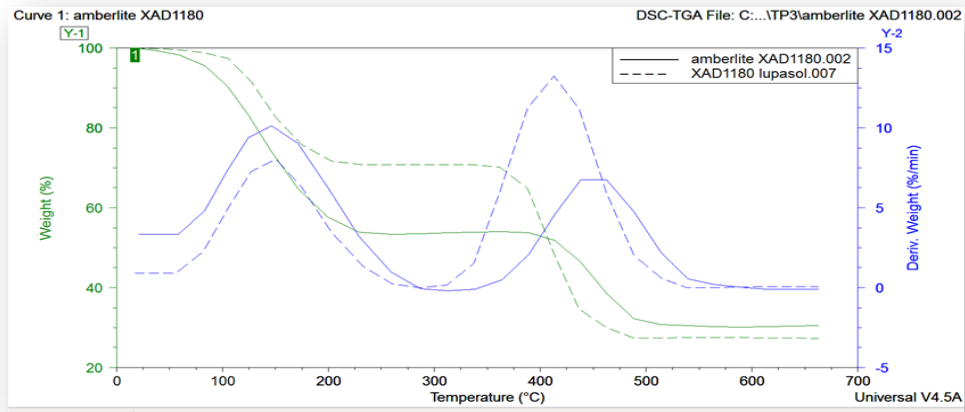


Avec la résine modifiée, la décomposition du produit se caractérise toujours en deux étapes: Entre 20°C et 300°C (30%) et entre 300°C et 600°C (40%) avec formation d'un palier [T=200°C-390°C] qui indique un changement de phase.



### Comparaison des résultats

La perte de masse initiale est d'autant plus importante pour la résine non fonctionnalisée (50%) ce qui veut dire que les groupements du Lupasol transforment les propriétés de la résine Amberlite vis-à-vis de sa décomposition en augmentant la température.





# ***Conclusion Générale***

## **Conclusion générale**

L'extraction en phase solide présente un fort potentiel pour l'extraction et la concentration de composés à partir de matrices liquides. La diversité des supports disponibles permet d'appliquer cette méthode à des composés de nature physicochimiques très variée. Le développement d'automates permet en plus de traiter en un temps limité un grand nombre d'échantillons. L'émergence de phases sélectives comme les immun-adsorbants et les résines synthétiques permet d'obtenir des extraits plus propres. Cela peut rendre alors la quantification finale plus fiable mais il permettra aussi un gain en temps de traitement.

Dans le but de contribuer à la protection de l'environnement nous avons mené une étude qui s'oriente vers l'extraction d'une terre rare qui est le Lanthane par une résine Amberlite XAD 1180.

Notre étude est basée sur la technique d'extraction Liquide-Solide du La(III) par la résine avec et sans imprégnation, ce travail nous a permis d'avoir les conclusions suivantes :

- L'étude de l'effet de temps d'agitation sur l'extraction du La(III) montre que la cinétique d'extraction par la résine sans imprégnation est de 30 min. Outre que pour la résine modifiée est égale à 60 min.
- On constate que le modèle du pseudo-second ordre est adéquat pour les données expérimentales.
- La variation de la concentration initiale joue un rôle très important, dont son augmentation est favorisée pour l'extraction du métal avec les deux résines. Le rendement maximal peut atteindre les 100%.
- L'isotherme de Langmuir (forme II) est la plus adéquate dans la description des données expérimentales d'adsorption des ions Lanthanes.
- L'augmentation du pH favorise l'augmentation de la capacité de sorption du Lanthane par la résine XAD-1180 et la résine XAD-1180 imprégnée. Le milieu extrêmement basique n'est pas convenable pour cette extraction.
- L'ajout du sel de NaCl ou bien le KNO<sub>3</sub> induit un effet positif sur l'extraction du Lanthane par les deux résines. Tandis que l'ajout du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> influe légèrement sur le processus.
- L'augmentation de la température contrôle bien l'augmentation des rendements. L'extraction du Lanthane par les deux résines est bien vue à des températures au-delà de 40 °C.

- La vitesse d'agitation est un facteur qui conventionnel avec l'augmentation des rendements, plus la vitesse accélère plus les résultats sont intéressants.
- La variation de la masse de la résine XAD -1180 et la résine imprégnée permet l'obtention d'un rapport exponentiel.
- A fin d'éluer le métal et la régénération des résines, il préférable d'utiliser l'acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.01M) et le  $\text{HNO}_3$  (0.01M), leurs rendements sont successivement les suivants : 91.2% et 80.1%.

La perte de masse initiale est d'autant plus importante pour la résine non fonctionnalisée.

Références bibliographiques

- [1] El Habiri S.A., Rétenion du Terbium et du Fer sur membrane liquide supportée, Etude de la sélectivité, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2018.
- [2] BENAÏSSA A., Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, Thèse de doctorat Université de Tlemcen, 2017.
- [3] Bakiz A., Etude de système de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu), Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon Var, France, (2010).
- [4] Moussa M., développement de polymères à empreintes ioniques pour l'extraction sélective des lanthanides dans les échantillons environnementaux, Thèse de doctorat Université de Pierre et Marie Curie. ED 388.-2016
- [5] Kuriki K., Okamoto.Y, koike.T 2002, Plastic optic amfiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes, Chem. Rev 102, 2347-2356.
- [6] M'hamed K., Synthèse d'acide phosphoniques et préparation de catalyseurs application à catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III), Thèse de doctorat, Université de Tlemcen-(2009).
- [7] Damment J., DeBroe P., D'haese M.E., Bramall P.C., Cox N., McLeod A.G., Incredible Effects of lanthanum to xycoligy letters. 2007. p 168, 18 (2009) 6-189.
- [8] Micheal J., Barry J., Meechan, the acute and chronic toxicity of Lanthanum to Dzphnia Carinata; chemosphere 2000, 1669-1674.
- [9] Imamoto T., Lanthanides In OrganicSynthesis; AcademicPress, London; 1994.80-97.
- [10]De Dardel.F. Techniques d'ingénieur, traité des procédés unitaires, Echanges d'ions. Principe de base, J2783-1, J2783-9 (1992).
- [11] Mémento Technique de l'eau, Tome 1, Edition de cinquanteaire, Chap 3 (1989).
- [12] Abderahim O., Etude de l'extraction liquide – solide de différents métaux par des résines imprégnées D2HPA/TOPO et par l'acide polyéthylénimineméthylène phosphoniques, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2006).
- [13] Ruiz M.O., Cabezas J.L., Escudero I., Alvarezet J.R., Coca J., Chemical Engineering Research and Design, 80(2002)529-536.
- [14] Yoshizuka K., Sakomoto Y., Baba Y., Ionne K., Hydrometallurgy, 23 (1990) 309-316.
- [15] Swami N., Dreinger D.B., Solvent Extraction, 13(1995) 62-70
- [16] Sleszynska E.O., Matuszewska K.P.W., Trojanowicz M et Frenzel W., Talanta 39 (1992) 779-787.
- [17] Gauthier C., contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium libéré dans la solution de sols forestiers, Influence de la quantité et de la nature de la matière organique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2002).
- [18] Scott Coutts, Research Scientist Department of Microbiology Monash University.
- [19] Bernard fonctionnalisation de copolymères EVB-DVB par copolymérisation et greffage du catéchol pour l'extraction en phase solide d'espèces métalliques en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université de Sud Toulon Var (2008).

- [20] Khirani S., Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, Thèse de doctorat, University of Technology Sydney (2007).
- [21] Ruiz O., Escudero I., Horta A.I., Chemical Engineering Science, 62 (2007) 2737-2749.
- [22] Rovira M., Hurtado L., Cortina J.I., Arnaldos J., Sastre A.M., Solvent Extraction and Ions Exchange, 38 (1998) 279, 287.
- [23] Muraviev D., Ghantous L., Vliente.M, Reactive and Functional Polymers, 38 (1998) 259-268.
- [24] Isshiki K., Tsuji F., Kuwamoto T., Nakayama E., Analytical Chemistry, 59 (1987) 2491.
- [25] Bouhassoun W., Synthèse d'un liquide ionique sulfonate et application dans l'extraction de La(III), Sciences séparatives et environnement –mémoire de master, Université de Tlemcen, 2014.
- [26] Belbachir I., Extraction liquide –solide de Samarium (III) par la résine chelex 100, Sciences séparatives et environnement –mémoire de master (2014), Université de Tlemcen.
- [27] Anonyme, Britannica Encyclopedia, Sociedad Comercialy Editorial santiago Ltda, Lima, (2007), 2800.
- [28] Christian G.D., Analytical Chemistry, Ed John Willey and Sons, Chap 16 (1994).
- [29] Miraoui A., Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques, Thèse de doctorat. Université de Tlemcen, 2016.
- [30] Ferrah N., Fonctionnalisation de matrices polymériques et leurs applications dans la rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI), Eu(II), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2013.
- [31] Koller E., Aide-mémoire Génie chimique 3ème édition, Dunod, ISBN 978-2-10-0548453, Paris - France, 2009.
- [32] Brisset J.L et al, Chimie Analytique en solution principe et applications, 2<sup>ème</sup> Editions TECH&DOC. Lavoisier, (2011).
- [33] Gherbi N., Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat, Constantine, 2008.
- [34] Bourgois J., Debray B., Laforest V., Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets, Technique d'ingénieur, G 2 070.
- [35] Slasli M., Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [36] Bark N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zouhir, Agadir, 2008.
- [37] Monteila C., Bar N., Retoux R., Henryc J., Bernay B., Villemin D., Partially phosphonated polyethylenimine-coated nanoparticles as convenient support for enzyme immobilization in misprocessing, Sensors and Actuators B 192 269– 274 (2014).
- [38] Lupasol Product Range, Preliminary Technical Informatio, BASF Aktiengesellschaft marketing specialty colorants, September (1996).
- [39] Tokai M., Naka G., Ibaraki K., Jap. Patent, 495911, CAN 141:291261 (2004).

[40] IDRIS.A, ISMAIL.N, HASSAN.N, MISRAN.E, NGOMSIK.A, Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution. J Ind Eng Chem 18: 1582–1589 (2012).

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction Liquide-Solide du Lanthane (III) en milieu nitraté par la résine XAD-1180 et la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée avec du Lupasol.

Des paramètres sont étudiés tels que : le temps d'extraction, effet de la concentration initiale en lanthane, effet de pH initial, effet de la force ionique, effet de la température, effet de masse et effet de la vitesse d'agitation.

Afin de valider la performance des résines on a étudié l'aspect cinétique de sorption des ions métalliques dans les phases solides, que nous avons utilisé tout au long de ce travail. Le travail est clôturé par une étude de désorption des métaux afin de régénérer les extractants pour les réutiliser.

**Mots clés :** Extraction Liquide-Solide, lanthane (III), résines Amberlites XAD-1180, Lupasol, imprégnation.

## ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة الاستخلاص السائل والصلب من اللانثانم (III) في وسط نترات مع راتينج XAD-1180 وراتنج أمبرلايت XAD-1180 مشرب بـ Lupasol. تمت دراسة المعلمات مثل: وقت الاستخراج، وتأثير تركيز اللانثانم الأولي، وتأثير الأس الهيدروجيني الأولي، وتأثير القوة الأيونية، وتأثير درجة الحرارة، وتأثير الكتلة وتأثير سرعة التحريك. من أجل التحقق من صحة أداء الراتنجات، قمنا بدراسة حركية امتصاص أيونات المعادن في المراحل الصلبة، والتي استخدمناها طوال هذا العمل. وينتهي العمل بدراسة لامتصاص المعادن من أجل تجديد المستخلصات لإعادة استخدامها.

**الكلمات الأساسية:** الاستخلاص سائل - صلب، لانثانم (III)، راتنجات أمبرلايت XAD-1180، Lupasol، تشريب.

## Abstract

This work deals with the study of the liquid-solid extraction of Lanthanum (III) in nitrate medium by XAD-1180 resin and XAD-1180 amberlite resin impregnated with Lupasol.

Parameters are studied such as: extraction time, effect of initial lanthanum concentration, effect of initial pH, effect of ionic strength, effect of temperature, effect of mass and effect of stirring speed.

In order to validate the performance of the resins we studied the kinetic aspect of sorption of metal ions in the solid phases, which we used throughout this work. The work is concluded by a study of metal desorption in order to regenerate the extractants for reuse.

**Key words:** Liquid-Solid Extraction, lanthanum (III), Amberlites resins XAD-1180, Lupasol, impregnation.

