

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (ED 222)

IPHC/DSA/CNRS UMR 7178

Équipe Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire

THÈSE présentée par :

Corentin PLAIT

soutenue le : **25 Septembre 2024**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Chimie des Matériaux

**Conception, synthèse et mise en forme
d'un matériau poreux innovant.**

**Application à la récupération des platinoïdes conte-
nus dans les déchets d'équipements électriques et
électroniques (DEEE)**

THÈSE dirigée par :

Madame HUBSCHER Véronique Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Monsieur BOURGEOIS Damien Directeur de recherches, Institut de chimie sépara-
tive de Marcoule

Madame MUHR Laurence Professeur, Université de Lorraine

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Madame BERTAGNOLLI Caroline Maître de Conférence HDR, Université de Stras-
bourg

Madame BOOS Anne Maître de Conférence, Université de Strasbourg

Monsieur MEUX Éric Professeur, Université de Lorraine

MEMBRES INVITÉS :

Madame KERGARAVAT Olga Coordinatrice scientifique et technique, ADEME

Monsieur KIMBEL Serge Président-directeur général, WEEECycling

Monsieur DEVAUX Romain Ingénieur, WEEECycling

Je dédie cette thèse à Monique ROMAGNOLI

Remerciements

Ce travail à été réalisé à l'IPHC, dans l'UMR 7178 du CNRS, au sein de l'équipe reconnaissance et procédés de séparation moléculaire sous la direction du professeur Véronique Hubscher et avec les encadrements des docteurs Anne Boos et Caroline Bertagnolli.

Je tiens en premier lieux à remercier madame Hubscher, professeur à l'Université de Strasbourg, pour avoir dirigé mes travaux de thèse avec rigueur et constance. Je tiens également à remercier madame Boos, maître de conférences à l'Université de Strasbourg, pour avoir encadré mes travaux de thèse et pour s'être toujours rendue disponible lorsque cela était nécessaire. Je remercie également madame Bertagnolli, maître de conférences à l'Université de Strasbourg, pour son encadrement tout au long de ma thèse et pour sa capacité à anticiper les obstacles. Merci pour votre accompagnement et votre confiance qui ont été essentiels pour la réalisation de cette thèse.

Je remercie l'agence de la transition écologique (ADEME) et l'entreprise WEEECycling pour le financement de cette thèse.

Je remercie monsieur Bourgeois, directeur de recherches à l'institut de chimie séparative de Marcoule, madame Muhr, professeur à l'université de Lorraine, monsieur Meux, professeur à l'université de Lorraine, monsieur Kimbel, PDG de WEEECycling, monsieur Macaud, ingénieur chez WEEECycling et madame Kergaravat, ingénieur référente ADEME d'avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse.

Je remercie la cellule de thèse de l'ADEME et plus particulièrement Madame Pineau pour sa disponibilité et pour sa prévenance.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont apporté leurs contributions à ce travail. J'adresse tout particulièrement mes remerciements à Pascale Ronot et à Islah El-Masoudi pour l'aide quotidienne qu'elles m'ont apporté au laboratoire. Je remercie Frabrice Vigneron pour sa contribution sur les analyses de porosimétrie, Sécou Sall pour sa contribution sur les analyses thermogravimétriques et infrarouges, Thierry Dintzer pour la réalisation des clichés MEB, les docteurs Dris Ihiawakrim et Maria De Marco pour la réalisation des clichés de MET, le docteur Marc Lenertz pour la réalisation des diffractogrammes des rayons X. Je tiens également à remercier le Directeur de l'institut Charles Shadron et professeur Christian Gauthier, ainsi que la docteur Marina Pecora et Damien Favier de l'équipe MIM pour leur expertise sur les essais en compression. Je souhaite également remercier Connor Castor pour son sérieux et le travail remarquable qu'il a effectué sous mon encadrement lors de son stage de Master 1.

J'adresse également mes remerciements à toute l'équipe du RePSeM, tous mes collègues et tous les anciens thésards du laboratoire pour leurs encouragements, leurs conseils avisés et tous les bons moments de camaraderie passés ensemble. Un grand merci à toute la team chimie de Strasbourg pour tous les bons moments passés ensembles.

Je remercie chaleureusement mes frères qui m'accompagnent depuis de longues années : LucMo, QD, Binbin, Benzob, Thomas, Ben et Santo. Que le chemin à parcourir soit le plus long possible à vos côtés.

Toutes ma gratitude va vers ma famille à qui je dois tout. Je remercie très chaleureusement mes parents et ma sœur pour leur soutien inaltérable pendant ces trois dernières années.

Enfin, mes remerciements et toute ma tendresse vont vers Camille qui m'a épaulé durant ces trois années. Je te remercie pour ton écoute et ton soutien immuable. Tu m'as permis de surmonter les épreuves les plus difficiles. Ma vie à tes côtés est très heureuse. Que cela continue. Merci.

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SYMBOLES ET DES FORMULES CHIMIQUES

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (agence de la transition écologique)

(Ag) : Symbole de l'élément chimique de l'argent

ALQ336 : Aliquat® 336

(As) : Symbole de l'élément chimique de l'arsenic

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrique

ATR : Attenuated Total Reflectance

(Au) : Symbole de l'élément chimique de l'or

BET : Brunauer Emmett Teller

BJH : Barret Joyner Halenda

BPI : Banque Publique d'Investissement

BRICS : Brésil, Russie, Inde, Chine, Afrique du Sud

(Cd) : Symbole de l'élément chimique du cadmium

(Cr) : Symbole de l'élément chimique du chrome

CMC : Concentration Micellaire Critique

CTAB ou CTMABr : bromure de cétyltriméthylammonium

(Cu) : Symbole de l'élément chimique du cuivre

DEEE ou D3E : Déchets des Équipements Électriques et Électroniques

DMF : N,N-Diméthylformamide

DRIFT : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

DTAB : Bromure de dodécyltriméthylammonium

EDX : Spectroscopie X à dispersion d'énergie

EEE : Équipements Électriques et Électroniques

EGP : Éléments du Groupe du Platine

(Fe) : Symbole de l'élément chimique du fer

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

HCl : Acide chlorhydrique

HPIC : High pressure ion chromatography

HSNP : Hydrophobic silica nanoparticles

(Hg) : Symbole de l'élément chimique du mercure

HNO₃ : Acide nitrique

HSAB : Hard and Soft Acids and Bases

H₂SO₄ : Acide sulfurique

IBC : Izatt Bradshaw Christensen

ICP-AES : Spectrométrie d'émission atomique par plasma induit

INCO : International Nickel Co.

INSEE : Institut National de la Statistique et des Études Économiques

(Ir) : Symbole de l'élément chimique de l'iridium

IRTF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LI : Liquide ionique

MCM : Mobil Composition of Matter

MEB : Microscope électronique à balayage

MET : Microscope électronique en transmission

MGP : Métaux du Groupe du Platine

MIBK : 4-methylpentane-2-one

MP-AES : Spectrométrie d'émission atomique plasma micro-ondes

MRT : Molecular Recognition Technology

NaOH : Hydroxyde de sodium

(Ni) : Symbole de l'élément chimique du nickel

(Pb) : Symbole de l'élément chimique du plomb

PCP : Pulsed Current Processing

(Pd) : Symbole de l'élément chimique du palladium

PEI : Polyéthylèneimine

PGM : Platinum Group Metals

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

(Pt) : Symbole de l'élément chimique du platine

PVC : Polychlorure de vinyle

P-123 : Pluronic® 123

(Os) : Symbole de l'élément chimique de l'osmium

REACH : Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals

(Rh) : Symbole de l'élément chimique du rhodium

(Ru) : Symbole de l'élément chimique du ruthénium

(S) : Symbole de l'élément chimique du soufre

(Sb) : Symbole de l'élément chimique de l'antimoine

SBA : Santa Barbara Amorphous

SEM : Scanning electron microscopy

(Sn) : Symbole de l'élément chimique de l'étain

SX : Solvent extraction

TBP : Phosphate de tributyle

TEM : Transmission electron microscopy

TEOS : Orthosilicate de tétraéthyle

TG : Thermogravimétrie

TMAOH : Hydroxyde de tétraméthylammonium

TMOS : Orthosilicate de tétraméthyle

TOA : Trioctylamine

TOP : Phosphate de trioctyle

TTAB : Bromure de tétradécyltriméthylammonium

UNEP : United Nations Environment Program

ZTM : Zone de transfert de matière

5-Br-PADAP : 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol

TABLE DES MATIÈRES

I.	Étude Bibliographique	5
I.1	Généralités sur les platinoïdes	5
I.1.1	Découverte des platinoïdes et propriétés	5
I.1.2	Espèces chimiques existantes des platinoïdes.....	8
I.1.3	Spéciation des platinoïdes et de l'or en milieu chlorures	12
I.1.4	Usages des platinoïdes.....	19
I.2	Ressources primaires en platinoïdes	20
I.2.1	Traitement industriel des minerais de platinoïdes.....	22
I.3	Ressources secondaires en platinoïdes	31
I.3.1	Le recours à la mine urbaine	31
I.3.2	Récupération des platinoïdes des DEEE.....	33
I.4	Extraction liquide-liquide	36
I.4.1	Extractants commerciaux.....	37
I.4.2	Mécanismes d'extraction	41
I.5	Extraction solide-liquide	44
I.5.1	Les résines polymériques.....	45
I.5.2	Les supports à base de silice	47
I.6	Mise en forme de silices mésoporeuses micrométriques	55
I.6.1	Paramètres importants pour la Conception d'un nouveau matériau	64
I.7	ConclusionS de l'étude bibliographique	67
II.	Matériels et méthodes	69
II.1	Synthèse des supports de silice	69
II.1.1	Synthèses des silices mésoporeuses.....	69
II.1.2	Imprégnation des silices mésoporeuses	71
II.1.3	Mises en forme des poudres de silices mésoporeuses	71
II.2	Tests d'extraction / Éluion en mode batch	74
II.3	Tests d'extraction / éluion en mode continu	77
II.4	Méthodes d'analyse	81
II.4.1	Dosage des métaux et des chlorures, nitrates et sulfates	81
II.4.2	Détermination des matières en suspension.....	82
II.4.3	Analyse structurale	82
II.4.4	Surface spécifique et propriétés texturales des matériaux	83
II.4.5	Détermination de la présence du ligand dans les matériaux.....	84

II.4.6	Morphologie - Microscopies	86
II.4.7	Mesures de compression	86
III.	Développement et optimisation du matériau sous forme de poudre.....	89
III.1	Choix du support	89
III.1.1	Caractérisation des silices mésoporeuses.....	90
III.1.2	Étude comparative de la cinétique d'extraction du palladium(II).....	94
III.1.3	Isothermes d'extraction du palladium(II) et mécanisme associé	100
III.2	Choix du ligand	103
III.2.1	La silice MCM-41 sans ligand	105
III.2.2	MCM-41 imprégnée par la trioctylamine	105
III.2.3	MCM-41 imprégnée par l'Aliquat® 336	107
III.2.4	MCM-41 imprégnée par le Cyphos® IL 101	108
III.2.5	MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle.....	109
III.2.6	MCM-41 imprégnée par le Cyanex® 302	109
III.2.7	MCM-41 imprégnée par le Cyanex® 272	110
III.2.8	MCM-41 imprégnée par le Cyanex® 923	111
III.3	Étude de l'extraction du palladium(II) et de l'or(III)	112
III.3.1	Extraction du palladium.....	113
III.3.2	Extraction de l'or.....	117
III.3.3	Conclusion de l'étude comparative.....	121
III.4	Caractérisation des matériaux retenus.....	122
III.4.1	Silice MCM-41 imprégnée par la trioctylamine.....	122
III.4.2	Silice MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle.....	125
III.5	Influence du milieu.....	127
III.5.1	La silice MCM-41 sans ligand	127
III.5.2	La silice MCM-41 imprégnée par la trioctylamine.....	128
III.5.3	La silice MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle.....	130
III.6	Conclusion sur le développement du matériau	134
IV.	Mise en forme du matériau	137
IV.1	Les différentes approches testées	137
IV.2	Renforcement des billes calcinées : essais préliminaires.....	142
IV.3	Optimisation de la composition des billes.....	146
IV.3.1	Effet du diamètre des billes.....	146
IV.3.2	Optimisation du taux de bentonite.....	149

IV.3.3	Optimisation de la température de calcination.....	151
IV.3.4	Optimisation de la phase de séchage.....	152
IV.3.5	Stabilité des billes calcinées.....	153
IV.4	Étude de la régénération des matériaux et cycles extraction / élution.....	156
IV.4.1	Optimisation de la solution d'élution.....	156
IV.4.2	Étude des cycles d'extraction / élution.....	159
IV.5	Cas de la résine Lewatit® MonoPlus TP 214.....	163
IV.5.1	Cycles d'extraction / élution en milieu ACIDE chlorhydrique.....	164
IV.5.2	Cycle d'extraction / élution en milieu ACIDE nitrique.....	164
IV.5.3	Influence du milieu.....	165
IV.6	Étude des propriétés des billes calcinées.....	168
IV.6.1	Morphologie et Composition interne des billes.....	168
IV.6.2	Évolution des propriétés mécaniques.....	173
IV.6.3	Structure poreuse des billes de silice calcinées.....	174
IV.6.4	Comparaison entre la silice en poudre imprégnée et les billes de silice imprégnées.....	176
IV.7	Conclusion sur la mise en forme du matériau.....	180
V.	Étude en mode continu et Application a des effluents industriels.....	183
V.1	Étude en mode continu.....	183
V.1.1	Détermination du débit d'extraction.....	183
V.1.2	Effet de la concentration initiale en palladium(II).....	188
V.1.3	Cycles d'extraction / élution.....	190
V.2	Caractérisation des effluents industriels.....	195
V.3	Mise en contact du matériau MCM-BENT@DOS avec les effluents industriels.....	200
V.3.1	Extraction du palladium(II) et de l'or(III) à partir de l'effluent 2.....	200
V.3.2	Extraction du palladium(II) à partir de l'effluent 4.....	202
V.4	Extraction du palladium(II) en mode continu.....	202
V.5	Conclusion des essais sur les solution industrielles.....	207
VI.	Annexes.....	213
VI.1	Informations supplémentaires du chapitre I.....	213
VI.2	Information Supplémentaires du chapitre II.....	214
VI.3	Informations supplémentaires du chapitre III.....	217
VI.4	Informations complémentaires du chapitre IV.....	218
VI.5	Références bibliographiques.....	223

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Diagramme de spéciation du Palladium(II) (pH=1) en fonction du log de la concentration en chlorure.

Figure I.2 : Diagramme de spéciation du Platine(II) (pH=1) en fonction du log de la concentration en chlorure.

Figure I.3 : Diagramme de spéciation du Rhodium(III) (pH=1) en fonction du log de la concentration en chlorure.

Figure I.4 : Diagramme de spéciation de Au(III) (pH=1) en fonction du log de la concentration en chlorure et de la concentration en chlorure en milieu acide.

Figure I.5 : Répartition des réserves mondiales de platinoïdes par pays.

Figure I.6 : Exploitations minières en Afrique du Sud.

Figure I.7 : Enrichissement de la matte en platinoïdes (1963).

Figure I.8 : Représentation schématique de la méthode de raffinage classique pour la séparation des platinoïdes.

Figure I.9 : Représentation schématique du principe des opérations du procédé MRT-résines de séparation des platinoïdes.

Figure I.10 : Accidents sur le site minier de Norilsk-Nickel (Fédération de Russie).

Figure I.11 : Représentation simplifiée du traitement des déchets des équipements électriques et électroniques de WEEECycling.

Figure I.12 : Prétraitement des déchets d'équipements électriques et électroniques, WEEECycling, 2023.

Figure I.13 : Classification des acides et des bases selon le principe HSAB de Pearson.

Figure I.14 : Structures d'un extractant de type amine (A) et de type ammonium (B). R = hexyle, heptyle (Aliquat® 336), octyle (trioctylamine, Alamine 336), 2-ethylhexyl, phenyle, pentyle, decyle, etc.

Figure I.15 : Structures d'un dialkyle sulfure (A) et d'un dialkyle sulfoxyde (B). R = hexyle, heptyle, octyle, 2-ethylhexyl, phenyle, pentyle, etc.

Figure I.16 : Structures du Cyanex®302 (A), du Cyanex®301 (B), du Cyanex®921 (C) et du Cyanex®741X (D). R = C₈H₁₇, R' = C₉H₁₇, R'' = C₄H₉.

Figure I.17 : Structures des différents extractants Cyphos® associés à leur contre ion. Cyphos® IL 101 (Cl⁻), Cyphos® IL 102 (Br⁻), Cyphos® IL 104 (bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate) et Cyphos® IL 105 (dicyanamide). R = C₆H₁₃, R' = C₁₄H₂₉.

Figure I.18 : Structures de différentes oximes. Structure d'une oxime (A), structure d'une hydroxy oxime (B), structure d'un extractant LIX® (C). Les substituants R1, R2 et R3 peuvent varier en fonction des composés. Souvent R2 = OH et R3 = CxHy

Figure I.19 : Coefficient de distribution pour les différents platinoïdes en présence (a) d'un échangeur d'anion fort (trioctylamine) en fonction de la concentration en chlorures et (b) d'un échangeur d'anion faible (tributylphosphate) en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

Figure I.20 : Formule des ligands pouvant former des complexes avec les platinoïdes. Ligand L : (A) une phosphine, (B) un sulfure. Ligand X : (C) atome de chlore.

Figure I.21 : Représentation schématique des différentes mésostructures appartenant à la famille M41S (A), image TEM de la structure en nid d'abeille de la MCM-41 et représentation schématique des pores unidimensionnels de forme hexagonal (B).

Figure I.22 : Formules topologiques du TEOS (A) et du TMOS (B).

Figure I.23 : Mécanisme général de l'hydrolyse d'un alcoxy silane.168

Figure I.24 : Réaction d'oxolation (1) et d'alcoxolation (2).168

Figure I.25 : Formule topologique du CTAB.

Figure I.26 : Représentation schématique des fonctions chimiques à la surface des pores d'une silice mésoporeuse.

Figure I.27 : Représentation schématique d'une particule de silice mésoporeuse imprégnée par de l'Aliquat® 336.

Figure I.28 : (A) Pâte extrudée après séchage. (B) Granulés après calcination (Chandrasekar et al.192).

Figure I.29 : morphologie typique des pastilles de silice (Klinthong et al.199).

Figure I.30 : Schéma du procédé utilisé par Vasiliev et al.197 pour préparer des monolithes poreux à partir de poudre de silices mésoporeuses.

Figure I.31 : Procédé de fabrication des billes de SBA-15 (SSG) par Wang et al.

Figure I.32 : Structure des monomères α -L-gulonate ou G (A) et β -D-mannuronate ou M (B), de la conformation macromoléculaire de l'alginate (C) et du modèle de la « boîte à œuf » (D). (Figure reprise de la thèse de Gourmand).

Figure I.33 : Structure de la montmorillonite.

Figure I.34 : (a) Hydrolyse d'une silice par activation nucléophile et (b) mécanisme d'hydrolyse et de condensation réversible impliquant une espèce nucléophile (issus de Grandjean et al).

Figure II.1 : Étapes impliquées dans la réalisation des granulés de silice (inspiré de Chandrasekar et al.192 et Magalhaes et al.193).

Figure II.2 : Étapes de la préparation des billes de silice.

Figure II.3 : Représentation schématique du montage permettant la formation des billes.

Figure II.4 : Système d'extraction en colonne utilisé dans ce travail de thèse.

Figure II.5 : Allure d'une courbe de percée et description des phénomènes associés.

Figure II.6 : Allure des isothermes de type I(a) et IV(b) selon l'IUPAC.

Figure II.7 : Différentes familles de courbes thermogravimétriques.

Figure III.1 : (A) Diffractogrammes des rayons X des silices poreuses, (B) Zoom sur les raies secondaires.

Figure III.2 : Micrographies TEM des silices poreuses Boos modifiée (A), Boos (B), Burkett (C), Grün (D) et Zhao (E).

Figure III.3 : (A) Isothermes d'adsorption et de désorption (N₂) des silices poreuses synthétisées. B) Distribution de la taille des pores par la méthode BJH pour les silices poreuses synthétisées.

Figure III.4 : Cinétique d'extraction du Pd(II). Quantité de trioctylamine imprégnée fixe $0,64 \pm 0,01$ mmol.g⁻¹ correspondant à 60 % de la porosité du matériau le moins poreux.

Figure III.5 : Évolution du rapport [L] / [M] en fonction du temps. Quantité de trioctylamine imprégnée fixe $0,64 \pm 0,01$ mmol.g⁻¹.

Figure III.6 : Cinétique d'adsorption du Pd(II). Quantités de trioctylamine variables, de 0,99 mmol.g⁻¹ à 2,64 mmol.g⁻¹, selon le volume poreux de chaque matériau pour remplir 100% de la porosité du matériau.

Figure III.7 : Évolution du rapport [L] / [M] en fonction du temps. Quantité de trioctylamine imprégnée correspondant à 100 % du volume poreux de chaque matériau.

Figure III.8 : Représentations hypothétiques du remplissage des pores des silices poreuses par le ligand.

Figure III.9 : (A) Isotherme d'extraction du palladium(II). Matériau Boos (orange) imprégné à 100% de sa porosité avec de la trioctylamine (2,11 mmol.g⁻¹). (B) Évolution du rapport [L] / [M] en fonction de la concentration initiale en Pd(II) pour les matériaux imprégnés par la trioctylamine à 100 % de leur volume poreux.

Figure III.10 : Influence des propriétés structurales sur la récupération du palladium(II) des matériaux Boos modifié (bleu), Grün (vert), Boos (orange), Burkett (rose) et Zhao (noir). (A) La capacité en fonction de la surface spécifique. (B) La capacité en fonction du volume poreux. (C) La capacité en fonction de la taille des pores. (D) La capacité en fonction de la taille des « cristallites ». (E) La capacité en fonction de la concentration en ligand dans chaque matériau.

Figure III.11 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité de la silice non-imprégnée à piéger les platinoïdes et l'or.

Figure III.12 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par la trioctylamine à piéger les platinoïdes et l'or.

Figure III.13 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par l'Aliquat®336 à piéger les platinoïdes et l'or.

Figure III.14 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le Cyphos® IL 101 à piéger les platinoïdes et l'or.

Figure III.15 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le sulfure de dioctyle à piéger les platinoïdes et l'or.

Figure III.16 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le Cyanex® 302 à piéger les platinoïdes et l'or.

Figure III.17 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le Cyanex® 272 à piéger les platinoïdes et l'or.

Figure III.18 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le Cyanex® 923 à piéger les platinoïdes et l'or.

Figure III.19 : Comparaison des cinétiques d'extraction du palladium(II). Les trois matériaux sont des silices de type MCM-41 imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle.

Figure III.20 : Comparaison des isothermes d'adsorption du palladium (II). Les trois matériaux sont des silices de type MCM-41 imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle.

Figure III.21 : Évolution du rapport molLigand / molPd en fonction de la concentration initiale en palladium(II) pour les trois matériaux étudiés.

Figure III.22 : Comparaison des cinétiques d'extraction de l'or(III). Les trois matériaux sont des silices de type MCM-41 imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle.

Figure III.23 : Comparaison des isothermes d'adsorption de l'or(III). Les trois matériaux sont des silices de type MCM-41 imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle.

Figure III.24 : Évolution du rapport molLigand / molAu en fonction de la concentration en or(III) initiale pour les trois matériaux étudiés.

Figure III.25 : Spectres en infra-rouge de différents matériaux : silice MCM-41 non imprégné, MCM-41 imprégnée par la trioctylamine (MCM@TOA), MCM-41 imprégnée par la trioctylamine après extraction de palladium(II) (MCM@TOA@Pd), MCM-41 imprégnée par la trioctylamine après extraction d'or(III) (MCM@TOA@Au) et MCM-41 imprégnée par la trioctylamine après mise en contact avec une solution d'acide chlorhydrique (MCM@TOA@HCl).

Figure III.26 : Courbe thermogravimétrique du matériau imprégné par la trioctylamine (gauche) et spectres en infra-rouges en fonction de la température de calcination de ce même matériau (droite).

Figure III.27 : Spectres en infra-rouge de différents matériaux : MCM-41, MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle (MCM@DOS), MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle après extraction de palladium(II) (MCM@DOS@Pd) et MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle après extraction d'or(III) (MCM@DOS@Au).

Figure III.28 : Courbe thermogravimétrique du matériau imprégné par le sulfure de dioctyle (gauche) et spectres en infra-rouges en fonction de la température de ce même matériau (droite).

Figure III.29 : Influence de la concentration en HCl et HNO₃ sur les capacité d'extraction du palladium(II) par la silice MCM-41 non imprégnée.

Figure III.30 : Influence de la concentration en HCl et HNO₃ sur les capacité d'extraction du palladium(II) par la silice imprégnée par la trioctylamine.

Figure III.31 : Influence de la concentration en ions chlorures (gauche) et en ions nitrates (droite) sur les capacité d'extraction du palladium(II) par la silice imprégnée par la trioctylamine.

Figure III.32 : Influence de la concentration en HCl et HNO₃ sur les capacité d'extraction du palladium(II) par la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle.

Figure III.33 : (A) Structure du sulfure de dioctyle. (B) et (C) Structure des composés détectés après dégradation. R = octyle.

Figure III.34 : Influence de la concentration en ions chlorures (gauche) et en ions nitrates (droite) sur les capacité d'extraction du palladium(II) par la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle.

Figure IV.1 : Granulés avant et après mise en contact d'une solution de palladium.

Figure IV.2 : Extraction du palladium en mode batch par des billes d'alginate et par des billes composites silice / alginate.

Figure IV.3 : Extraction du palladium en mode continu par des billes composites silice/alginate.

Figure IV.4 : Isothermes d'adsorption et de désorption par la méthode BET d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 et de billes calcinées (gauche) ; Distribution de la taille des pores par la méthode BJH d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 et de billes calcinées (droite).

Figure IV.5 : Stratégies de renforcement des liaisons siloxanes entre deux particules de silice mésoporeuse, liaison directe par calcination (à gauche) et liaison par ajout de TEOS (à droite).

Figure IV.6 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice calcinées puis imprégnées par la trioctylamine (matériau B). Suivi des pourcentage d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T₀) et

après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite) ; suivi visuel du matériau (en bas).

Figure IV.7 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice calcinées imprégnées par la trioctylamine (Matériau C'). Suivi des pourcentages d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite) ; suivi visuel du matériau (en bas).

Figure IV.8 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice calcinées de différents diamètres puis imprégnées par la trioctylamine. Suivi des pourcentages d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite).

Figure IV.9 : Cinétiques d'extraction du palladium(II) mesurées sur des billes calcinées de diamètres variables imprégnées par la trioctylamine.

Figure IV.10 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice (teneurs en bentonite différentes) calcinées puis imprégnées par la trioctylamine. Suivi des pourcentages d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite).

Figure IV.11 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice calcinées à différentes températures puis imprégnées par la trioctylamine. Suivi des pourcentages d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite).

Figure IV.12 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice ayant subi différents modes de séchage, calcinées puis imprégnées par la trioctylamine. Suivi des pourcentages d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite).

Figure IV.13 : Perte du silicium lors des cycles d'extraction / élution des billes de silice calcinées (matériaux E, J, M et N ayant tous des diamètres de l'ordre de 1 mm et contenant 30% de bentonite – T de calcination : 800°C sauf pour J calciné à 700°C – Temps de séchage : 80°C pendant 24h pour E et J, 40°C pendant 2h pour M et aucun séchage pour N).

Figure IV.14 : Stabilité des billes en fonction du milieu. ([HCl] = 6 mol.L⁻¹, [HCl] = 2 mol.L⁻¹, [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ H₂O : eau distillée de pH = 5,79, solution de pH = 12,04 et [NaOH] = 2 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C; t = 24 h).

Figure IV.15 : Pourcentage d'élution de Pd(II) des billes MCM-BENT@TOA selon le réactif d'élution et concentration de silicium présent en solution.

Figure IV.16 : Pourcentage d'élution de Pd(II) des billes MCM-BENT@DOS selon le réactif d'élution et concentration de silicium présent en solution.

Figure IV.17 : Pourcentages d'extraction du palladium(II) par les billes MCM-BENT@TOA (en bleu) et par les billes MCM-BENT@DOS (en orange) en milieu chlorhydrique obtenus sur 10 cycles d'extraction / élution (C1 à C10).

Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption et de désorption par la méthode BET d'une bille MCM-BENT et MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction / élution.

Figure IV.19 : Pourcentages d'extraction du palladium(II) par les billes MCM-BENT@TOA (en bleu) et par les billes MCM-BENT@DOS (en orange) en milieu nitrique obtenus sur 10 cycles d'extraction / élution (C1 à C10).

Figure IV.20 : Structure moléculaire de la résine polymérique Lewatit® MonoPlus TP 214 : des groupements thiourées greffés sur une matrice polystyrène.

Figure IV.21 : Cycles d'extraction / élution du palladium(II) par la résine polymérique Lewatit® MonoPlus TP 214 en milieu acide chlorhydrique.

Figure IV.22 : Cycles d'extraction / élution du palladium(II) par la résine polymérique Lewatit® MonoPlus TP 214 en milieu acide nitrique.

Figure IV.23 : Influence de la concentration en HCl et HNO₃ sur les capacités d'extraction du palladium(II) par la résine Lewatit® MonoPlus TP 214.

Figure IV.24 : Réaction globale de l'oxydation de la molécule de thiourée en disulfure de formamidine.

Figure IV.25 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une bille MCM-BENT sous 4 grossissements.

Figure IV.26 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une bille sans bentonite (matériau A).

Figure IV.27 : Clichés de microscopie électronique à balayage de bentonite calcinée à 800 °C.

Figure IV.28 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une bille MCM-BENT@DOS après extraction de Pd(II) et cartographie des éléments silicium, aluminium et palladium.

Figure IV.29 : Clichés de microscopie électronique à balayage de MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction / élution en milieu chlorhydrique.

Figure IV.30 : (A) Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 (noir), d'une bille de silice calcinée de composition M (orange) et d'une bille calcinée de composition M pour laquelle le tensioactif est resté dans la porosité lors de la calcination (bleu) et une bille sans bentonite (vert). (B) Distribution de la taille des pores par la méthode BJH des mêmes matériaux que pour (A). (C) Diffractogrammes de rayons X d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 (noir) et d'une bille calcinée de composition M (orange).

Figure IV.31 : Cinétiques d'extraction du palladium(II) de la silice de type MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle et des billes MCM-BENT@DOS imprégnée par le sulfure de dioctyle.

Figure IV.32 : Isothermes d'adsorption du palladium (II) de la silice de type MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle et des billes MCM-BENT@DOS.

Figure IV.33 : Évolution du rapport molLigand / molPd en fonction de la concentration initiale en palladium(II) pour les deux matériaux étudiés.

Figure V.1 : Effet du débit sur le rapport C/C_0 (représentant la proportion de Pd(II) extraite par les billes de silice imprégnées) en fonction du temps (orange). Suivi de la concentration en silicium dans le temps (bleu).

Figure V.2 : Suivi de la concentration de Pd(II) éluée des billes imprégnées aux débits d'extraction de 1 mL.min⁻¹ (triangles), 0,5 mL.min⁻¹ (carrés), et 0,25 mL.min⁻¹ (ronds).

Figure V.3 : Clichés de microscopie électronique à balayage de MCM-BENT@DOS après un essais en colonne (débit 0,5 mL.min⁻¹).

Figure V.4 : Effet de la concentration initiale de palladium(II) sur les courbes de percée. $C_0 = 10$ ppm (ronds oranges), $C_0 = 20$ ppm (carrés oranges), $C_0 = 50$ ppm (losanges orange), $C_0 = 70$ ppm (triangles oranges). Suivi de la concentration en silicium (ronds bleus).

Figure V.5 : Suivi de la capacité utile (à gauche) et de la concentration de Pd(II) éluée (à droite) des billes imprégnées dans la colonne lors de trois cycles consécutifs d'extraction / élution.

Figure V.6 : Perte du silicium lors des trois cycles d'extraction / élution en mode continu (à gauche) et libération du volume poreux des billes imprégnées en mode continu (à droite).

Figure V.7 : Courbes thermogravimétriques (ATG / ATD) de billes MCM-BENT@DOS. (A) billes avant mise en contact ; (B) billes après trois cycles d'extraction / élution en mode continu.

Figure V.8 : Schéma explicatif de la stratégie mise en place pour maintenir la capacité des billes MCM-BENT@DOS. En orange : les billes imprégnées par le ligand ; en beige : les billes avec une porosité partiellement libérée ; en gris : les billes non-imprégnées. (A) La porosité des billes est libérée, le ligand est lessivé. (B) Des billes non-imprégnées sont ajoutées en sortie de colonne. Le ligand lessivé en tête de colonne imprègne partiellement les billes en sortie de colonne.

Figure V.9 : Suivi de la capacité utile (à gauche) et de la concentration de Pd(II) éluée (à droite) des billes MCM-BENT@DOS dans la colonne lors de trois cycles consécutifs d'extraction / élution.

Figure V.10 : Principaux éléments présents dans l'effluent 1.

Figure V.11 : Principaux éléments présents dans l'effluent 2.

Figure V.12 : Principaux éléments présents dans l'effluent 3.

Figure V.13 : Principaux éléments présents dans l'effluent 4.

Figure V.14 : Composition de l'effluent 2 initiale et après un cycle d'extraction / élution par des billes MCM-BENT@DOS.

Figure V.15 : Cinétiques d'extraction du palladium(II) et de l'or(III) par les billes MCM-BENT@DOS.

Figure V.16 : Composition de l'effluent 4 initiale et après un cycle d'extraction / élution par des billes MCM-BENT@DOS.

Figure V.17 : (A) Suivi du rapport C/C_0 des éléments contenus dans l'effluent 4 en fonction du temps représentant la proportion de chaque élément extrait par les billes MCM-BENT@DOS.

Figure V.18 : Courbes de percée d'un mélange composé de deux constituants 1 et 2 représentant deux mécanismes de séparation : (A) séparation thermodynamique, (B) séparation cinétique. (t^* le temps, F_0 le débit molaire d'entrée, F le débit molaire de sortie).

Figure V.19 : (A) Suivi du rapport C/C_0 des éléments contenus dans l'effluent 4 en fonction du temps représentant la proportion de chaque élément extrait par les billes MCM-BENT@DOS.

Figure V.20 : Monocristaux de chlorure de tetrakis(thiourée)palladium(II) ($\text{Pd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4\text{Cl}_2$) obtenus suite à la phase d'élution.

Figure VI.1 : Spectre de masse du sulfure de dioctyle (produit de référence) dont la masse molaire est 258,51 g.mol⁻¹.

Figure VI.2 : Spectre de masse du sulfure de dioctyle après la mise en contact avec l'acide nitrique et proposition pour les produits de dégradation.

Figure VI.3: Isothermes d'extraction du palladium(II) (C_0 : de 0,018 à 1,88 mmolPd.L⁻¹ ; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹ ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; vitesse d'agitation : 600 tr/min ; température : 25°C \pm 1). Matériau Zhao (noir), Burkett (rose), Grün (vert) et Boos modifié (bleu) imprégnés à 100% de leur porosité avec de la trioctylamine.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Propriétés des métaux du groupe du platine rangés par numéros atomiques croissants.

Tableau I.2 : Potentiel standard de certains éléments et espèces de la famille des métaux nobles.

Tableau I.3 : Halogénures de platinoïdes en fonction de l'état d'oxydation et de l'halogène considéré.

Tableau I.4 : Espèces de platinoïdes en solution en milieux chlorures.

Tableau I.5 : Espèces majoritaires présentes en solution pour l'iridium(III) en fonction de la concentration en HCl.

Tableau I.6 : Abondance moyenne terrestre des différents platinoïdes et du fer (pour comparaison).

Tableau I.7 : Impact de la production des platinoïdes et du fer (pour comparaison) en tonne d'équivalent de CO₂ par tonne de métal produite.

Tableau I.8 : Estimation du recyclage des platinoïdes en France (2010).

Tableau I.9 : Données attendues pour une MCM-41.

Tableau I.10 : Silices greffées utilisées pour la récupération ou la préconcentration du palladium(II) et leurs principales caractéristiques.

Tableau I.11 : Différentes mises en forme de silice MCM-41, MCM-48 ou SBA-15 accompagnées de leurs caractéristiques.

Tableau II.1 : Conditions et réactifs pour la synthèse des différentes silices mésoporeuses.

Tableau III.1 : Informations structurales des silices mésoporeuses synthétisées.

Tableau III.2 : Caractéristiques de la structure poreuse des silices.

Tableau III.3 : Comparaison de la constante cinétique K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) issue du modèle du pseudo-second ordre, de la capacité à l'équilibre q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et des paramètres statistiques χ^2 et R^2 pour les matériaux imprégnés par la trioctylamine.

Tableau III.4 : Comparaison de la capacité de Langmuir (q_m en $\text{mmolPd}\cdot\text{kg}^{-1}$), de la constante de Langmuir b ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$), du facteur de séparation RL et des paramètres statistiques χ^2 et R^2 pour les matériaux imprégnés par la trioctylamine à 100 % de leur volume poreux.

Tableau III.5 : Différents ligands sélectionnés pour l'imprégnation des silices mésoporeuses, leur formule chimique, leur solubilité dans l'eau, le coefficient de partage n -octanol/eau et les références bibliographiques attestant de leur utilisation en extraction liquide-liquide.

Tableau III.6 : Comparaison de la capacité de Langmuir (q_m en mmolPd.kg⁻¹), de la constante de Langmuir b (L.mmol⁻¹), du facteur de séparation RL et du test statistique χ^2 pour les silices mésoporeuses imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle pour l'extraction du palladium(II).

Tableau III.7 : Calculs des capacités d'extraction théoriques des silices imprégnées par les trois ligands.

Tableau III.8 : Comparaison de la capacité de Langmuir (q_m en mmolAu.kg⁻¹), de la constante de Langmuir b (L.mmol⁻¹), du facteur de séparation RL et du test statistique χ^2 pour les silices mésoporeuses imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle pour l'extraction de l'or(III).

Tableau III.9 : Étude par analyse thermogravimétrique de la quantité de trioctylamine imprégnée.

Tableau III.10 : Étude par analyse thermogravimétrique de la quantité de sulfure de dioctyle imprégné.

Tableau III.11 : Rendu visuel des essais en mode batch avec les conditions opératoires et les observations associées.

Tableau IV.1 : Propriétés poreuses d'une silice mésoporeuse de type MCM-41, des granulés calcinés et des billes calcinées.

Tableau IV.2 : Composition, traitement thermique, volume poreux, résistance à la pression et perte de masse des billes calcinées imprégnées par la trioctylamine. Pour comparaison, A et A', les matériaux non imprégnés.

Tableau IV.3 : Propriétés mesurées pour des billes de différents diamètres. (Part de la bentonite : 30 % ; Température de séchage : 80 °C pendant 48h; température de calcination : 800 °C).

Tableau IV.4 : Propriétés mesurées pour des billes contenant différents taux de bentonite. (Température de séchage : 80 °C pendant 48h; température de calcination : 800 °C ; diamètre des billes : 1 mm).

Tableau IV.5 : Propriétés mesurées des billes à différentes températures de calcination (Part de la bentonite : 30 % ; Température de séchage : 80 °C pendant 48h ; diamètre des billes : 1 mm).

Tableau IV.6 : Propriétés mesurées pour des billes à différentes températures de séchage (Part de la bentonite : 30 % ; Température de calcination : 800 °C, diamètre des billes : 1 mm).

Tableau IV.7 : Caractéristiques des billes MCM-BENT@TOA et MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction/élution et séchage.

Tableau IV.8 : Caractéristiques des billes MCM-BENT@TOA après 2 cycles d'extraction/élution et séchage et des billes MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction/élution et séchage. La part du ligand est obtenue par mesure de la masse avant et après imprégnation.

Tableau IV.9 : Rendu visuel des essais en mode batch avec les conditions opératoires et les observations associées pour la résine Lewatit® MonoPlus TP 214.

Tableau IV.10 : Composition massique et atomique d'une bille MCM-BENT obtenue par des mesures EDX.

Tableau IV.11 : Composition massique et atomique d'une bille MCM-BENT@DOS obtenue par des mesures EDX.

Tableau IV.12 : Forces avant rupture des billes de composition MCM-BENT, MCM-BENT@DOS et MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction / élution.

Tableau IV.13 : Propriétés de la porosité d'une silice de type MCM-41, d'une bille MCM-BENT, d'une bille de même composition pour laquelle le tensioactif est resté dans la porosité lors de la calcination (Bille TA) et d'une bille sans liant.

Tableau V.1 : Caractéristiques des fronts de percée et des phases d'élution en fonction du débit.

Tableau V.2 : Tableau comparatif de la force avant rupture de la bille MCM-BENT@DOS après différentes étapes (après imprégnation, après 10 cycles d'extraction / élution en mode batch et après 1 cycle d'extraction / élution en mode dynamique).

Tableau V.3 : Récapitulatif des données issues des fronts de percée, les paramètres du modèle de Thomas et les données des phases d'élution pour l'étude de l'effet de la concentration initiale en palladium(II).

Tableau V.4 : Récapitulatif des données issues des fronts de percée et des phases d'élution pour l'étude des cycles d'extraction / élution.

Tableau V.5 : Comparaison de la quantité de sulfure de dioctyle (DOS) imprégnée dans les billes de silice calcinées et perte de masse mesurée par ATG

Tableau V.6 : Évolution des caractéristiques des fronts de percée et des phases d'élution au cours des cycles d'extraction / élution.

Tableau V.7 : Récapitulatif des données issues des fronts de percée et des phases d'élution pour l'étude de l'extraction du palladium(II) contenu dans l'effluent 4 (colonne de 10 grammes).

Tableau VI.1 : Données des constantes de formation ($\log \beta$) des complexes du palladium(II) en milieu chlorure pour le tracé des diagrammes de spéciation. On prend également le produit ionique de l'eau $pK_e = -13,77$ et le pK_a de l'acide chlorhydrique $pK_a = -6,3$.

Tableau VI.2 : Données des constantes de formation ($\log \beta$) des complexes du platine(II) en milieu chlorure pour le tracé des diagrammes de spéciation. On prend également le produit ionique de l'eau $pK_e = -13,77$ et le pK_a de l'acide chlorhydrique $pK_a = -6,3$.

Tableau VI.3 : Données des constantes de formation ($\log \beta$) des complexes du rhodium(III) en milieu chlorure pour le tracé des diagrammes de spéciation. On prend également le produit ionique de l'eau $pK_e = -13,77$ et le pK_a de l'acide chlorhydrique $pK_a = -6,3$.

Tableau VI.4 : Données des constantes de formation ($\log \beta$) des complexes de l'or(III) en milieu chlorure pour le tracé des diagrammes de spéciation. On prend également le produit ionique de l'eau $pK_e = -13,77$ et le pK_a de l'acide chlorhydrique $pK_a = -6,3$.

Tableau VI.5 : Acides et bases minérales utilisées lors de cette étude.

Tableau VI.6 : Molécules utilisées comme ligands lors de cette étude

Tableau VI.7 : Réactifs de synthèse utilisés lors de cette étude

Tableau VI.8 : Sels métalliques utilisés lors de cette étude

Tableau VI.9 : Sels organiques et inorganiques utilisés lors de cette étude

Tableau VI.10 : Solvants organiques utilisés lors de cette étude

Tableau VI.11 : Composition des granules réalisées selon le protocole de Chandrasekar et al.

Tableau VI.12 : Composition de l'étude préliminaire des billes de silice calcinées

Tableau VI.13 : Composition massique et atomique de la première particule (zone 1) d'une bille de composition M obtenue par des mesures EDX.

Tableau VI.14 : Composition massique et atomique de la deuxième particule (zone 2) d'une bille de composition M obtenue par des mesures EDX.

Tableau VI.15 : Composition massique et atomique d'une bille de composition M après extraction de palladium(II) ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$) obtenue par des mesures EDX.

Tableau VI.16 : Composition massique et atomique d'une bille de composition M après élution ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{thiourée}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) obtenue par des mesures EDX.

Introduction générale

Les platinoïdes, tels que le palladium, le platine ou le rhodium sont des éléments qui occupent une place de plus en plus importante dans l'économie internationale. Ils sont très répandus dans l'industrie électronique, pour leurs propriétés de résistance à la corrosion et leur température de fusion élevée mais c'est principalement dans l'industrie chimique et automobile qu'ils sont utilisés, en raison de leurs propriétés catalytiques sans équivalents. Actuellement, ces applications industrielles en font des éléments incontournables. Cependant, l'approvisionnement de ces métaux reste incertain et menacé à l'échelle mondiale. En effet, les platinoïdes sont les éléments les plus rares de la croûte terrestre et demeurent inégalement répartis sur terre ; seulement deux pays se partagent 85 % des réserves mondiales : la Fédération de Russie et l'Afrique du Sud. De plus, la production primaire de ces ressources métalliques est régulièrement perturbée par des incidents miniers, des conflits sociaux et environnementaux ou en raison d'enjeux géopolitiques. À l'avenir, cette situation tendue risque de s'aggraver en cas de raréfaction des ressources minérales.

Il est donc devenu essentiel d'explorer de nouvelles voies de production de ces matières critiques afin de diminuer la dépendance vis-à-vis des pays producteurs ainsi que les pressions sur la nature et les populations. L'une des voies possibles est de développer une filière de production à partir de ressources secondaires. Les déchets des équipements électriques et électroniques (DEEE), comme les anciens ordinateurs ou téléphones portables, constituent de véritables sources de platinoïdes. En effet, les concentrations en métaux rares dans ces déchets peuvent égaler voire dépasser les teneurs disponibles dans les mines actuelles. Ces foyers d'approvisionnement en métaux sont qualifiés de « mines urbaines ».

L'entreprise WEEECycling, co-financeur de cette thèse avec l'Agence de la transition écologique (ADEME), produit notamment des métaux précieux (Au, Ag, Pd, Pt, etc.) à partir de ressources secondaires comme les DEEE. Les procédés actuellement appliqués pour récupérer les platinoïdes sont de nature pyrométallurgique et hydrométallurgique. Cette dernière approche comprend l'utilisation de résines échangeuses d'ions et de résines complexantes afin de piéger les métaux d'intérêt. La résine employée par WEEECycling pour piéger le palladium n'est pas régénérée puisque son incinération est nécessaire afin de récupérer le métal lorsque sa saturation est atteinte. De plus, ces résines sont sensibles aux milieux acides et oxydants, leur cinétique d'extraction est lente et ces matériaux gonflent au contact de l'effluent. Élaborer un nouveau matériau efficace, réutilisable et peu onéreux constitue donc un enjeu important pour promouvoir et faciliter le recyclage des platinoïdes.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte et a pour objectif le développement d'un matériau capable d'extraire sélectivement et sur plusieurs cycles les platinoïdes et en particulier le palladium contenu dans des « effluents » industriels issus du recyclage des DEEE.

Tout d'abord, l'idée principale est de développer un matériau à base de silice mésoporeuse fonctionnalisée pour l'extraction sélective des platinoïdes et en particulier le palladium. La sélectivité de ce matériau est apportée par un ligand commercial, immobilisé dans la porosité de la silice, et dont l'efficacité a été prouvée en extraction liquide-liquide.

Ensuite, le deuxième objectif est de mettre en forme la silice mésoporeuse fonctionnalisée qui se présente sous la forme d'une poudre micrométrique. Cette étape est nécessaire car elle facilite l'utilisation du matériau, en particulier pour les procédés en mode continu. Actuellement, différentes approches sont possibles pour la mise en forme des silices : granules extrudés, pastilles, monolithes ou billes. Ces matériaux présentent trois avantages principaux : ils ne gonflent pas en présence de phase aqueuse, leur cinétique d'extraction est rapide et leurs surfaces spécifiques sont très grandes (de l'ordre de $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) permettant leur fonctionnalisation. De plus, le matériau doit répondre à plusieurs critères : résistance aux milieux acides et oxydants, fonctionnement sur plusieurs cycles d'extraction / élution dans une large gamme de concentration en acide et sélectivité vis-à-vis des platinoïdes. Une attention particulière doit être portée à la résistance mécanique et à la tenue aux milieux acides du matériau. Le but est de prolonger son utilisation au maximum afin de réduire les coûts énergétiques et écologiques.

Enfin, le fonctionnement et les limites du matériau optimisé sont étudiés pour l'extraction du palladium en mode batch et en mode continu. Plusieurs milieux synthétiques et conditions opératoires sont explorés afin de comprendre le comportement du matériau et ensuite de l'appliquer à des effluents réels. Le défi principal est de maintenir la capacité d'extraction du matériau en gardant sa sélectivité au sein de mélanges complexes.

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres.

Le chapitre I est une étude bibliographique qui présente les propriétés des platinoïdes et introduit le contexte général entourant ces ressources métalliques rares. Cette partie expose ensuite la nécessité de recycler ces métaux, détaille les différents procédés de traitement des ressources primaires et secondaires et présente l'historique des techniques existantes en extraction liquide-liquide et solide-liquide pour ensuite se focaliser sur les approches impliquant des matériaux à base de silice mésoporeuse. Ces matériaux siliciques se présentant sous forme de poudre et ne pouvant être utilisés en l'état dans des procédés en continu, le dernier paragraphe expose les différentes approches de mise en forme de ces poudres de silice.

Le chapitre II présente les matériels et méthodes ayant permis l'obtention des résultats décrits dans les chapitres suivants.

Le chapitre III décrit le matériau adsorbant synthétisé et caractérisé et met en avant le lien entre les propriétés structurales des supports de silice synthétisés (propriétés poreuses, niveau d'organisation de la porosité) et les propriétés d'extraction du palladium(II) (cinétiques, capacités). La poudre de silice retenue est par la suite imprégnée par différents ligands (amine, ammonium, sulfure, phosphonium) issus de procédés d'extraction liquide-liquide et les capacités d'extraction des platinoïdes et de l'or de ces matériaux sont ensuite évaluées. Les matériaux les plus performants sont comparés et caractérisés.

Le chapitre IV décrit la mise en forme de la poudre de silice mésoporeuse. Les différentes voies envisagées et testées sont discutées puis l'optimisation de la formulation originale des billes proposées dans ce travail est exposée. L'imprégnation de ce matériau est réalisée par les ligands sélectionnés au chapitre III et les capacités d'extraction du palladium en mode batch sont évaluées sur des solutions synthétiques.

Enfin, le chapitre V décrit dans un premier temps les essais en mode continu utilisant ces matériaux mis en forme et dans un second temps, l'utilisation en mode batch et en mode continu des billes de silice imprégnées sur les « effluents » réels fournis par le partenaire industriel de la thèse.

I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES PLATINOÏDES

Les platinoïdes forment un ensemble composé de 6 métaux de transition : le platine (Pt, numéro atomique 78), l'iridium (Ir, numéro atomique 77), l'osmium (Os, numéro atomique 76), le palladium (Pd, numéro atomique 46) le rhodium (Rh, numéro atomique 45) et le ruthénium (Ru, numéro atomique 44).¹ Ils sont parfois rassemblés sous l'appellation « Métaux du Groupe du Platine » (MGP), en anglais « Platinum Group Metals » (PGM²) ou « Eléments du Groupe du Platine » (EGP). Tous ces métaux possèdent, à l'état pur, une couleur allant du gris-acier au bleu gris en passant par le blanc argenté.³ Les éléments du groupe du platine font également partie d'un ensemble plus large, celui des métaux précieux (ou métaux nobles). On retrouve au sein de cette famille, en plus des EGP, l'or (Au, numéro atomique 79) et l'argent (Ag, numéro atomique 47). C'est principalement en raison de leur bonne tenue dans le temps aux différentes attaques chimiques (corrosion, oxydation, attaques acides) qu'ils ont acquis la dénomination de métaux précieux.³ Enfin, les métaux du groupe du platine font partie depuis 2011 de l'ensemble des matières premières critiques pour l'économie européenne.⁴ En effet, la dépendance de nombreuses industries à ces ressources importées a nécessité des prises de décisions politiques pour garantir l'approvisionnement européen. Ces métaux sont indispensables à la transition écologique et donc à la réalisation des engagements européens (« Pacte vert pour l'Europe » ou « European green deal »).⁵

I.1.1 DÉCOUVERTE DES PLATINOÏDES ET PROPRIÉTÉS

La première utilisation des platinoïdes par l'Homme remonterait au septième siècle avant J.-C. dans l'Égypte antique, fait démontré par la découverte par Berthelot en 1901 d'un étui en bronze couvert d'hiéroglyphes d'or et d'argent. Après analyse, il s'est avéré que quelques-uns des hiéroglyphes, supposés en argent, étaient en fait constitués de platine. En 1557, Scaliger fait mention d'un métal infusible provenant des mines d'argent du Honduras. Il s'agissait alors probablement de platine. C'est seulement en 1735 que les premiers minerais de platine sont décrits d'une façon exacte. À la fin du XVIII^e siècle, le platine a commencé à être travaillé mais il était alors sans valeur et servait surtout à frauder l'argent. C'est ce qui lui a valu son nom platine (« platina » en espagnol) qui signifie « petit argent ». Les platinoïdes étant souvent associés dans les minerais qui les contiennent, les autres EGP ont successivement été découverts lors du siècle suivant.^{1,6}

Le Tableau I.1 rassemble les propriétés physico-chimiques des EGP. Ils possèdent tous des points de fusion élevés, au-dessus de 1500 °C. L'osmium se démarque particulièrement des autres métaux avec un point de fusion à 3045 °C. Les trois platinoïdes « légers » (Ru, Rh et Pd) ont une densité à 20°C autour de 12 g.cm⁻³, à peine plus dense que le plomb (11,35 g.cm⁻³), tandis que les trois platinoïdes « lourds » (Os, Ir et Pt) sont les trois métaux les plus denses du tableau périodique des éléments de Mendeleïev.^{3,7}

Tableau I.1 : Propriétés des métaux du groupe du platine rangés par numéros atomiques croissants.^{1,7}

Propriétés	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Numéro atomique	44	45	46	76	77	78
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	101,07	102,91	106,42	190,23	192,22	195,08
Configuration électronique	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Electronégativité	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Rayon métallique (pm)	134	134	137	135	135,5	138,5
Point de fusion (°C)	2282	1960	1552	3045	2443	1769
Point d'ébullition (°C)	4050	3760	2940	5025	4550	4170
Densité à 20°C (g.cm ⁻³)	12,37	12,39	11,99	22,59	22,56	21,45
Résistivité à 20°C (μΩ.cm)	6,71	4,33	9,93	8,12	4,71	9,85
Dureté Mohs	6,5	5,5	4,75	7	6,5	4-4,5
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁵ K ⁻¹)	0,9	0,8	1,2	0,6	0,7	0,9
Auteur	Claus	Wollaston	Wollaston	Tennant	Tennant	de Ulloa
Découverte	1846	1804	1804	1804	1804	1735

Les états d'oxydation les plus stables pour chacun des EGP sont : (+II) pour le palladium, (+II) et (+IV) pour le platine, (+III) pour le rhodium, l'iridium et le ruthénium et enfin (+IV) pour l'osmium. D'autre part, la coordination, la stéréochimie et la nature des éléments qui se lient au métal peuvent varier. Ainsi, pour chaque élément c'est une multitude de composés qui peut être créée.⁷

De manière générale, les platinoïdes résistent à l'oxydation dans l'air à toute température. Ils résistent également à la corrosion chimique ainsi qu'à l'attaque par les acides nitrique (HNO₃) et sulfurique (H₂SO₄) même à chaud, d'où l'appellation « métaux nobles ». Ils résistent aussi à la corrosion par les halogènes, le soufre et les alcalis caustiques. Malgré ces propriétés, ces métaux possèdent tout de même une réactivité chimique.³ En effet, le palladium chauffé à blanc est oxydé par O₂, F₂ et Cl₂ et il se dissout lentement dans les acides oxydants. Le platine est plus résistant et n'est attaqué que par l'eau régale, mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et

d'acide nitrique concentrés dans des proportions variables (équation I.1).⁸ Ce mélange n'est pas plus oxydant que HNO₃ concentré, mais l'attaque par l'eau régale est favorisée par la formation de complexes chlorures, particulièrement stables avec les platinoïdes ou l'or (Tableau I.2).⁸ Le rhodium et l'iridium réagissent lentement avec les halogènes et l'oxygène lorsqu'ils sont chauffés à blanc et résistent aux attaques à l'eau régale. Il est toutefois possible de les dissoudre de multiples façons. Une approche possible est de les faire réagir à chaud (150 °C) dans des tubes scellés avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de sodium concentré. Le ruthénium et l'osmium sont également extrêmement résistants et ne sont pas attaqués par l'eau égale mais en conditions oxydantes à chaud, il est possible de les oxyder et de les rendre plus réactifs.⁷

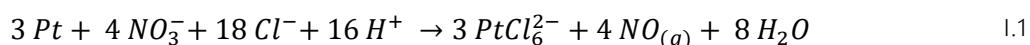


Tableau I.2 : Potentiel standard de certains éléments et espèces de la famille des métaux nobles.⁸

Oxydant	Réducteur	E°(V)
F ₂	F ⁻	2,87
Au ⁺	Au	1,68
Cl ₂	Cl ⁻	1,36
O ₂	H ₂ O	1,23
Pt ²⁺	Pt	1,2
Pd ²⁺	Pd	0,99
AuCl ₄ ⁻	Au	0,99
NO ₃ ⁻	NO	0,96
PtCl ₄ ²⁻	Pt	0,73
PdCl ₄ ²⁻	Pd	0,62

En résumé, les platinoïdes possèdent des propriétés physiques remarquables : températures de fusion, duretés et densités élevées et des propriétés chimiques hors du commun : résistances à la corrosion et aux acides. Ces caractéristiques en font des métaux de choix pour de nombreux usages et bien souvent ils ne sont pas remplaçables.

I.1.2 ESPÈCES CHIMIQUES EXISTANTES DES PLATINOÏDES

Les platinoïdes peuvent s'associer à divers éléments pour former un nombre important d'espèces chimiques : de nombreux halogénures (fluorures, chlorures, bromures et iodures), des sulfures, des oxydes ou des complexes avec des ligands organiques particuliers. L'obtention de ces différentes espèces est plus ou moins aisée et dépend du degré d'oxydation du métal et des conditions expérimentales avec lesquelles elles ont été obtenues.^{1,6-8} Bien connaître les espèces existantes des platinoïdes permet d'anticiper le choix des ligands qui pourront extraire ces métaux en solution.

Les différents composés des platinoïdes sont classés par familles d'éléments dans les paragraphes suivants : tout d'abord le palladium et le platine, puis le rhodium et l'iridium, enfin le ruthénium et l'osmium. De plus, les composés sont classés selon leurs différentes natures (oxydes, chalcogénures, halogénures etc.). Les informations présentées sont basées sur le travail de Greenwood et Earnshaw 1997.⁷

I.1.2.1 LES COMPOSÉS DE PALLADIUM ET DE PLATINE

I.1.2.1.1 LES OXYDES

Le monoxyde de palladium (PdO) et le dioxyde de platine (PtO₂) sont les deux oxydes bien caractérisés pour le palladium et le platine. Le monoxyde de palladium, utilisé en catalyse³, peut être produit en chauffant le métal à 800 °C à l'air. PtO₂ est lui aussi utilisé en catalyse et est obtenu à partir de [Pt(OH)₆]²⁻, lui-même obtenu à partir de PtCl₄. Le dioxyde de platine se décompose au-delà de 650 °C.

I.1.2.1.2 LES SULFURES

PdS et PtS₂ s'obtiennent en faisant passer H₂S à travers une solution de Pd(II) et de Pt(IV). Il est également possible d'obtenir PdS₂ et PtS avec des étapes supplémentaires incluant des réactions à chaud.

I.1.2.1.3 LES HALOGÉNURES

Les halogénures connus pour tous les EGP sont listés dans le Tableau I.3. La forme commune α de PdCl₂ est un matériau hygroscopique de couleur rouge dans lequel chaque palladium à une géométrie plane à base carrée. Ce composé est souvent utilisé comme point de départ pour obtenir des solutions de palladium(II). Les dichlorures de platine sont moins connus. Cependant, α -PtCl₂ est insoluble dans l'eau mais se dissout dans l'acide chlorhydrique et forme des ions [PtCl₄]²⁻.

Tableau I.3 : Halogénures de platinoïdes en fonction de l'état d'oxydation et de l'halogène considéré.

Degré d'oxydation	Fluorures	Chlorures	Bromures	Iodures
+VII	OsF ₇			
+VI	PtF ₆ RhF ₆ IrF ₆ RuF ₆ OsF ₆			
+V	PtF ₅ RhF ₅ IrF ₅ RuF ₅ OsF ₅	OsCl ₅		
+IV	PdF ₄ PtF ₄ RhF ₄ IrF ₄ RuF ₄ OsF ₄	PtCl ₄ IrCl ₄ OsCl ₄	PtBr ₄ IrBr ₄ OsBr ₄	PtI ₄ IrI ₄
+III	Pd[PdF ₆] RhF ₃ IrF ₃ RuF ₃	RuCl ₃ OsCl ₃	PtBr ₃ RhBr ₃ IrBr ₃ RuBr ₃	PtI ₃ RhI ₃ IrI ₃ RuI ₃ OsI ₃
+II	PdF ₂	PdCl ₂ PtCl ₂ RuCl ₂	PdBr ₂ PtBr ₂ RuBr ₂	PdI ₂ PtI ₂ RuI ₂ OsI ₂
+I				OsI

I.1.2.1.4 COMPLEXES PARTICULIERS EN MILIEU AQUEUX

Les complexes de palladium(IV) sont moins nombreux et moins stables que ceux du platine(IV). Les plus connus sont les complexes hexahalogénés et en particulier [PdCl₆]²⁻ qui se forme lorsque le métal est dissout dans l'eau régale. Au contraire, les complexes de platine(IV) sont stables thermodynamiquement. À noter que les solutions aqueuses brun-jaune de [PdCl₄]²⁻ et rouge de [PtCl₄]²⁻ sont couramment utilisées pour la préparation d'autres complexes de palladium(II) et de platine(II). Il existe de nombreux complexes contenant des halogènes et des ligands N-donneur allant de la structure [PtX₆]²⁻, en passant par [PtX₄L₂], jusqu'à [PtL₆]⁴⁺ (X = F, Cl, Br, I, CN, SCN, SeCN ; L = NH₃, amines). Les ligands O-donneurs comme HO⁻ complexent le platine(IV).

Le palladium(II) et le platine(II) forment peu de complexes avec des ligands O-donneurs. Toutefois, en solution aqueuse, les espèces $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ et $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ont été mises en évidence. Les complexes de Pd(II) et Pt(II) formés avec l'ammoniaque et les amines de structure $[\text{ML}_4]^{2+}$ et $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ sont très abondants. Il est aussi possible de former des complexes stables à partir de ligands S-donneurs comme les ions sulfites (SO_3^{2-}) ou thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Enfin, la formation de complexes contenant S, Se, P et As est également possible, ces groupements tendent à réduire Pt(IV) en Pt(II).

I.1.2.2 LES COMPOSÉS DE RHODIUM ET D'IRIDIUM

I.1.2.2.1 LES OXYDES

Le rhodium forme deux oxydes connus : Rh_2O_3 (utilisé en catalyse) et RhO_2 . Le premier composé peut être obtenu en chauffant le rhodium à 600 °C à l'air et le deuxième en chauffant Rh_2O_3 sous pression. L'oxyde d'iridium (IrO_2) peut s'obtenir lui aussi en chauffant le métal.

I.1.2.2.2 LES SULFURES

Rh_2S_3 et Ir_2S_3 s'obtiennent en faisant passer H_2S à travers une solution de Rh(III) et de Ir(III). Il est aussi possible d'obtenir RhS_2 , Rh_2S_5 , IrS_2 et IrS_3 avec des opérations supplémentaires sur des solutions aqueuses contenant les métaux au degré d'oxydation (+III) ou sur des sels métalliques à chaud.

I.1.2.2.3 LES HALOGÉNURES

Les halogénures connus pour tous les métaux du groupe du platine sont listés dans le Tableau I.3 cité précédemment. Les hexafluorures octaédriques sont généralement volatils, très réactifs, corrosifs et thermiquement instables. RhF_6 est le moins stable des hexafluorures de platinoïdes ; il est difficile à manipuler car il réagit avec le verre même s'il a été séché avec attention.⁷

I.1.2.2.4 COMPLEXES PARTICULIERS EN MILIEU AQUEUX

Le degré d'oxydation (+III) étant le plus stable, ces espèces seront majoritaires pour ces deux métaux.

Les complexes de rhodium(III) proviennent directement ou indirectement du composé $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et ceux d'iridium(III) de $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$. Tous les composés de Rh(III) et de Ir(III) possèdent une géométrie octaédrique. Ces composés ont aussi, comme le platine et le palladium, une affinité particulière pour l'ammoniaque et les amines. Il existe également une affinité pour les ligands P-, As- et S-donneurs, celle-ci étant plus importante pour Rh(III) que pour Ir(III). Enfin, les seuls complexes qui se forment en solution aqueuse sont $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Le rhodium(IV) et l'iridium(IV) forment principalement des sels d'halogénures de type $[\text{RhX}_6]^{2-}$ et $[\text{IrX}_6]^{2-}$.

Les composés avec des degrés d'oxydation plus bas (II, I, 0) sont moins nombreux mais on peut notamment citer le catalyseur de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ pour l'hydrogénation des alcènes qui a eu une importance majeure dans l'industrie pharmaceutique. C'est notamment grâce à la

capacité du rhodium de changer son nombre de coordination et de posséder deux degrés d'oxydation très stables (+I et +III) que ce catalyseur a été utilisé.

I.1.2.3 LES COMPOSÉS DE RUTHÉNIUM ET D'OSMIUM

I.1.2.3.1 LES OXYDES

Le ruthénium et l'osmium forment plusieurs composés avec l'oxygène. Tout d'abord il y a RuO_2 et OsO_2 qui se forment par des opérations à chaud. Mais les composés les plus intéressants pour ces deux métaux sont les tétraoxydes volatils RuO_4 (point de fusion : 25 °C ; point d'ébullition : 130 °C) et OsO_4 (point de fusion : 40 °C ; point d'ébullition : 130 °C). Le tétraoxyde d'osmium est très largement utilisé en catalyse et est un puissant agent oxydant mais son utilisation a été réduite à cause de sa toxicité.⁷

I.1.2.3.2 LES SULFURES

Le ruthénium et l'osmium forment uniquement des composés disulfures.

I.1.2.3.3 LES HALOGÉNURES

Les halogénures connus pour tous les métaux du groupe du platine sont listés dans le Tableau I.3 cité précédemment. L'halogénure le plus volumineux est l'heptafluorure OsF_7 mais il est thermiquement instable.⁷ De plus, pour le ruthénium, RuCl_3 est plutôt bien décrit et existe sous deux formes (α et β).⁷ Précisons que l'évaporation d'une solution de RuO_4 dans l'acide chlorhydrique conduit à la formation de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (la solution aqueuse contient à la fois $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et des composés à base de chlorures).

I.1.2.3.4 COMPLEXES PARTICULIERS EN MILIEU AQUEUX

Les complexes d'osmium(IV) sont les plus stables. On peut citer les composés de type $[\text{OsX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) qui sont très bien connus. Les complexes de type $[\text{RuX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) ont bien été identifiés malgré une stabilité faible.⁷

Le ruthénium(III) forme de nombreux complexes d'halogénures, parmi lesquels, les espèces comportant $\text{Ru(III)} / \text{Cl}^- / \text{H}_2\text{O}$ ont sans doute été les mieux décrites. En effet, les ions $[\text{RuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(n-3)-}$ ont tous été identifiés en solution (pour $0 \leq n \leq 6$). On peut aussi signaler la tendance de Ru(III) à se lier avec des ligands N-donneurs. L'osmium(III) forme une diversité moins importante de complexes à ce degré d'oxydation même si des composés halogénés ont bien été décrits.

Les complexes de ruthénium(VIII) sont moins nombreux que ceux de l'osmium(VIII).

Il existe également des complexes de ruthénium(VII) et d'osmium(VII). À titre d'exemple on peut mentionner le sel $(\text{R}_4\text{N})[\text{RuO}_4]$, ($\text{R} = n\text{-propyl}, n\text{-butyl}$) utilisé comme agent oxydant.

Au degré d'oxydation (VI), les composés présents sont principalement des composés d'osmium. Ces composés présentent une affinité particulière avec l'ammoniaque et les amines.

Le ruthénium(V) et l'osmium(V) forment des composés peu stables⁷ en solution mais les composés de type $[MF_6]^-$ ou $[OsCl_6]^-$ sont bien caractérisés.

Le ruthénium(II) forme également une grande variété de composés. On peut notamment citer $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ qui peut être préparé en solution aqueuse par réduction de $[RuCl_5(H_2O)_5]^{2-}$. Par contre, Os(II) ne forme pas de complexe dans l'eau.

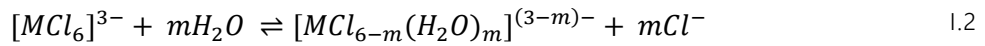
I.1.3 SPÉCIATION DES PLATINOÏDES ET DE L'OR EN MILIEU CHLORURES

Les complexes chlorés de platinoïdes sont les plus étudiés car les solutions d'acide chlorhydrique sont à ce jour les seuls milieux économiquement viables pour la lixiviation, la concentration et la récupération des platinoïdes.^{9,10} Ainsi, l'étude sera dirigée exclusivement vers ces milieux. Les principales espèces de platinoïdes rencontrées en milieux chlorures sont listées dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 : Espèces de platinoïdes en solution en milieux chlorures.¹¹

Palladium		Platine	
Pd(II)	$PdCl_4^{2-}$	Pt(II)	$PtCl_4^{2-}$
Pd(IV)	$PdCl_6^{2-}$	Pt(IV)	$PtCl_6^{2-}$
Rhodium		Iridium	
Rh(III)	$RhCl_6^{3-}$ $RhCl_5(H_2O)^{2-}$ $RhCl_4(H_2O)_2^-$	Ir(III)	$IrCl_6^{3-}$ $IrCl_5(H_2O)^{2-}$ $IrCl_4(H_2O)_2^-$
Rh(IV)	$RhCl_6^{2-}$	Ir(IV)	$IrCl_6^{2-}$
Ruthénium		Osmium	
Ru(III)	$RuCl_6^{3-}$ $RuCl_5(H_2O)^{2-}$ $RuCl_4(H_2O)_2^-$ $RuCl_3(H_2O)_3$	Os(IV)	$OsCl_6^{2-}$
Ru(IV)	$RuCl_6^{2-}$ $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ $Ru_2OCl_8(H_2O)_2^{2-}$		

Les platinoïdes forment des complexes chlorés anioniques dans leur degré d'oxydation (+IV) en milieux concentrés en chlorures. Dans leur degré d'oxydation (+III), ils forment une grande variété d'aqua-chloro-complexes en équilibre avec les complexes chlorés selon l'équation I.2⁹ :



Les paragraphes suivants décrivent la spéciation du palladium, du platine, du rhodium et de l'iridium en milieux chlorures. La spéciation de l'osmium et du ruthénium ne sera pas évoquée pour la suite du rapport. D'une part, ces deux métaux sont inexistantes dans les déchets des équipements électriques et électroniques, d'autre part les données de spéciation dans la littérature sont peu étoffées.

I.1.3.1 SPÉCIATION DU PALLADIUM

Deux espèces chimiques sont représentatives du palladium en solution : les complexes de degré d'oxydation (+II) ($PdCl_4^{2-}$) et de degré d'oxydation (+IV) ($PdCl_6^{2-}$). Il existe un équilibre entre ces deux espèces (équation 1.3)⁸ :



Le potentiel de la réaction est si haut ($E^\circ = 1,29 \text{ V}$) que $PdCl_4^{2-}$ est majoritaire et est considéré comme la seule espèce présente significativement en solution.^{12,13} Ce complexe adopte une géométrie plan-carré.⁶ Le diagramme de spéciation de Pd(II) est donné à la Figure I.1. On constate que le complexe $PdCl_4^{2-}$ prédomine en solutions acides lorsque la concentration en chlorures est supérieure à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. En dessous de cette concentration et au-dessus de $[Cl^-] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, une multitude d'aqua-chloro-complexes est susceptible d'exister.¹⁴

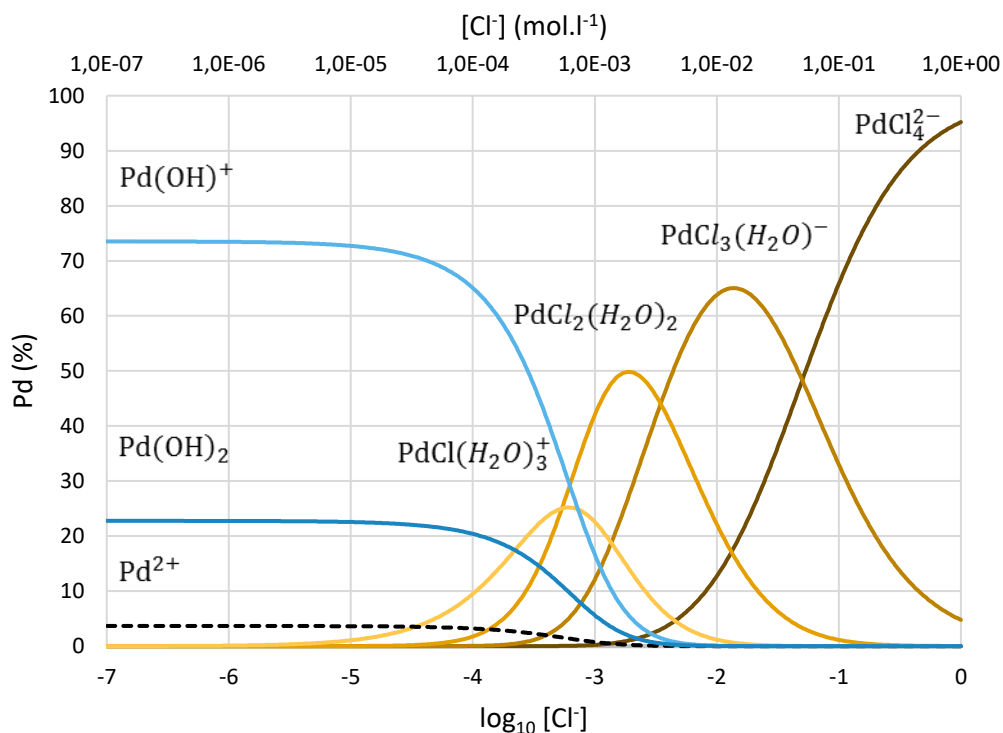


Figure I.1 : Diagramme de spéciation du Palladium(II) (pH=1) en fonction du log de la concentration en chlorure. Diagramme réalisé avec le logiciel libre PyES.¹⁵ Les constantes d'équilibre sont données en annexe Tableau VI.1.¹⁶⁻¹⁸

I.1.3.2 SPÉCIATION DU PLATINE

La spéciation du platine est similaire à celle du palladium, les complexes de degré d'oxydation (+II) ($PtCl_4^{2-}$) (géométrie plan-carré) et de degré d'oxydation (+IV) ($PtCl_6^{2-}$) (géométrie octaédrique) étant également les deux espèces les plus communes de ce métal en solution.⁶ Le même équilibre que pour le palladium existe entre ces deux espèces (équation I.4) mais le potentiel est inférieur ($E^\circ = 0,74 \text{ V}$). En milieu chlorures, le platine au degré d'oxydation (0) existe également (équation I.5) ($E^\circ = 0,73 \text{ V}$).⁸



Ainsi, d'après le potentiel des deux réactions, le degré d'oxydation (+II) du platine est au moins partiellement dismuté et le complexe $PtCl_6^{2-}$ joue un rôle non négligeable en solution. Le diagramme de spéciation du platine(II) est donné à la Figure I.2. Ces courbes montrent que pour une concentration en chlorure supérieure à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (certaines études donnent $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$)¹⁴, le complexe $PtCl_4^{2-}$ prédomine en solution comme pour le palladium. Les complexes chlorés apparaissent autour de $[Cl^-] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Concernant la spéciation de Pt(IV), il existe dans la littérature très peu de données sur les constantes de formation de ses chloro-complexes. Néanmoins, l'hypothèse que $PtCl_6^{2-}$ nécessite une concentration en chlorures plus grande que $PtCl_4^{2-}$ pour être majoritaire en solution pourrait être formulée. Cette concentration ne serait

pas nécessairement beaucoup plus grande en considérant le nombre de chlorures impliqués dans chacun des deux complexes. L'hypothèse qu'une concentration en Cl^- autour de 1 mol.L^{-1} donnerait PtCl_6^{2-} majoritaire en solution a déjà été formulée dans la littérature.^{12,19} Certains estiment qu'une concentration supérieure à 3 mol.L^{-1} serait nécessaire pour que ce complexe prédomine en solution.²⁰

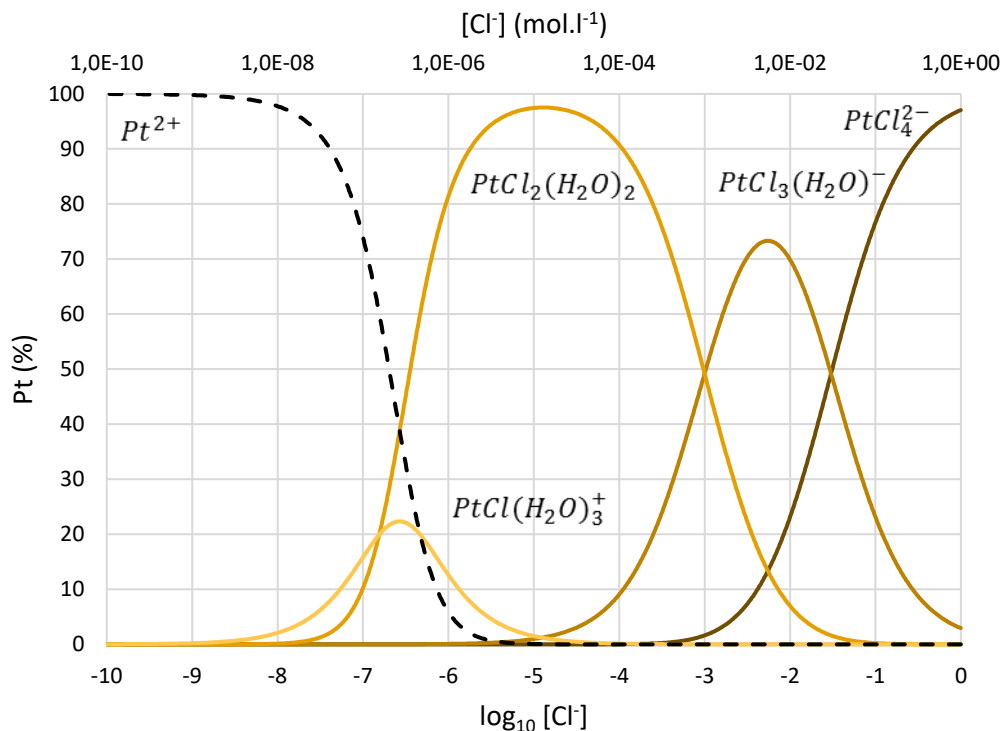


Figure I.2 : Diagramme de spéciation du Platine(II) (pH=1) en fonction du log de la concentration en chlorure. Diagramme réalisé avec le logiciel libre PyES.¹⁵ Les constantes d'équilibre sont données en annexe Tableau VI.2.²¹

I.1.3.3 SPÉCIATION DU RHODIUM

Entre les espèces de degré d'oxydation (+III) et (+IV) on observe l'équilibre suivant (équation I.6) avec un potentiel élevé ($E^\circ = 1,2 \text{ V}$)¹² :



Au vu de la valeur de ce potentiel, cela signifie que Rh(IV) est largement minoritaire et que Rh(III) (géométrie octaédrique) est la seule espèce présente en solution.⁶ Les différents auteurs donnent différentes valeurs pour les constantes de formation des complexes du rhodium ce qui peut conduire à de grandes variations concernant les espèces en solution. En considérant la distribution des espèces de Rh(III) présentées à la Figure I.3, les complexes chlorés du rhodium apparaissent pour des concentrations supérieures à $[\text{Cl}^-] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, au-delà de 1 mol.L^{-1} environ, $\text{Rh}(\text{Cl})_6^{3-}$ et $\text{Rh}(\text{Cl})_5^{2-}$ prédominent en solution. Selon les sources on trouve le complexe $\text{Rh}(\text{Cl})_6^{3-}$ majoritaire à partir de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour la valeur la plus faible^{14,22} et 6 mol.L^{-1} pour la valeur la plus élevée.²⁰

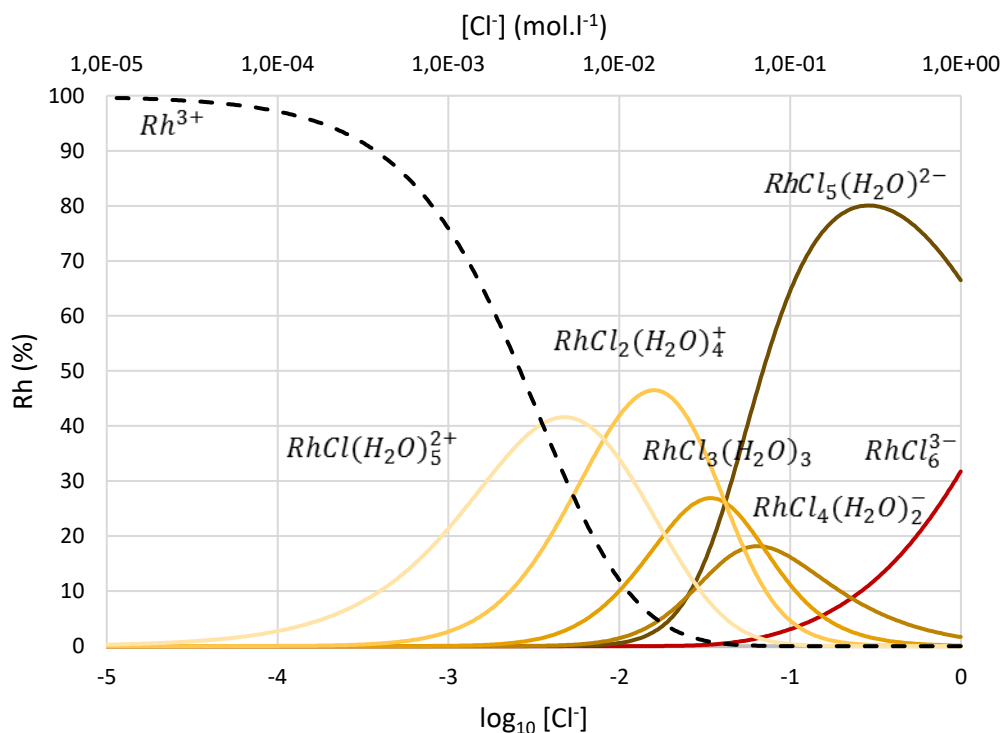
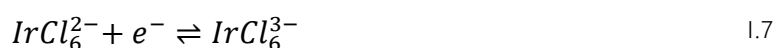


Figure I.3 : Diagramme de spéciation du Rhodium(III) (pH=1) en fonction du log de la concentration en chlorure. Diagramme réalisé avec le logiciel libre PyES.¹⁵ Les constantes d'équilibre sont données en annexe Tableau VI.3.^{18,23}

I.1.3.4 SPÉCIATION DE L'IRIDIUM

Comme pour le rhodium, il existe pour l'iridium un équilibre entre les espèces de degré d'oxydation (+III) et (+IV) ($E^\circ = 1,02 \text{ V}$) selon l'équation I.7⁸ :



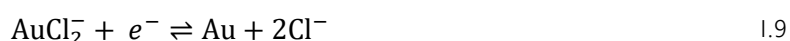
Il apparaît alors une possible co-existence en solution de ces deux états d'oxydation, et par conséquent une présence de toutes les combinaisons d'aqua-chloro-complexes associées. Cependant, les constantes de formation successives des complexes chlorés d'iridium ne sont pas disponibles dans la littérature. Le Tableau I.5 indique les espèces majoritaires d'iridium(III) présentes en solution en fonction de la concentration en acide chlorhydrique. Comme observé pour les autres EGP, plus la concentration en chlorures est importante, plus les complexes formés sont riches en chlorures.¹²

Tableau I.5 : Espèces majoritaires présentes en solution pour l'iridium(III) en fonction de la concentration en HCl.¹²

[HCl] (mol.L ⁻¹)	Espèce majoritaire
0,1	$IrCl_3(H_2O)_3$
1,4	$IrCl_3(H_2O)_3$
4	$IrCl_4(H_2O)_2^-$
6	$IrCl_4(H_2O)_2^-$
8	$IrCl_5(H_2O)^{2-}$

I.1.3.5 SPÉCIATION DE L'OR

Il y a de fortes probabilités de trouver de l'or en solution aux côtés des autres platinoïdes au sein d'effluents industriels. C'est pourquoi la spéciation de l'or en milieu chlorhydrique est mentionnée ici. Au même titre que les platinoïdes, l'or est un métal noble, c'est-à-dire difficilement oxydable. Il ne sera attaqué que par des systèmes dont le potentiel est élevé et par formation de complexes, dans l'eau régale par exemple. Deux espèces chimiques de l'or sont présentes dans des solutions d'acide chlorhydrique : les complexes de degré d'oxydation (+I) ($AuCl_2^-$) et de degré d'oxydation (+III) ($AuCl_4^-$). Il existe un équilibre d'oxydo-réduction entre ces deux espèces (Équation I.8) ($E^\circ = 0,93 \text{ V}$). L'or au degré d'oxydation (0) est également susceptible d'exister (Équation I.9) ($E^\circ = 1,11 \text{ V}$).⁸



Il apparaît donc qu'en milieu chlorhydrique $AuCl_2^-$ est dismuté partiellement. Cependant, le potentiel de la réaction étant élevé, $AuCl_4^-$ est l'espèce chlorée la plus concentrée en solution.¹² Le diagramme de spéciation de Au(III) est donné à la Figure I.6. On constate que le complexe $AuCl_4^-$ prédomine en solutions acides lorsque la concentration en chlorures est supérieure à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. En dessous de cette concentration et au-dessus de $[Cl^-] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$, une multitude d'aqua-chloro-complexes sont susceptibles d'exister. Ces valeurs sont à relativiser. Certains travaux estiment que $AuCl_4^-$ prédomine en solutions à partir de $[Cl^-] = 10^1 \text{ mol.L}^{-1}$ et que par conséquent les aqua-chloro-complexes sont présents à des concentrations en acide plus élevées.¹²

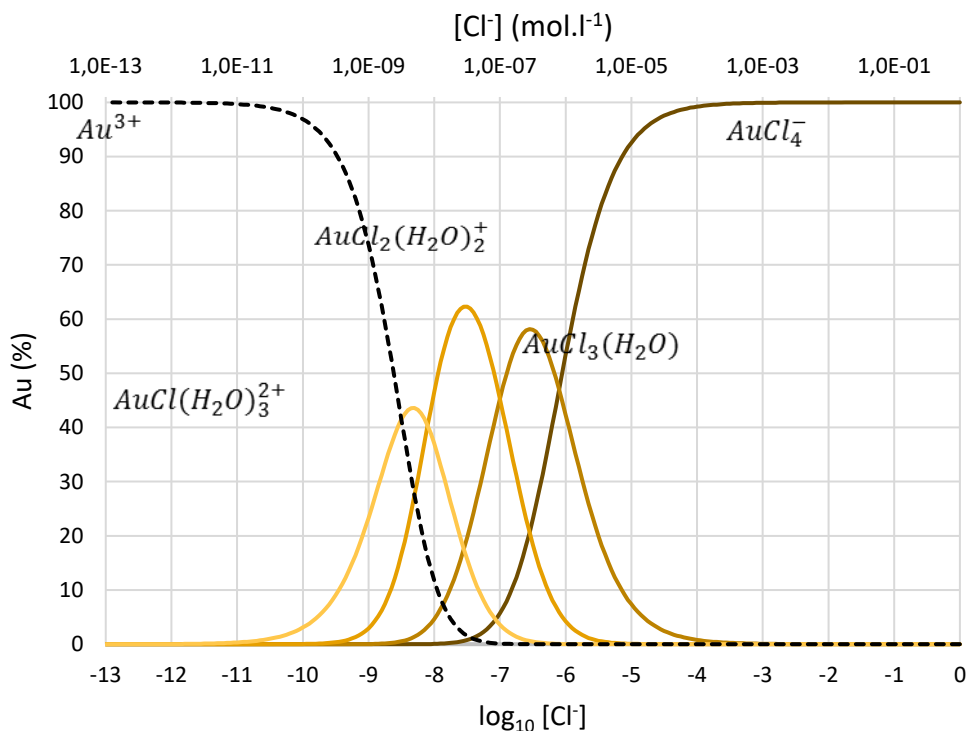


Figure I.4 : Diagramme de spéciation de Au(III) (pH=1) en fonction du log de la concentration en chlorure et de la concentration en chlorure en milieu acide. Diagramme réalisé avec le logiciel libre PyES.¹⁵ Les constantes d'équilibre sont données en annexe Tableau VI.4.

I.1.3.6 FACTEURS INFLUENÇANT LA SPÉCIATION

D'autres paramètres sont susceptibles de modifier les espèces chimiques présentes en solution. Par exemple, le phénomène de « vieillissement » des solutions contenant des platinoïdes peut favoriser l'apparition de nouveaux aqua-chloro-complexes ou aqua-hydroxo-complexes principalement dans des milieux peu acides. Ces espèces sont généralement moins réactives que les chloro-complexes.²⁴ En effet, le fait que les chloro-complexes de platinoïdes forment plutôt des espèces anioniques en solutions acides vient d'être exposé (paragraphe I.1.3). Par conséquent, ces chloro-complexes peuvent former des paires d'ions avec des échangeurs d'ions comme des amines (cet aspect sera détaillé plus loin dans le manuscrit, au paragraphe I.4.2). La tendance de ces chloro-complexes à former des paires d'ions est la suivante : $[MCl_6]^{2-} > [MCl_4]^{2-} > [MCl_6]^{3-} >$ aqua-hydroxo-complexes.⁹ Les espèces avec une densité de charge faible s'associent plus facilement que les espèces avec une densité de charge importante. Possiblement, les espèces plus densément chargées sont entourées de plus de molécules d'eau qui constitueraient un écran à la charge négative du complexe métallique qui limiterait l'interaction avec l'échangeur d'anion.

La température des solutions peut également influencer sur la nature des complexes présents en solution. Par exemple, pour une solution contenant du rhodium(III), augmenter uniquement la température du milieu de 20 °C à 50 °C favorise la formation du complexe $Rh(Cl)_6^{3-}$.²⁵

I.1.4 USAGES DES PLATINOÏDES

Les usages des six métaux du groupe du platine sont variés (catalyse, bijouterie, électronique, investissement en métaux précieux etc.) et les volumes consommés sont très inégaux pour chacun des éléments (Figure I.5). En effet, selon des chiffres de 2023, les EGP peuvent être classés en trois groupes d'importance économique. Le platine et le palladium dominent le marché des platinoïdes avec respectivement en 2023 une consommation mondiale brute de 211 tonnes et 278 tonnes. Le rhodium et le ruthénium conservent un intérêt industriel significatif avec pour chacun d'eux une consommation de l'ordre de 30 tonnes. L'iridium a une importance moindre avec une consommation de 7 tonnes.²⁶ Il est difficile d'obtenir des données précises sur l'osmium mais sa consommation annuelle est certainement inférieure à une tonne.³

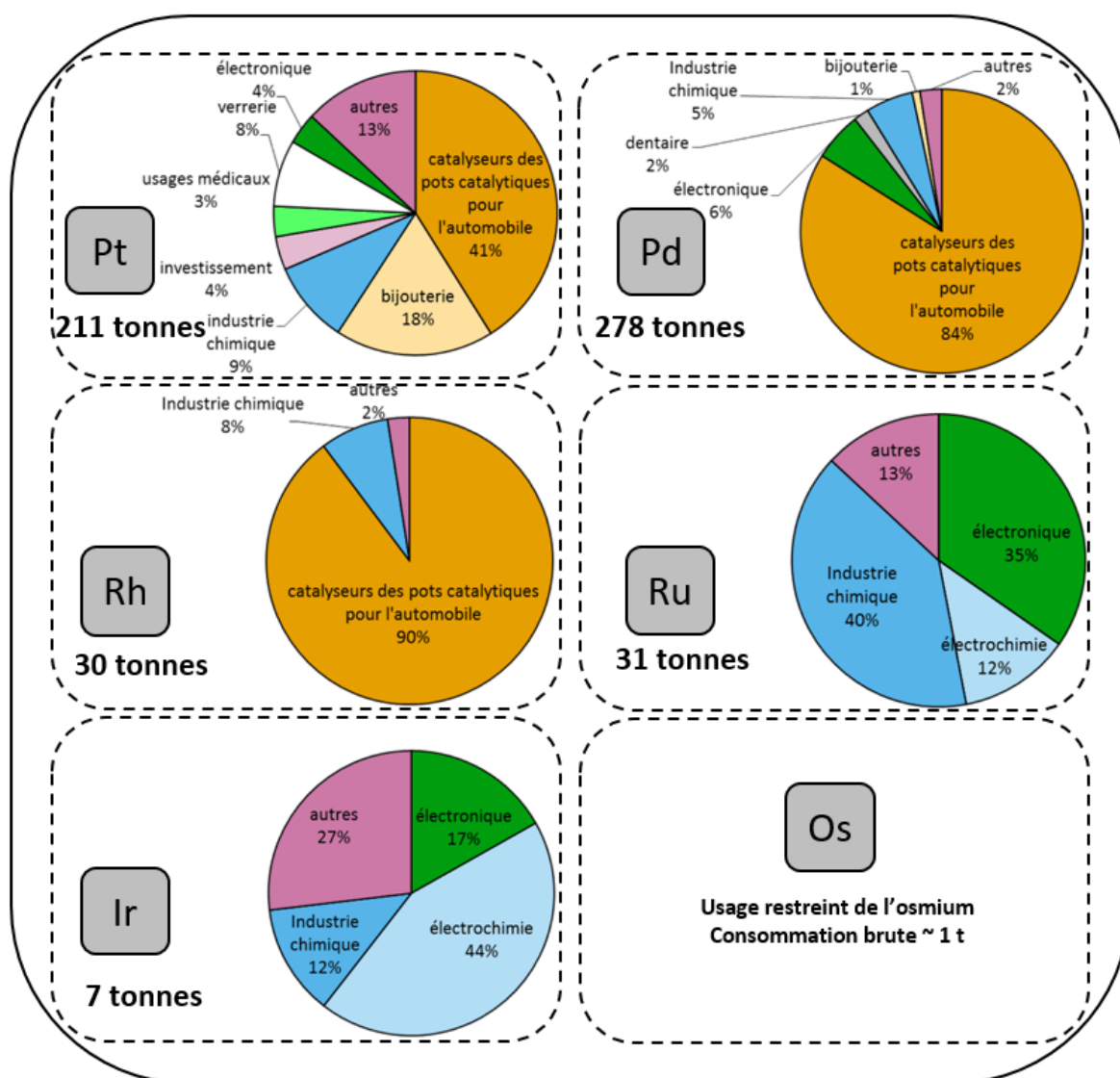


Figure I.5 : Répartition des usages des platinoïdes et consommation brute dans le monde en 2023.²⁶

Pour la plupart des applications, les EGP sont substituables entre eux. La principale utilisation de ces métaux est la réalisation de catalyseurs pour l'industrie automobile qui consomme 41 % du platine, 84 % du palladium et 90 % du rhodium. Les pots catalytiques convertissent les

composés polluants des gaz d'échappement (CO, NO_x, C_xH_x) en composés non nocifs (CO₂, N₂ et H₂O). Cette application est d'une importance vitale afin de limiter les impacts néfastes des polluants sur les populations urbaines. Ainsi, ces métaux ont des propriétés catalytiques incomparables, et à l'heure actuelle, il n'existe pas d'équivalent métallique capable de les remplacer.²⁷ Ils sont également très utilisés dans l'industrie chimique comme catalyseurs pour la production d'acide nitrique et la synthèse d'engrais azotés dans l'agriculture (Pt, Rh, Os).^{3,27} Ces éléments se retrouvent aussi dans l'industrie pétrochimique pour le craquage du pétrole (Pd, Pt).^{3,27} Ils sont également très répandus en synthèse organique pour la formation de liaisons C-C par couplage de Heck²⁸, de Sonogashira²⁹ et de Suzuki³⁰ (réactions palladocatalysées) ou pour la métathèse des alcènes (Ru).³¹ Ces métaux sont largement utilisés dans le domaine de l'électronique ; le platine sert notamment dans la production de surfaces de disques durs ainsi que pour les câbles de fibres optiques²⁷ ; le palladium intervient dans la conception des condensateurs céramiques multicouches omniprésents dans les appareils électroniques (électrodes internes).³ Les propriétés physico-chimiques de ce groupe de métaux (résistance à la corrosion, dureté et température de fusion élevée) en font des matières de choix pour des utilisations en conditions extrêmes : creuset en platine opérant à 1600 °C, alliages contenant du palladium pour améliorer la résistance à la corrosion ou encore l'utilisation du platine rhodié pour des thermocouples à hautes températures. Des superalliages au ruthénium sont également utilisés dans l'industrie aéronautique civile et militaire. Enfin, leur caractère très inaltérable a permis une large utilisation de ces éléments pour la bijouterie et peuvent constituer des placements financiers métaux précieux (aux côtés de l'or et de l'argent).

I.2 RESSOURCES PRIMAIRES EN PLATINOÏDES

De manière générale les métaux restent des éléments rares et inégalement répartis dans la croûte terrestre. En effet, seulement 6 pays dans le monde concentrent 52 % des surfaces minières existantes (par ordre d'importance : la Fédération de Russie, la Chine, l'Australie, les USA, l'Indonésie et le Brésil).³² Mais cela est encore plus marqué pour les platinoïdes qui font partie des métaux les plus rares sur terre.³³ Leur existence peut vraiment être qualifiée de « traces » si on compare l'abondance terrestre respective de ces métaux avec celle d'un métal commun comme le fer (quatrième élément le plus abondant et deuxième métal le plus abondant). En effet, comme le montre le Tableau I.6, le fer est entre 1 million à 1 milliard de fois plus concentré sur terre que les différents platinoïdes.

Tableau I.6 : Abondance moyenne terrestre des différents platinoïdes et du fer (pour comparaison).⁷

Éléments	Abondance terrestre (ppm)
Fe	62000
Pd	0,015
Pt	0,01
Os	0,005
Ir	0,001
Rh	0,0001
Ru	0,0001

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques similaires, les platinoïdes sont souvent associés dans les minerais qui les contiennent.⁷ À l'état naturel, il est possible de rencontrer quelques minéraux spécifiques contenant des platinoïdes : l'Atkokite ((Pd, Pt)₃Sn), la Braggite ((Pt, Pd, Ni)S) ou encore la Laurite ((Ru, Ir, Os)S₂). Ces minerais se retrouvent souvent associés dans d'autres minerais, la plupart du temps dans des sulfures de cuivre ou de nickel², par exemple à l'intérieur de chalcopryrite de formule CuFeS₂.³⁴ Au total ce sont plus de 150 minerais différents qui contiennent des EGP. Les platinoïdes existent également à l'état natif, essentiellement du platine pouvant être associé avec d'autres platinoïdes.^{2,35,36} Les valeurs données dans le Tableau I.6 sont des moyennes terrestres. Dans les faits, les concentrations en platinoïdes au sein des minerais exploités sur les sites miniers peuvent atteindre quelques grammes par tonne, voire jusqu'à quelques dizaines de grammes par tonne.³

Seulement deux pays se partagent l'essentiel des réserves de platinoïdes dans le monde : la Fédération de Russie avec le site minier de Norilsk-Talnakh, et l'Afrique du Sud avec le site minier du Bushveld.⁵ Comme on peut le voir sur la Figure I.5, ces deux pays concentrent 85% des réserves mondiales. La tendance générale révèle que les gisements sud-africains sont plus riches en platine qu'en palladium et à l'inverse les gisements russes plus riches en palladium. Le Zimbabwe, pays frontalier de l'Afrique du Sud, possède une part significative de la ressource (7%). Viennent ensuite les USA (4%) et le Canada (3%). En France, on observe quelques occurrences d'EGP, mais le potentiel minier est inexistant.³

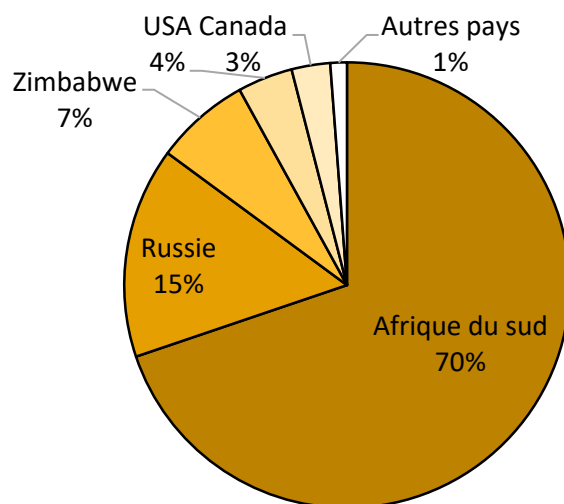


Figure I.5 : Répartition des réserves mondiales de platinoïdes par pays.³

Les prévisions suggèrent que la demande de tous les métaux utilisés en 2050 sera entre 5 et 10 fois supérieure comparé aux années 2010.³⁷ Dans ce contexte, il n'est pas certain qu'il y ait suffisamment de ressources en platinoïdes d'ici la fin du siècle.³⁸ *A priori*, à court et moyen terme (échéance de 3 ou 4 décennies) il ne devrait pas y avoir de problème d'approvisionnement au regard des ressources géologiques. Au-delà, de nouvelles ressources devront être trouvées. Cependant, il est très peu probable que l'on découvre à l'avenir de nouveaux gisements d'ampleur présents en surface.³ Par ailleurs, l'approvisionnement en EGP pourrait certainement être limité bien avant par des facteurs écologiques, sociaux ou géopolitiques.

I.2.1 TRAITEMENT INDUSTRIEL DES MINERAIS DE PLATINOÏDES

Chaque exploitation de platinoïdes peut être considérée comme un cas particulier. En effet, la composition des minerais, la concentration en EGP ou en autres métaux « compagnons » varie énormément. Cela induit nécessairement des différences au niveau du traitement des minerais, de l'exploitation jusqu'au raffinage. Cependant, il existe des procédés qui font référence notamment pour la séparation des métaux précieux qui est très complexe. En effet, les propriétés voisines de ces métaux expliquent leur association récurrente dans la nature mais rend leur séparation difficile. Avant les années 1970, un procédé classique de précipitation sélective permettait la séparation des platinoïdes. Ce procédé a été remplacé au milieu des années 1970 par un procédé d'extraction par solvant développé par les sociétés Matthey Rustenburg et Lonrho Refineries. Enfin, ce procédé a été complété par une extraction par des résines polymériques et des gels de silice. Nous utiliserons l'exemple de la mine de Rustenburg pour décrire la production des platinoïdes depuis leur extraction jusqu'à leur purification.³⁹

I.2.1.1 DÉFINITIONS PRÉLIMINAIRES

Le traitement industriel des EGP utilise deux grandes familles de « techniques » : les techniques pyrométallurgiques et les techniques hydrométallurgiques.

La pyrométallurgie (également nommée « extraction par voie sèche » ou « extraction par voie thermique ») désigne le traitement des minerais par un ensemble de procédés thermiques. Certains procédés comme les étapes de grillage permettent de séparer le métal de ses impuretés.⁴⁰

L'hydrométallurgie (ou « extraction par voie humide ») recouvre un ensemble d'opérations chimiques caractérisées par la mise en solution aqueuse du métal suivie de son raffinage. Ces techniques peuvent être appliquées sur des minerais bruts, des concentrés métalliques, des produits industriels ou des déchets de métallurgie. Les principales étapes d'une opération hydrométallurgique sont :

- La mise en solution ou lixiviation de l'élément chimique
- La purification et la concentration
- La réduction à l'état métallique

Des étapes supplémentaires de prétraitement pour faciliter la mise en solution, ou bien de clarification avant les étapes de purification peuvent également intervenir. Les procédés hydrométallurgiques sont de manière générale moins coûteux et plus performants que les procédés pyrométallurgiques. Cependant ils génèrent d'importantes quantités de déchets (effluents liquides et boues) qui doivent être prises en compte.⁴¹

I.2.1.2 EXPLOITATION DES MINERAIS

Historiquement, l'exploitation de tous les minerais a d'abord été réalisée en souterrain, puis, notamment grâce à l'évolution progressive des techniques, l'industrie minière s'est orientée vers une méthode d'exploitation à ciel ouvert, plus sûre et moins coûteuse.⁴² Cependant, la plupart des exploitations minières de platinoïdes se font toujours en souterrain comme c'était le cas lors de l'ouverture des premières mines en Afrique du Sud dans les années 1930 (Figure I.6A).^{3,43} Il existe également des exploitations récentes opérant à ciel ouvert comme celle de Mogalakwena (Figure I.6B) avec des teneurs en platinoïdes plus faibles que celles dans les exploitations en souterrain.

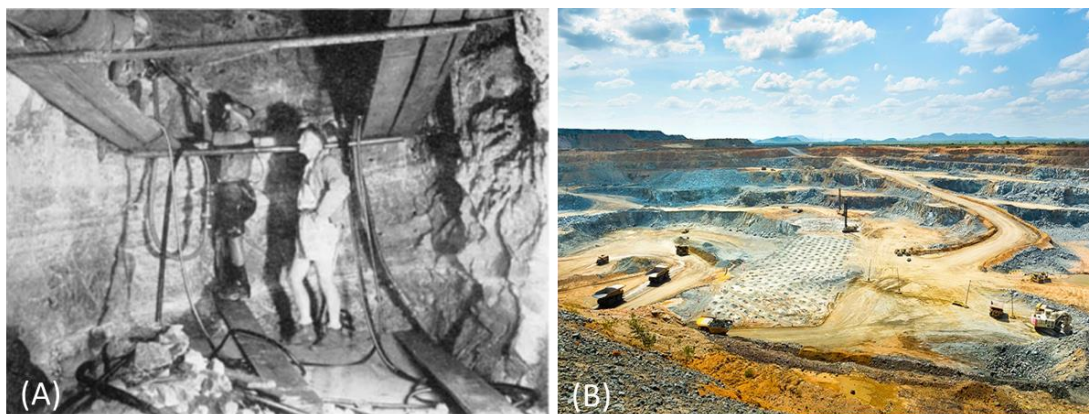


Figure I.6 : Exploitations minières en Afrique du Sud. (A) Perçage d'une série de trous avant dynamitage dans la mine de Rustenburg en 1961.⁴³ (B) Mine à ciel ouvert de Mogalakwena dans la province du Limpopo en Afrique du Sud, Anglo American, ouverture du site en 1993⁴⁴.

Sur le site de Rustenburg, le minerai (riche en platine) est d'abord extrait de la mine (perçage, forage, utilisation d'explosifs), puis réduit en morceaux (broyage). Les minéraux d'intérêt sont ensuite séparés du reste du minerai (flottation), enfin, les concentrés de flottation sont fondus afin d'obtenir une matte (mélange issu de la première fusion d'un minerai sulfuré de fer ou de cuivre) contenant du nickel, du cuivre et des platinoïdes.⁴³ Pour l'essentiel, les techniques minières ont peu évolué lors du XX^{ème} siècle. Ce sont plutôt les technologies qui se sont améliorées (foreuses, chargeuses, pelles, etc.) augmentant ainsi la rentabilité et la production des exploitations.⁴²

I.2.1.3 CONCENTRATION ET EXTRACTION CHIMIQUE

Au XIX^{ème} siècle il existait déjà des procédés pour séparer les platinoïdes comme le procédé Deville et Debray (1859), entièrement par voie sèche (utilisation d'un alliage plombifère afin de séparer les EGP des autres métaux) ou encore le procédé Sainte-Claire-Deville, une technique mixte par voie sèche et humide capable de séparer partiellement les platinoïdes entre eux. Il existait également des méthodes par voie humide comme la méthode aux azotites (Joly, Leidié et Quenessen).¹ Ces procédés ne sont plus employés depuis le XX^{ème} siècle.

Le procédé utilisé dans les années 1960 est un procédé industriel et est peu détaillé. Il est composé de deux grandes étapes : une première étape qui consiste à enrichir la matte (mélange de sulfures de fer et de cuivre provenant de la première fusion d'un minerai sulfuré) jusqu'à 65% en platinoïdes et une deuxième étape qui permet de séparer les métaux précieux entre eux. La première étape est composée d'opérations de fusion de la matte favorisant la concentration du nickel et des platinoïdes (Figure I.7A) et d'opérations d'électroraffinage donnant lieu à la séparation du nickel pur et des platinoïdes (Figure I.7B). La deuxième étape intervient après les opérations d'électroraffinage et est une succession d'opérations chimiques (Figure I.8) permettant de séparer les métaux précieux entre eux et de les purifier.⁴⁵

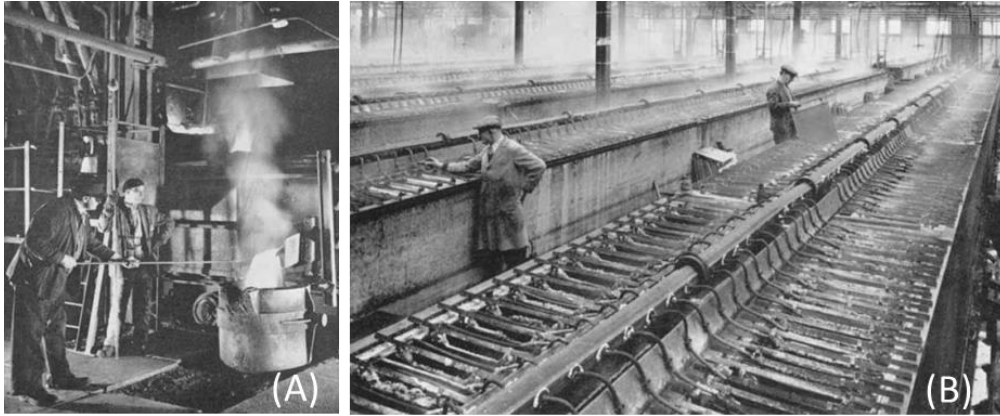


Figure 1.7 : Enrichissement de la matte en platinoïdes (1963). (A) La première étape des opérations de fusion est un traitement de haut fourneau pour séparer la matte de nickel qui contient très peu de cuivre et pratiquement tous les platinoïdes. (B) Le nickel se dépose sur les cathodes pendant que les platinoïdes s'accumulent sur les résidus d'anodes. Ils seront ensuite enlevés pour les étapes de séparation et de raffinage.⁴⁵

Les opérations chimiques de la deuxième étape conduisant à la séparation des platinoïdes mises en place à Rustenburg dans les années 1960 fonctionnent par précipitations successives. Globalement, tous les procédés utilisés jusqu'au milieu des années 1970 opéraient selon ce principe. Le procédé INCO (International Nickel Co.) dont le schéma est présenté à la Figure 1.8 en est un exemple représentatif.

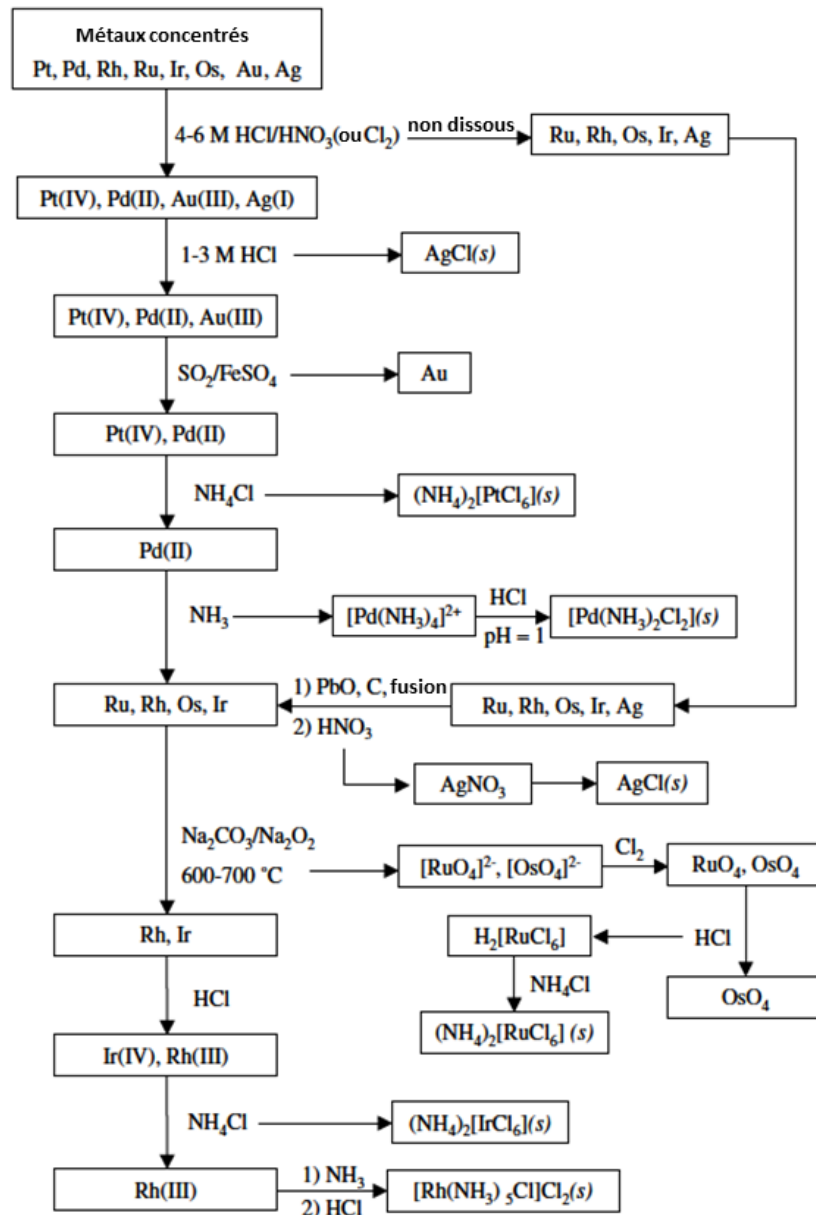


Figure I.8 : Représentation schématique de la méthode de raffinage classique pour la séparation des platinoïdes.⁹

Les résidus d'anodes sont récupérés et subissent un grillage suivi d'une lixiviation afin d'éliminer le cuivre, le nickel et les produits soufrés restants et permettant l'obtention d'un concentré de platinoïdes et d'or à 65%. La première étape de séparation consiste en une attaque à l'eau régale sur ce concentré métallique. Cela va produire une solution contenant la majeure partie de l'or, du platine et du palladium sous forme de complexes de chlorures. Le résidu insoluble sera traité ultérieurement et est composé d'iridium, de rhodium, de ruthénium et d'osmium. L'or est retiré par réduction des chloro-complexes d'or en or par des sulfates de fer(II) ou des chlorures de fer(II). Ensuite, l'addition de chlorure d'ammonium à la solution permet de faire précipiter des chlorures d'ammonium de platine impurs qui seront traités ultérieurement par des étapes pyrométallurgiques pour obtenir du platine pur. Le palladium est traité avec le même mode opératoire. Les quatre autres métaux sont extraits du résidu insoluble par une

opération de fusion sous flux oxydant suivi d'une dissolution. Les oxydes de ruthénium et d'osmium, volatils et toxiques, sont extraits et séparés par distillation. Ils sont ensuite traités de la même façon que les autres métaux, par précipitation de leurs sels suivie d'étapes pyrométallurgiques pour obtenir le métal pur. Enfin, la solution restante contient du rhodium et de l'iridium qui seront également séparés par précipitations successives de leurs différents sels puis calcinés pour obtenir un métal pur.⁴⁵

Cependant, ce procédé présente une sélectivité relativement faible à cause de réactions de précipitation parasites. Il comprend également un nombre important d'étapes et génère une grande quantité de déchets à recycler. C'est pour améliorer la séparation des platinoïdes qu'au milieu des années 1970 les méthodes d'extraction liquide-liquide ont été ajoutées au processus de raffinage des EGP. Ces techniques par voie humide possèdent une meilleure sélectivité, permettent d'obtenir un métal avec une pureté plus importante, nécessitent un temps d'opération plus court et ont des coûts de production réduits. On retrouve notamment les sulfures de dialkyle ou les hydroxyoximes pour l'extraction du palladium. Par la suite, des méthodes d'extraction solide-liquide (notamment à l'aide de résines échangeuses d'ions) ont été incorporées soit pour remplacer les techniques d'extraction liquide-liquide soit pour les compléter.⁹ Aujourd'hui, chaque usine possède son propre procédé adapté à la ressource qu'elle doit traiter. Par exemple, la société Impala Platinum Ltd située en Afrique du Sud depuis 1967 a utilisé récemment un procédé basé sur les résines et la technique de reconnaissance moléculaire (molecular recognition technologyTM, MRTTM) (Figure I.9). Cette technologie consiste à greffer des macrocycles contenant des atomes de soufre, d'azote ou d'oxygène sur un gel de silice.^{46,47} La cavité formée par le macrocycle est sensée être extrêmement sélective d'un ion donné.⁴⁸ La MRTTM présente également comme avantage d'être constituée d'une matrice hydrophile contrairement aux résines polymériques qui sont classiquement faites en polystyrène hydrophobe.³⁹

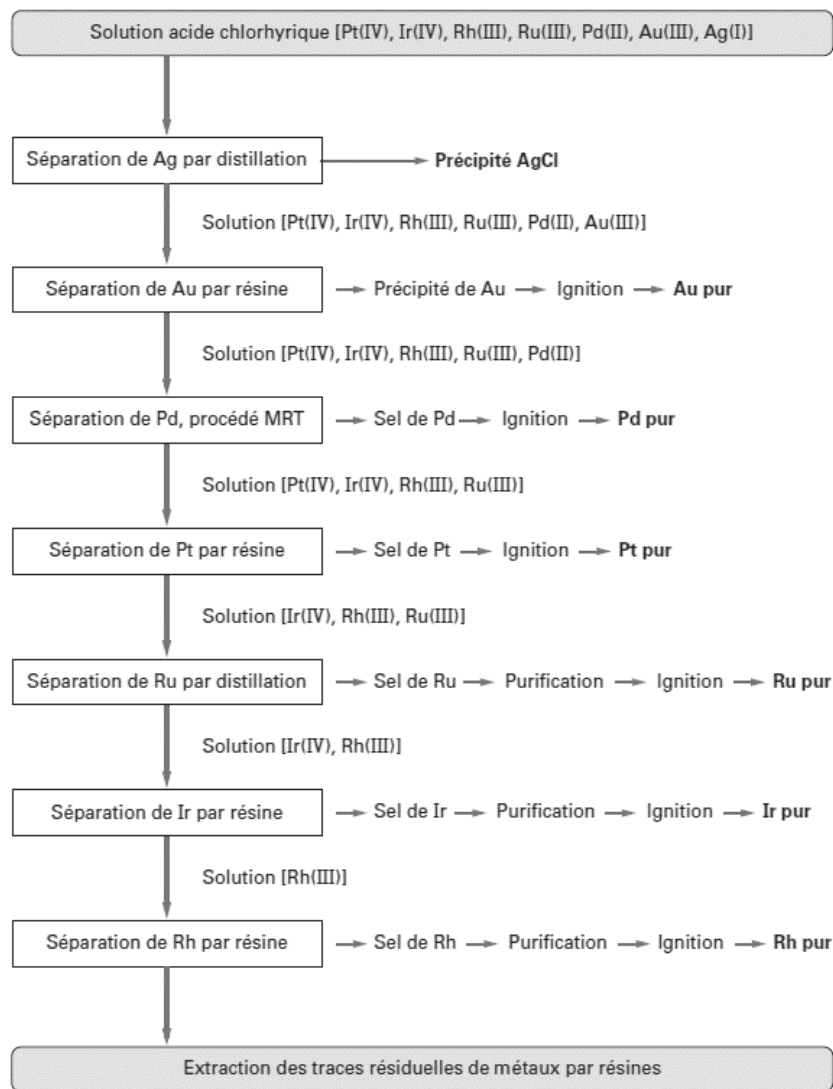


Figure I.9 : Représentation schématique du principe des opérations du procédé MRT-résines de séparation des platinoïdes.³⁹

Des résines échangeuses d'ions permettent de récupérer l'or, le platine, l'iridium et le rhodium ainsi que les traces de métaux restants en fin de procédé. La MRTTM permet de récupérer le palladium ; le ruthénium est séparé par distillation. Cette technologie MRT-résine présente des avantages certains sur les technologies d'extraction liquide-liquide : le coût est inférieur, les risques d'incendies sont moindres et les dangers pour la santé sont diminués en supprimant l'emploi de solvants organiques.

I.2.1.4 ACTIVITÉ MINIÈRE ET CONSÉQUENCES SOCIO-ENVIRONNEMENTALES

Ces différentes étapes de traitement (exploitation des minerais, concentration, extraction chimique puis raffinage des métaux) nécessitent une consommation très importante d'eau, d'acides, de bases et d'autres produits chimiques, d'énergie (à hauteur de 8% de la consommation mondiale) ainsi que d'espaces naturels.⁴² La production des platinoïdes (plus largement des métaux nobles) est la plus polluante des productions métalliques (le rhodium est l'élément du tableau périodique qui émet le plus de tonne équivalent CO₂ pour sa production) (Tableau I.7).⁴⁹

Tableau I.7 : Impact de la production des platinoïdes et du fer (pour comparaison) en tonne d'équivalent de CO₂ par tonne de métal produite.⁴⁹

Élément	Potentiel de réchauffement (Kg CO ₂ -eq.kg ⁻¹)
Rhodium	35 100
Platine	12 500
Iridium	8 860
Osmium	4 560
Palladium	3 880
Ruthénium	2 110
Fer	1,5

L'activité minière induit diverses émissions et est l'industrie qui génère le plus de déchets.⁵⁰ Aux États-Unis ce secteur est même le premier pollueur du pays.⁴² En effet, les rejets et effluents miniers peuvent contenir des éléments toxiques comme l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd) ou le chrome (Cr). L'exploitation et la transformation des ressources métalliques est l'une des premières causes de pollution aux métaux lourds dans l'environnement.⁵¹ De plus, les déversements accidentels dans les milieux naturels arrivent régulièrement. On peut constater sur les photos présentées à la Figure I.10 les conséquences de deux accidents survenus sur le site minier de Norilsk-Nickel, en Russie, cette société minière étant le premier producteur de palladium au monde.³ Il est difficile d'évaluer les conséquences exactes de ces accidents mais ce type de pollution peut persister sur des centaines voire des milliers d'années.⁵² Dans certains cas, ce type d'accident peut conduire à la fermeture du site.⁵³



Figure I.10 : Accidents sur le site minier de Norilsk-Nickel (Fédération de Russie). (A) Pollution de la rivière Daldykan en septembre 2016 suite au débordement d'un parc à résidus miniers, The Guardian. (B) Pollution de la rivière Ambarnaya en mai 2020 suite au déversement accidentel de 21000 tonnes de diesel, SystExt.⁴²

Le secteur minier est responsable également du plus grand nombre de conflits socio-environnementaux dans le monde avec plus de 500 cas recensés en 2020. Des cas d'assassinats de défenseurs de l'environnement sont régulièrement répertoriés lors de ces conflits.⁵⁴ Globalement, les industries extractives sont largement mises en cause : corruption à grande échelle, violation des droits des travailleurs, violation des droits humains, actes de violences commis par les forces de sécurité publiques et privées etc.⁴² Ces drames ont permis l'émergence de nouveaux concepts tels que « mine responsable » ou « mine durable ». La mine de demain est censée prendre en compte le « respect de l'environnement » ou les « impacts sur la santé humaine », mais actuellement il semblerait que cela soit resté au stade du vœu pieux.⁵⁵ Au sein de son propre pays, il est tout de même possible de favoriser les initiatives dites responsables. Par exemple en France, la Banque Publique d'Investissement (BPI) finance des projets dans le cadre « Appel à projets métaux critiques », l'un des trois critères de sélection étant « l'impact environnemental ».⁵⁶ Mais à l'étranger, là où se concentre toutes les mines, il est très difficile d'avoir un contrôle sur ces différentes activités.

I.2.1.5 LES MÉTAUX COMME LEVIER GÉOSTRATÉGIQUE

Aujourd'hui, la tension sur les ressources en métaux aboutit très rarement à des opérations militaires, mais la guerre économique est déjà très avancée. Les ouvrages de vulgarisation à destination du grand public sont de plus en plus nombreux : *Quel futur pour les métaux ?* (2010), *La guerre des métaux rares* (2018) ou encore *Métaux, le nouvel or noir* (2023). Dans les opérations réalisées, le cas le plus connu est celui des restrictions aux exportations chinoises de terres rares. La Chine étant en situation de quasi-monopole sur la ressource, elle place *de facto* le reste du monde en situation de dépendance.²⁷ Demain, la Fédération de Russie et l'Afrique du Sud pourrait en faire de même concernant les platinoïdes. D'autant plus que depuis 2011 ces deux pays ont adhéré à l'organisation des BRICS (Brésil, Russie, Inde, Chine et Afrique du Sud). Cette organisation favorise la coopération des pays membres au niveau financier, politique et économique.

La société minière Norilsk-Nickel, présentée auparavant comme le premier producteur de palladium au monde est avant tout un producteur de nickel et de cuivre, le palladium n'étant qu'un sous-produit d'exploitation.³ Il existe donc un lien étroit entre les productions russes de

nickel et de palladium. Mais cela implique également que la Russie peut suspendre ses exportations de métal précieux dès qu'elle le souhaite. D'autant plus que la rentabilité de l'exploitation est largement couverte par la vente du nickel.³⁵ Les pays occidentaux ont conscience de leur totale dépendance au sous-sol russe. En effet, avec l'invasion de l'Ukraine en février 2022, si la Russie est devenu le pays le plus sanctionné du monde, aucune de ces sanctions ne concernait directement son secteur minier.⁵⁷

I.3 RESSOURCES SECONDAIRES EN PLATINOÏDES

La compétition mondiale pour l'accès aux ressources naturelles ne faisant que s'intensifier, l'Union Européenne a mis en place en 2011 une liste pour ses matières premières critiques (composée alors de 14 éléments).⁴ Les platinoïdes ont toujours figuré dans cette liste qui compte aujourd'hui 30 matières premières différentes.⁵ D'autres pays communiquent également sur leur propre liste comme les États-Unis, le Japon ou l'Inde.⁵⁸⁻⁶⁰ Les principaux facteurs pouvant limiter l'approvisionnement en métaux ont déjà été évoqués : un manque sur la ressource géologique, une production localisée dans un nombre restreint de pays, des risques environnementaux et sanitaires qui peuvent provoquer la fermeture des sites de production ou encore des restrictions aux exportations mises en place par les pays producteurs.⁵³ Par conséquent, chaque pays tente de diminuer sa dépendance vis-à-vis des autres. Plusieurs approches doivent être combinées pour parvenir à une solution pour l'avenir. L'une d'entre elles est le développement d'une filière industrielle de recyclage.⁵³

I.3.1 LE RECOURS À LA MINE URBAINE

Le terme « mine urbaine » apparaît à la fin des années 2000 et est relié au concept « d'économie circulaire ». Selon l'Institut National de la Statistique et des Études Économiques (INSEE), l'économie circulaire est : « l'organisation d'activités économiques et sociales recourant à des modes de production, de consommation et d'échange fondés sur l'écoconception, la réparation, le réemploi et le recyclage, et visant à diminuer les ressources utilisées ainsi que les dommages causés à l'environnement ». En effet, dans une mine urbaine, les déchets qui s'accumulent sont désormais perçus comme de nouveaux gisements de matières premières. Pour la production de fer et d'acier, avoir recours au recyclage permet d'économiser sur tous les plans par rapport à une production classique : économie d'énergie (de l'ordre de 74%), diminution de l'utilisation d'eau (40%) et de matériaux (90%), réduction également de tous les types de pollution et des quantités de déchets produites (97%).⁶¹ Il existe trois caractéristiques propres à la mine urbaine⁶² :

1. Un gisement disséminé sur l'ensemble du territoire
2. Une composition physico-chimique extrêmement variable
3. La nature évolutive en quantité ou en qualité du gisement

Le premier point nécessite d'établir une collecte des déchets efficace et économique. Le développement de mines urbaines en France est largement favorisé par le niveau de consommation de biens. Le deuxième point concerne la composition physico-chimique des mines urbaines qui peut être assez simple, pour les déchets de production par exemple, mais également très

complexe pour les déchets post-consommation. C'est en effet le cas des composants électroniques qui peuvent contenir plusieurs dizaines d'éléments chimiques (de 40 à 60 éléments différents pour un smartphone ou un ordinateur, dont des plastiques). Enfin, le troisième point est lié à la constante évolution des biens de consommation. Les améliorations apportées aux objets électroniques entraînent des changements radicaux au niveau des procédés de recyclage. Ainsi, les industriels du secteur sont condamnés à s'adapter perpétuellement à la nature changeante de la ressource qui parfois n'offre qu'une dizaine d'années de stabilité.⁶²

L'énorme avantage des mines urbaines est leur teneur en métaux stratégiques même si ces valeurs restent faibles.⁶³ En effet, une fois les déchets traités, la concentration en platinoïdes peut largement dépasser les 100 g/t (pots catalytiques : 260 g/t, cartes électroniques : 100 g/t) tandis que, pour une mine classique, ces concentrations dépassent rarement quelques grammes par tonne.⁶² Les EGP se retrouvent logiquement dans les biens en fin de vie correspondant à leurs usages passés. Ainsi, Les pots catalytiques constituent la première source disponible de platinoïdes (Pt, Pd, Rh). Les cartes électroniques des téléphones portables, des ordinateurs et des téléviseurs contiennent également des EGP (principalement du palladium). Ces éléments sont aussi présents dans les prothèses dentaires (Pd) et les piles à combustible (Pt). Il est très difficile d'estimer précisément la quantité de métal disponible mais l'ADEME a évalué le potentiel de recyclage de certains métaux rares.⁶⁴ Le Tableau I.8 récapitule l'évaluation du gisement collectable et du gisement effectivement collecté en platinoïdes en France en 2010, données les plus récentes disponibles.⁶⁵

Tableau I.8 : Estimation du recyclage des platinoïdes en France (2010).⁶⁴

Métal	Gisement collectable (tonnes)	Gisement collecté (tonnes)
Palladium	5,5	1,3
Platine	5,0 – 5,4	1,5
Rhodium	0,42 – 0,52	0,3
Ruthénium	0,3	0,05

Il ne faut pas considérer ces estimations comme des données précises mais plutôt comme un indicateur. En effet, les méthodes d'évaluation peuvent engendrer de fortes imprécisions. La composition physico-chimique des mines urbaines étant extrêmement variable, des teneurs moyennes ont été utilisées pour les calculs. De ce fait, l'estimation d'un gisement peut facilement varier du simple au double en fonction de la nature réelle des produits recyclés.

De la même manière, il n'existe pas de statistiques fiables concernant la consommation de platinoïdes par l'industrie française. Cependant, une enquête réalisée en 2013 évaluait les consommations annuelles du palladium (3,78 t), du platine (3,40 t) et du rhodium (0,09 t).³ Ces valeurs sont comparables en ordre de grandeur à ce qui pourrait être produit par la mine urbaine française.

Les DEEE ou D3E ou encore « scraps » électroniques désignent les déchets des équipements électriques et électroniques. Les équipements électriques et électroniques (EEE) sont, selon le code de l'environnement, des équipements « fonctionnant grâce à des courants électriques ou à des champs électromagnétiques, ainsi que les équipements de production, de transfert et de mesure de ces courants et champs, conçus pour être utilisés à une tension ne dépassant pas 1000 volts en courant alternatif et 1500 volts en courant continu ». Lorsqu'ils sont hors d'usage ou non réparables ces équipements sont alors considérés comme des DEEE.

Ces déchets sont généralement un mélange de métaux communs et de métaux précieux recouverts ou mélangés à des matières plastiques (polyéthylène, polypropylène, polyesters, polycarbonates et polymères halogénés ; environ 30 % en masse) ou des matériaux céramiques (principalement de la silice ou de l'alumine ; 30 % de la masse).⁶³ Parmi les composants des DEEE, ce sont essentiellement les cartes électroniques qui contiennent des platinoïdes.⁶⁴ On distingue généralement les cartes dites « riches » et les cartes dites « pauvres » en métaux précieux (argent, or et platinoïdes). Les cartes riches sont plutôt présentes dans les micro-ordinateurs ou les téléphones portables tandis que les cartes pauvres sont présentes dans les écrans, les imprimantes ou l'électroménager.⁶⁶

En considérant le contenu métallique des DEEE de manière globale, presque tous les métaux sont présents et en particulier le fer, le cuivre, l'aluminium, le plomb, le nickel, le cadmium, le cobalt, le chrome et le zinc.^{67,68} Le programme des Nations Unies Pour l'Environnement (UNEP) a menée en 2013 une étude sur la composition d'un téléphone portable du constructeur Nokia. Il a été établi que plus de 40 éléments composaient le téléphone, dont des métaux communs comme le cuivre ou l'étain mais également des métaux précieux comme l'argent, l'or et le palladium.⁶⁹ Concernant les platinoïdes, l'osmium n'est *a priori* pas du tout présent ; l'iridium, le rhodium, le ruthénium et le platine sont présents en très faible quantité.⁶⁷ Au contraire le palladium apparaît de manière récurrente aux côtés de l'or et de l'argent.^{62,67,70} Ces métaux sont présents en quantités significatives (de l'ordre de la centaine de ppm) mais ils sont nettement moins concentrés que les métaux communs qui les accompagnent et dont les teneurs peuvent être de 2 à 10 fois plus importantes.^{62,67,68,70} Malgré leurs faibles concentrations dans les DEEE, les métaux précieux ont toujours justifié le recyclage des DEEE. En effet, le recyclage de DEEE apparaît dès les années 1950 afin de récupérer l'or pour les besoins de l'industrie électronique.⁶³

I.3.2 RÉCUPÉRATION DES PLATINOÏDES DES DEEE

Afin de recycler ces déchets, les acteurs du recyclage utilisent une combinaison d'approches pyrométallurgiques et hydrométallurgiques.

Le traitement des déchets électriques et électroniques réalisé par WEEECycling est brièvement décrit à la Figure I.11. Les DEEE sont d'abord démontés afin de retirer les composants réutilisables, ceux qui ne nécessitent pas de broyage et ceux qui présentent des risques (composants toxiques comme le mercure). Un premier traitement mécanique est appliqué aux déchets démantelés afin d'obtenir un broyat de granulométrie d'environ 20 mm (Figure I.12 A). Cette matière broyée subit ensuite deux étapes de calcination afin de supprimer les matières organiques des cartes et d'obtenir une grenaille métallique avec une surface d'attaque chimique

augmentée (Figure I.12 B). Cette grenaille subit ensuite divers traitements chimiques dont l'objectif est de séparer les métaux d'intérêt et les métaux communs qui les accompagnent (le cuivre, le nickel, l'aluminium, etc.) puis de les purifier. À l'issue de ces traitements chimiques, divers effluents contenant des espèces métalliques sont obtenus. C'est à cette étape du procédé que le palladium(II) est extrait par la résine polymérique Lewatit® MonoPlus TP 214. Cette résine présente des inconvénients : son fonctionnement n'est conseillé que dans la gamme de pH 0-14 (les effluents peuvent être hors de cette gamme), et il est nécessaire de l'incinérer, après saturation, pour récupérer le palladium(II). Cela entraîne une consommation d'énergie supplémentaire et une surproduction de déchets.



Zone de stockage des cartes électroniques

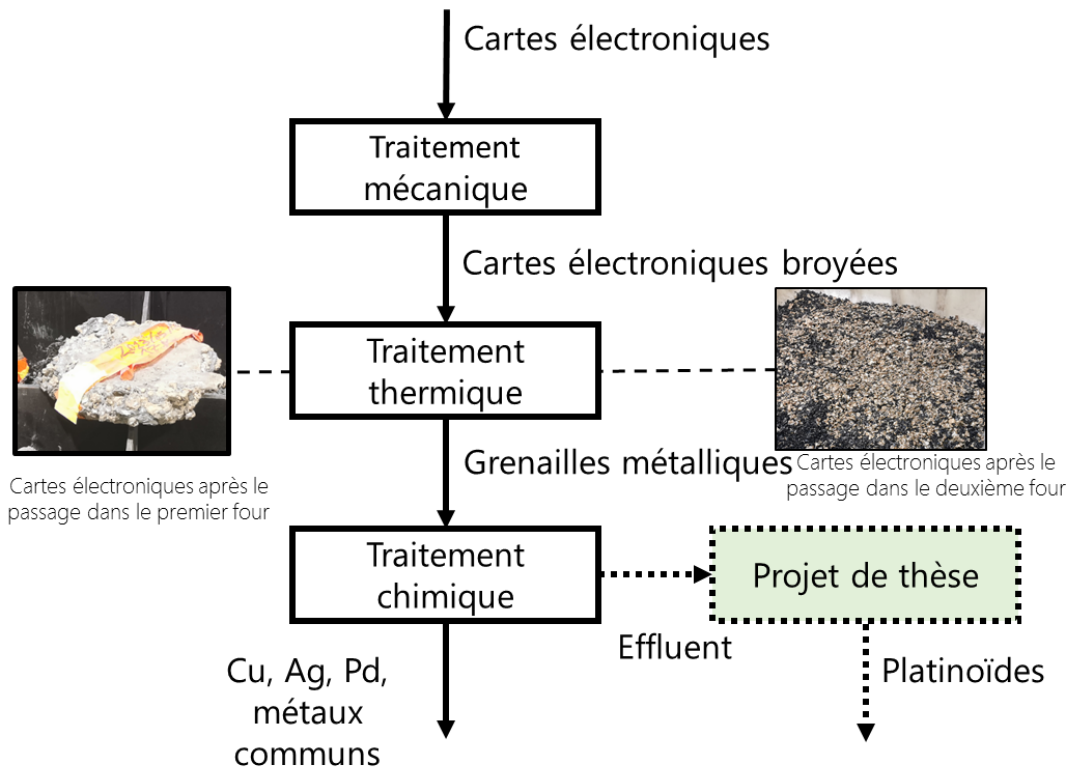


Figure I.11 : Représentation simplifiée du traitement des déchets des équipements électriques et électroniques de WEEECycling.

Le détail des opérations chimiques utilisées par WEEECycling n'est pas connu mais généralement les connexions en or subissent un traitement rapide séparément des autres DEEE. Le cuivre, qui est un élément très présent dans ces déchets, subit en général une double électrolyse : la première pour séparer le cuivre et les métaux précieux entre eux et la deuxième pour obtenir une cathode de cuivre à 99,99 %. L'électroraffinage aboutit alors à des cathodes de

cuivre très pures et à des dépôts anodiques (appelés « boues anodiques ») composés d'éléments aux potentiels supérieurs à celui du cuivre (donc de métaux précieux).⁷¹ Ces boues anodiques sont généralement transformées en lingots titrant à 85-90 % en métaux précieux. L'argent est classiquement séparé des autres métaux précieux et raffiné. Les boues anodiques contiennent alors des platinoïdes et de l'or qui est pré-affiné par procédé Miller. Ce procédé industriel de purification de l'or consiste à injecter du di-chlore gazeux dans le métal en fusion. Toutes les impuretés forment des chlorures insolubles et l'or est purifié à 99,95 %.⁷² Les connecteurs en or sont traité à part: ils sont généralement dissous en milieu cyanure et oxydant et dans un second temps, ils subissent une électrolyse pour obtenir de l'or impur qui est également transféré vers le procédé Miller. L'étape d'affinage de l'or permet de produire un or pur à 99,99 % et un concentré de platinoïdes pouvant être traité par des sociétés spécialistes comme WEEECycling.⁶³



Figure I.12 : Prétraitement des déchets d'équipements électriques et électroniques, WEEECycling, 2023. (A) Zone de stockage des cartes électroniques après démantèlement. (B) Limaille grossière obtenue à la fin des étapes de prétraitement.

Le développement d'un matériau fonctionnalisé comme alternative à la résine commerciale nécessite une connaissance des procédés d'extraction liquide-liquide et solide-liquide utilisant des ligands comme agents complexants.

I.4 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide, parfois abrégée par (SX) (de l'anglais « solvent extraction »), est un procédé hydrométallurgique utilisé de longue date pour la récupération des platinoïdes. Les métaux sont présents en solution aqueuse sous forme de chloro-complexes (I.1.2) et ils sont extraits par une molécule extractante présente en phase organique. Cette molécule est choisie pour sa grande affinité pour des métaux cibles et aussi pour être immiscible à l'eau. Ainsi, il est possible de récupérer sélectivement un élément donné. La capacité d'une molécule à extraire un métal peut être évaluée par le coefficient de distribution (ou de partage) qui est le rapport de la quantité de métal dans la phase organique sur la quantité de métal resté en phase aqueuse à l'équilibre (équation I.10) :

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad \text{I.10}$$

Avec

$[M]_{org}$: concentration de métal dans la phase organique à l'équilibre.

$[M]_{aq}$: concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Ainsi, pour une molécule donnée, plus le coefficient de partage est élevé, plus cette molécule a le potentiel d'extraire l'élément cible. Un des critères de choix de cette molécule extractante repose sur la théorie des Acides et Bases Dures et Molles (HSAB, de l'anglais « Hard and Soft Acids and Bases »). Dans cette approche, les acides et les bases sont classés en deux catégories : les acides mous et les bases molles d'un côté ; les acides durs et les bases dures de l'autre. Une espèce sera considérée comme « dure » si sa charge électronique est très localisée et si son rayon ionique est petit. Au contraire, une espèce sera considérée comme « molle » si sa charge électronique est peu localisée et que son rayon ionique est grand. Le principe HSAB, énoncé par Pearson en 1963 est le suivant: « Les acides durs réagissent préférentiellement avec les bases dures, les acides mous avec les bases molles ».⁷³

Ainsi, il est possible de prédire les interactions préférentielles qui peuvent intervenir entre un ion métallique en solution et un ligand.⁷⁴ La Figure I.13 présente une classification de différents éléments selon ce principe. Le ruthénium et l'osmium n'ont apparemment pas été classés dans le modèle HSAB. Le rhodium et l'iridium sont des éléments ayant à la fois un caractère « mou » et « dur » ce qui rend incertain leur comportement avec les différents ligands.⁷⁵ Par contre, d'après cette théorie, Pd^{2+} , Pt^{2+} et Pt^{4+} sont clairement des acides mous et ils vont donc réagir préférentiellement avec des bases molles. Leur affinité connue avec les composés soufrés, azotés et phosphorés est pleinement exploitée par l'utilisation d'extractants commerciaux comportant ces groupements.

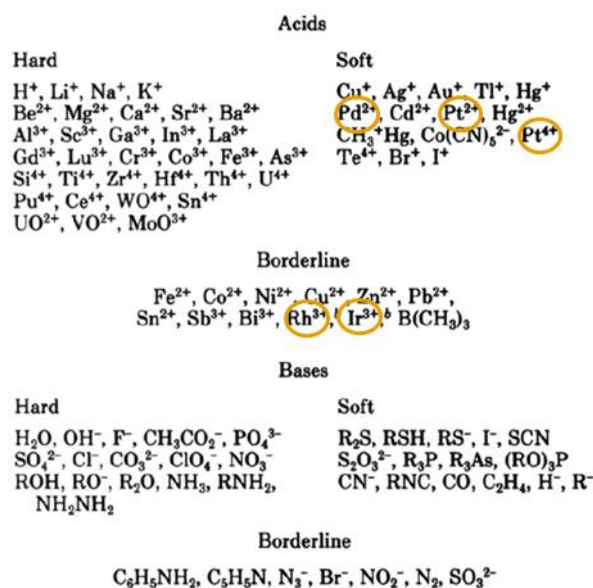


Figure I.13 : Classification des acides et des bases selon le principe HSAB de Pearson.⁷⁶

La réactivité des platinoïdes dépend du degré d'oxydation des métaux et de la nature des ligands. Les platinoïdes de la deuxième ligne du tableau périodique ont tendance à être plus réactifs que ceux de la troisième ligne lorsqu'ils réagissent avec des ligands « mous » (bases molles). Les platinoïdes dans leur état d'oxydation (+II) ont tendance à réagir plus vite que ceux dans des états d'oxydation plus élevés.⁷⁷

I.4.1 EXTRACTANTS COMMERCIAUX

Nous allons uniquement concentrer le propos sur les extractants commerciaux étudiés en extraction liquide-liquide pour la récupération et la séparation des platinoïdes, en particulier le palladium. L'utilisation des produits commerciaux permet d'anticiper d'éventuelles limitations (problème de stabilité, connaissance des risques chimiques, compatibilité avec les procédés existants, etc.) et d'améliorer ainsi les procédés.⁷⁸

I.4.1.1 LES AMINES ET LES AMMONIUMS

Les amines et ammoniums à haut poids moléculaire (Figure I.14) sont étudiés au moins depuis les années 1960 pour l'extraction liquide-liquide du palladium(II) (Gindin *et al.*⁷⁹⁻⁸⁴). Les amines primaires, secondaires, tertiaires et les ammoniums quaternaires semblent tous avoir une affinité pour ces métaux en jouant le rôle d'échangeur d'ions.³⁴ Les composés commerciaux les plus répandus pour l'extraction liquide-liquide du palladium(II) sont la trioctylamine (TOA) et l'Aliquat® 336 (ALQ336). Swain *et al.*⁸⁵ ont étudié la séparation de Pd(II) et Pt(IV) par la trioctylamine dans le kérosène (phase aqueuse acide $[HCl] = 0,5-7,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Il a été constaté qu'une augmentation de la concentration en acide diminue la quantité de palladium extrait (97,8% à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et 76,5% à $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce résultat peut être généralisé à cette famille d'extractants.⁸⁶ Il est possible de récupérer sélectivement le platine (à 99,99 % pur) en ajoutant du thiocyanate de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ qui conduit à la formation de $H_2Pt(Cl)_4(SCN)_2$. Inoue *et al.*⁸⁷ ont étudié

l'extraction de Pd(II) par l'Aliquat® 336 (toluène / [HCl] = 1 mol.L⁻¹ : D = 40). Chaque ammonium permet de récupérer un chloro-complexe de palladium(II). Wei *et al.*⁸⁸ ont étudié le même extractant pour la séparation de Au(III), Pt(IV) et Pd(II) (benzène / [HCl] = 0,1 mol.L⁻¹ ; C_{OPd} = 200 mg.L⁻¹ : 99% de palladium extrait). Cependant, ce procédé demande de nombreuses étapes successives car l'Aliquat® 336 permet d'extraire les 3 éléments métalliques en même temps. Peng *et al.*^{89,90} ont utilisé l'Alamine 336 (un mélange de trioctylamine et de tridécylamine) et l'Aliquat® 336 pour extraire le Pd(II) (kérosène / [HCl] = 10 mol.L⁻¹ : D = 10²). Ces extractants ont également été utilisés en combinaison avec des agents d'extraction solvatants comme le phosphate de tributyle (TBP), le phosphate de trioctyle (TOP) ou la 4-méthylpentane-2-one (MIBK).^{91,92} Sans être exhaustif, d'autres composés de type amine ou ammonium ont également été étudiés et comparés comme l'octylamine, la dioctylamine, la tributylamine, la méthyldioctylamine, la tridécylamine, la tridodécylamine et le chlorure de trialkylbenzylammonium (Mezhov *et al.*⁹³) ou le chlorure d'hexadécylpyridinium (Tong *et al.*⁹⁴).

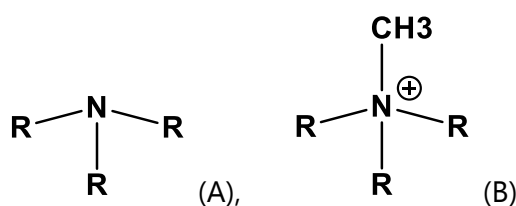


Figure I.14 : Structures d'un extractant de type amine (A) et de type ammonium (B). R = hexyle, heptyle (Aliquat® 336), octyle (trioctylamine, Alamine 336), 2-ethylhexyl, phenyle, pentyle, decyle, etc.

I.4.1.2 LES SULFURES ET LES SULFOXYDES

Les molécules organiques soufrées, principalement des sulfures et des sulfoxydes (Figure I.15), sont étudiées au moins depuis les années 1970 pour l'extraction liquide-liquide du palladium(II) dans différents milieux mais principalement dans HCl (Mikhailov *et al.*⁹⁵, Vanifatova *et al.*⁹⁶, Barnes *et al.*⁹⁷, Mojcki *et al.*⁹⁸, Al-Bazi *et al.*⁹⁹). Par exemple, Yuan *et al.*¹⁰⁰ ont étudié les effets structuraux du sulfure de dioctyle et du sulfure diamyle sur la séparation du palladium(II) et de l'or(III) (n-dodécane / [HCl] = 2 mol.L⁻¹ : D = 10³). Ces travaux montrent une très bonne sélectivité de ces ligands soufrés vis-à-vis de l'or et du palladium par rapport aux autres platinoïdes. Le mécanisme d'extraction est la complexation. Une très bonne séparation de Pd(II) et Pt(IV) a été obtenue par Pan *et al.*¹⁰¹ avec le dibutyl sulfoxyde (Kérosène / [HCl] = 1 mol.L⁻¹ : la phase organique est saturée au-delà d'une concentration en Pd(II) de 14 g.L⁻¹). Le groupe de Liu *et al.*¹⁰²⁻¹⁰⁴ a développé un système d'extraction liquide triphasique pour la séparation du palladium(II), du platine (IV) et du rhodium(III). Dans cette approche, Pd(II) est récupéré sélectivement par le sulfure de diisopentyle (dodécane / [HCl] = 0,5-3 mol.L⁻¹ ; C₀ = 100 mg.L⁻¹ pour les trois platinoïdes : 99,79% du palladium récupéré avec 12 % du rhodium). Shukla *et al.*¹⁰⁵ ont extrait le palladium(II) avec le bis(2-ethylhexyl) sulfoxyde en milieu nitrique (Toluène / [HNO₃] = 8 mol.L⁻¹ : D = 10,60). Preston *et al.*¹⁰⁶ ont montré que l'extraction des platinoïdes par des sulfoxydes suit l'ordre Pd(II) > Pt(II) > Ir(IV) > Pt(IV) > Rh(III) > Ir(III) (xylène / [HCl] = 1-6 mol.L⁻¹ ; C₀ = 0,1 mol.L⁻¹ : 90% du palladium récupéré et 93 % du platine). D'autre part, le palladium(II) peut être récupéré efficacement à de plus faibles concentrations en acide tandis que les autres platinoïdes nécessitent des concentrations élevées. De nombreux autres sulfures et sulfoxydes ont également fait l'objet d'études pour la récupération du palladium(II) avec différentes phases organiques et aqueuses.⁸⁶

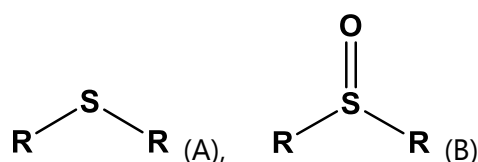


Figure I.15 : Structures d'un dialcyle sulfure (A) et d'un dialcyle sulfoxyde (B). R = hexyle, heptyle, octyle, 2-ethylhexyl, phenyle, pentyle, etc.

I.4.1.3 LES ORGANOPHOSPHORÉS

Les composés organophosphorés (Figure I.16) sont également largement étudiés pour la récupération du palladium(II) et notamment les extractants commerciaux de type Cyanex®. Sarkar *et al.*¹⁰⁷ ont étudié l'extraction du palladium(II) à partir de Cyanex®302 (Toluène / [HCl] = 1 mol.L⁻¹ : 100% du palladium extrait, soit 10 mg). On remarque que deux molécules de Cyanex®302 sont nécessaires pour extraire un chloro-complexe de palladium(II). Le mécanisme pour ce type d'extractant est la formation de complexes. Zhidkova *et al.*¹⁰⁸ ont étudié l'extraction de Pd(II) avec le Cyanex®301 couplé avec l'Aliquat® 336 (Toluène / [HCl] = 3 mol.L⁻¹ : D = 24). Le couplage de ces deux extractants améliore la récupération du palladium. Ashok *et al.*¹⁰⁹ ont développé une méthode en utilisant le Cyanex®921 pour séparer le rhodium, le palladium et le platine (Toluène / [HCl] = 6 mol.L⁻¹ ; C₀ = 1 mmol.L⁻¹ pour chaque métal : 100% du palladium est extrait) mais ce ligand extrait efficacement les trois EGP sans discrimination (99,9 % pour le platine et 99,6 % pour le rhodium). Gupta *et al.*¹¹⁰ ont également étudié la séparation de Pt(IV), Rh(III) et Pd(II) en utilisant le Cyanex®923 (un mélange d'oxyde de phosphine de type Cyanex®) mais ce ligand présente une affinité pour chacun de ces métaux ce qui rend difficile leur séparation.¹¹¹ Nowotny *et al.*¹¹² sont parvenus à séparer ces trois métaux à partir d'effluents réels contenant également du fer, du molybdène, du plomb, du cuivre, du nickel, du cobalt et du manganèse. Leur procédé utilisait notamment du Cyanex®741X pour extraire le palladium(II) qui est co-extrait avec d'autres éléments (du platine, du rhodium du fer et du nickel présents à l'état de trace).

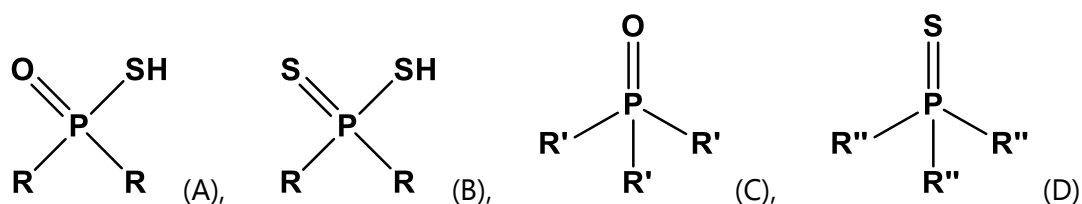


Figure I.16 : Structures du Cyanex®302 (A), du Cyanex®301 (B), du Cyanex®921 (C) et du Cyanex®741X (D). R = C₈H₁₇, R' = C₉H₁₇, R'' = C₄H₉.¹¹¹

Parmi les composés organophosphorés on trouve également des composés de type phosphonium (Figure I.17) qui sont étudiés pour la récupération du palladium(II) avec les extractants commerciaux de type Cyphos®.^{86,113,114} Cote *et al.*¹¹⁵ ont étudié la séparation du palladium, du platine et du rhodium avec du Cyphos® IL 101 (xylène / [HCl] = 0,1-4 mol.L⁻¹ ; C_{0Pt} = 100 mg.L⁻¹ ; C_{0Pd} = 55 mg.L⁻¹ ; C_{0Rh} = 25 mg.L⁻¹). Le palladium est extrait (99,9%) avec le platine (98,1%) sans le rhodium, des étapes supplémentaires sont nécessaires pour séparer Pd(II) et Pt(IV). L'étude montre que le mécanisme d'extraction est l'échange d'ions comme dans le cas des autres phosphoniums. Il est également mentionné que l'augmentation de la concentration en

acide diminue la récupération de Pd(II) de la même façon que pour les amines et les ammoniums mentionnés au paragraphe I.4.1.1. Lorsque $[Cl^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, il semblerait qu'une seule molécule de ligand suffise à extraire Pd(II) ; lorsque $[Cl^-] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$, trois sont nécessaires. Billard *et al.*^{116,117} ont étudié la séparation de Pd(II) et Pt(IV) par du Cyphos® IL 102 ($[HCl] = 1-8 \text{ mol.L}^{-1}$; $D > 2000$). Leur approche présente l'avantage de ne pas utiliser de solvant organique, l'hydrophobicité de l'extractant suffit à rendre les phases immiscibles. Ces auteurs ont également étudié la séparation de Pd(II) et Rh(III) par le Cyphos® IL 101, Cyphos® IL 102 et le Cyphos® IL 105 ($[HCl] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$; $D > 3000$). L'extraction et la séparation des deux métaux est obtenue en une seule étape. Wisniewski *et al.*¹¹⁸⁻¹²¹ ont étudié la récupération du palladium(II) par le Cyphos® IL 104 (Toluène / $[HCl] = 0,1-3 \text{ mol.L}^{-1}$; $C_{OPd} = 1-8 \text{ mmol.L}^{-1}$: 96% de palladium extrait). Leur système est capable de fonctionner sur 5 cycles sans perte de capacité. Ils ont également étudié la récupération du Pd(II) avec le Cyphos® IL 101 et le Cyphos® IL 102 toujours à partir d'une phase aqueuse en milieu acide chlorhydrique. Leurs résultats indiquent de très bons taux de récupération, supérieurs à 90% dans leurs conditions optimales ($C_{OPd} = 1-8 \text{ mmol.L}^{-1}$). Dans des conditions acides diluées ($[HCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), le Cyphos® IL 101 présente une bonne sélectivité vis-à-vis du palladium(II) (97,6% extrait) lorsque Ni(II) (5,4%), Cu(II) (5,6%), Pb(II) (52,9%), Fe(III) (3,9%), Rh(III) (8,7%), Ru(III) (8,8%) et Pt(IV) (60,1%) sont également extraits ($C_0 = 2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour tous les métaux).

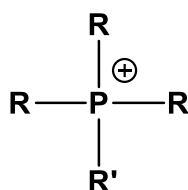


Figure I.17 : Structures des différents extractants Cyphos® associés à leur contre ion. Cyphos® IL 101 (Cl^-), Cyphos® IL 102 (Br^-), Cyphos® IL 104 (bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate) et Cyphos® IL 105 (dicyanamide). $R = C_6H_{13}$, $R' = C_{14}H_{29}$.

I.4.1.4 LES OXIMES

Les oximes (Figure I.18) sont connues pour créer des liaisons avec les métaux « mous » comme c'est le cas du palladium.^{86,122,123} Cleare *et al.*¹²⁴ ont étudié une α -hydroxy oxime (LIX®63) et une β -hydroxy oxime (LIX®70) pour l'extraction du palladium (Solvesso™ 150 / $[HCl] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $D=10^2$). Ils ont constaté une diminution du coefficient de distribution à mesure que la concentration en acide augmente, ce qui peut être généralisé aux autres oximes. Le mécanisme réactionnel est, comme pour les sulfures, une extraction par formation de complexes. Ils ont également constaté qu'une molécule de LIX®63 se lie à un palladium(II) tandis que deux molécules de LIX®70 sont nécessaires pour extraire Pd(II). Rane *et al.*¹²⁵ ont étudié l'extraction de Pd(II) et Pt(IV) avec l'extractant LIX®841 (dodécane / $[HCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $C_{OPd} = 5 \text{ g.L}^{-1}$ mmol.L^{-1} ; $C_{OPt} = 1 \text{ g.L}^{-1}$: 97% de palladium extrait). Ils sont parvenus avec cette molécule à extraire sélectivement les complexes des deux platinoïdes d'une solution contenant également Fe(III), Al(III), Zn(II), Cu(II) et Ni(II). Reddy *et al.*¹²⁶ ont étudié l'extraction et la séparation du palladium(II) par le LIX®841 (kérosène / $[HCl] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$; $C_{OPd} = 150 \text{ mg.L}^{-1}$: 99,7% de palladium extrait). Ils ont réussi à extraire sélectivement le palladium d'une solution contenant du platine ($C_0 = 550 \text{ mg.L}^{-1}$), du manganèse ($C_0 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$), du nickel ($C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$), du fer ($C_0 = 1500 \text{ mg.L}^{-1}$).

¹), et du chrome ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$). Rane¹²⁷ a comparé différentes oximes pour l'extraction du palladium(II) et du platine(IV) : LIX®64N, LIX®70, LIX®841, LIX®984 et LIX®34. L'extraction liquide-liquide a été menée selon deux modes de fonctionnement : en batch et en continu à contre-courant. Le composé LIX®64N est meilleur pour l'extraction en contre-courant tandis que le composé LIX®984 est le plus efficace en batch en raison de sa capacité d'extraction plus élevée. À la fin du procédé le platine et le palladium sont séparés avec une pureté supérieure à 98%.

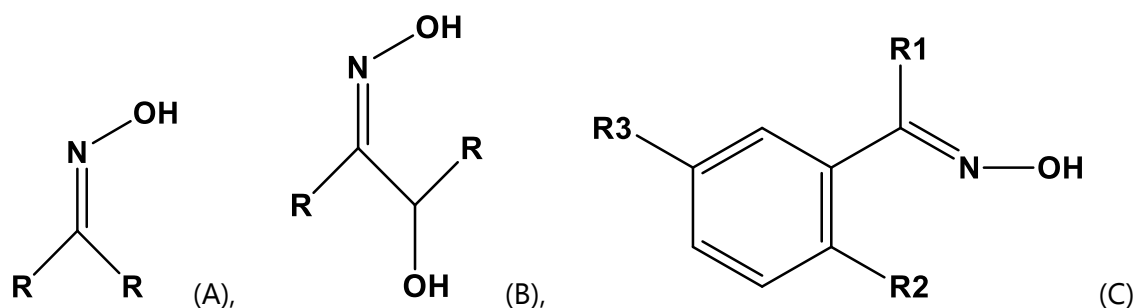
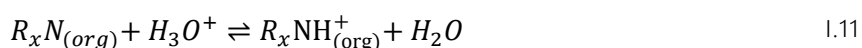


Figure I.18 : Structures de différentes oximes. Structure d'une oxime (A), structure d'une hydroxy oxime (B), structure d'un extractant LIX® (C). Les substituants R1, R2 et R3 peuvent varier en fonction des composés. Souvent R2 = OH et R3 = C_xH_y

I.4.2 MÉCANISMES D'EXTRACTION

I.4.2.1 L'ÉCHANGE D'IONS

Les amines, les ammoniums et les phosphoniums jouent le rôle d'échangeurs d'anions pour l'extraction des platinoïdes. Le procédé d'extraction se déroule en deux étapes.³⁴ L'amine extractante, par exemple, est généralement solubilisée dans un solvant organique. La première étape est la protonation de l'amine par réaction avec un acide présent en phase aqueuse pour donner un cation organique (équation I.11) :

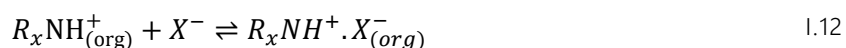


$R_x N$ = amine

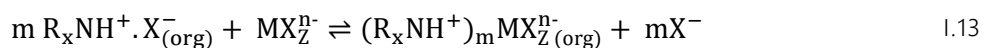
R = groupe alkyle ou groupe aryle

x = nombre de groupes (1 à 4)

Ce cation forme une paire d'ions en présence d'anion acide (X^-) pour donner un sel d'ammonium (équation I.12) :



Ce sel d'ammonium dissous en phase organique est capable d'échanger son anion avec un complexe anionique de platinoïde (MX_Z^{n-}) (équation I.13) :



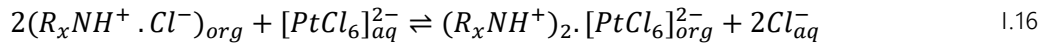
La stabilité du complexe formé est déterminée par l'équation I.14 :

$$K = \frac{[(R_xNH^+)_m MX_Z^{n-}]_{(org)} * [X^-]^m}{[R_xNH^+ . X^-]_{(org)}^m * [MX_Z^{n-}]} \quad 1.14$$

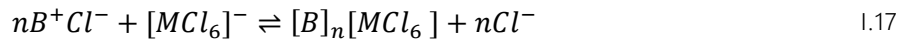
Le coefficient de distribution correspondant est déterminé par l'équation 1.15 :

$$D = \frac{M_{(org)}}{M_{(aq)}} = \frac{[(R_xNH^+)_m MX_Z^{n-}]_{(org)}}{[MX_Z^{n-}]} \quad 1.15$$

Dans le cas particulier d'un complexe de platine(IV) en solution acide et en milieu chlorures, l'équilibre présenté à l'équation 1.16 est observé. La tendance des chloro-complexes de platinoïdes à former des paires d'ions est la suivante : $[MCl_6]^{2-} > [MCl_4]^{2-} \gg [MCl_6]^{3-} >$ aqua-hydroxo-complexes (paragraphe 1.1.3.6).⁹



Ainsi, l'extraction des métaux du groupe du platine dépend de la concentration en amine et également de la concentration en anions dans la phase aqueuse. En considérant l'amine extractante comme une base organique notée B et un complexe de platinoïde noté M, on peut généraliser l'équilibre comme suit (équation 1.17)⁹ :



Dans cette approche, on distingue les bases fortes, qui peuvent se protoner à de faible concentration en acide, des bases faibles, qui ont besoin d'une concentration en acide plus élevée pour se protoner. Ainsi, les bases fortes contrairement aux faibles peuvent jouer le rôle d'échangeurs d'anions à des concentrations d'acides relativement basses. La Figure 1.19 présente les variations du coefficient de distribution pour une base forte (trioctylamine) en fonction de la concentration en ions chlorures (a) et les variations du coefficient de distribution pour une base faible (tributylphosphate) en fonction de la concentration en acide chlorhydrique (b) et ceci pour tous les platinoïdes.

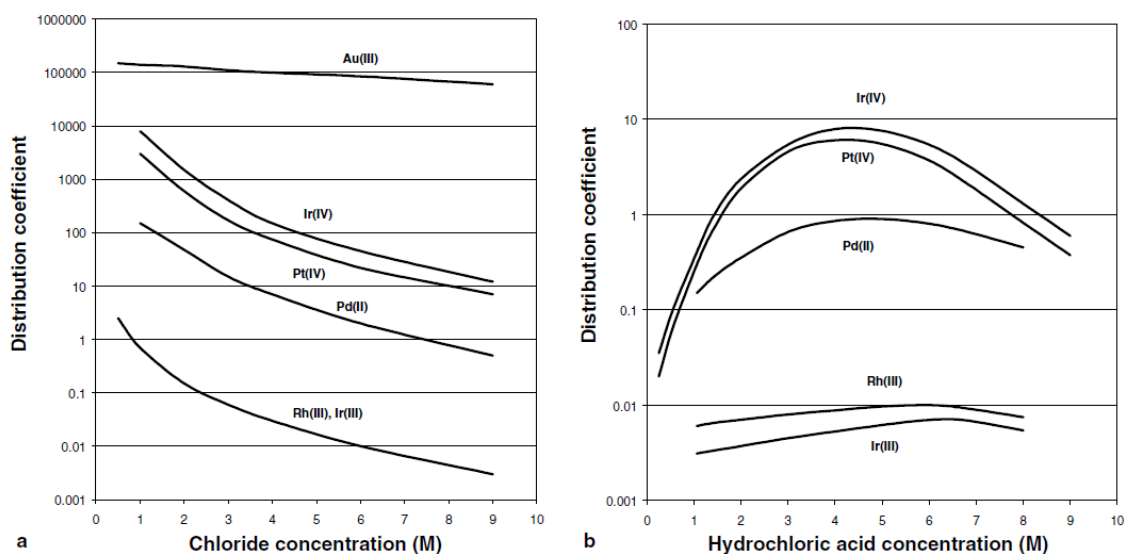


Figure 1.19 : Coefficient de distribution pour les différents platinoïdes en présence (a) d'un échangeur d'anion fort (trioctylamine) en fonction de la concentration en chlorures et (b) d'un échangeur d'anion faible (tributylphosphate) en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.¹¹

Les profils des deux tracés sont clairement différents :

Pour l'échangeur fort (la trioctylamine, graphique a), le coefficient de distribution diminue avec l'augmentation de la concentration en ions chlorures. En effet, plus la concentration en ions chlorures augmente, plus l'équilibre se déplace dans le sens de la formation d'un sel d'ammonium. Cela se fait au détriment de la formation de complexes de platinoïdes. *In fine*, les métaux sont moins extraits de la phase aqueuse. Pour l'échangeur faible (le tributylphosphate, graphique b), la situation est différente. Ce ligand a besoin d'être suffisamment protoné pour jouer son rôle d'échangeur d'anions : la Figure 1.19 montre que la récupération du Pd(II) est maximale à une concentration en acide chlorhydrique à 4-5 mol.L⁻¹. Mais au-delà de cette concentration optimale, les ions chlorures sont trop nombreux et gênent la formation d'une paire d'ion par le ligand. On se retrouve alors dans la même situation que pour une base forte, le coefficient de distribution commence à décroître. De manière générale, le coefficient de distribution maximal est plus élevé pour les échangeurs d'anions forts : si on se focalise sur le palladium(II), sur le graphique a), (échangeur fort) la valeur maximale du coefficient de distribution atteint 100, alors que pour le graphique b), (échangeur faible) la valeur du coefficient de distribution atteint la valeur de 1 au maximum.

1.4.2.2 LA FORMATION DE COMPLEXES AVEC LES EXTRACTANTS COMMERCIAUX

D'après « l'analyse qualitative et les réactions en solution » de G. Charlot de 1963, tout composé en solution est en principe un complexe, du moment qu'il est capable de céder et d'accepter des particules.⁸ Par exemple, les acides sont des complexes qui peuvent échanger la particule H⁺. Un échangeur d'ions (1.4.2.1) comme la trioctylamine qui forme une paire d'ions avec un anion d'un platinoïde en solution peut être considéré comme un complexe pour lequel la liaison métal-ligand est ionique. Mais il existe d'autres complexes pour lesquels la liaison chimique est plus ou moins forte en solution aqueuse.⁸ Il est vraisemblable que les sulfures, les

sulfoxydes, certains organophosphorés de la famille des Cyanex® et les oximes conduisent à la formation de ce type de complexes avec les platinoïdes en solution.

Classiquement, les complexes des métaux sont des molécules constituées d'un centre métallique (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os) lié à des ligands qui peuvent être des atomes (par exemple Cl) ou des molécules (par exemple le sulfure de dioctyle). Généralement, on distingue deux classes de ligands, les ligands L qui apportent une paire d'électrons à la sphère de coordination du métal et les ligands X qui n'apportent qu'un seul électron. Dans le cas des ligands L, la liaison métal-ligand est assurée par les deux électrons apportés par le ligand. On peut citer par exemple les sulfures et les phosphines qui portent au moins une paire d'électrons libres sur l'atome de soufre ou de phosphore (Figure I.20). Dans le cas des ligands X, la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal. Par exemple, les halogènes (F, Cl, Br, I) sont tous des ligands X. Dans le modèle ionique, qui est un modèle alternatif, les ligands X sont considérés sous leur forme anionique X⁻, ainsi le ligand chlore devient un chlorure Cl⁻. L'électron supplémentaire attribué au ligand X provient bien du métal mais le système métal-ligand est désormais décrit comme un ligand X⁻ en interaction avec un métal M⁺.

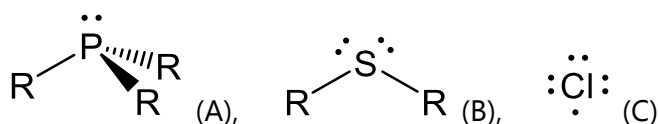
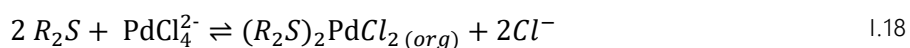


Figure I.20 : Formule des ligands pouvant former des complexes avec les platinoïdes. Ligand L : (A) une phosphine, (B) un sulfure. Ligand X : (C) atome de chlore.

Dans le cas d'un ligand de type sulfure de dioctyle et d'un chloro-complexe de palladium(II) on observe la réaction d'extraction suivante (équation I.18)¹²⁸ :



On constate que dans le cas d'un ligand sulfure, deux molécules de ligand se lient au palladium(II) (comme pour le Cyanex®302). Une seule molécule de ligand peut être impliquée comme dans le cas des α -hydroxyoxime.

I.5 EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

Une autre technique pour la récupération de métaux en solution est l'extraction solide-liquide qui s'est développée après l'extraction liquide-liquide. Les supports solides peuvent alors être fonctionnalisés par les ligands utilisés en extraction liquide-liquide afin de permettre un piégeage de l'élément cible sur le matériau. Les mécanismes d'extraction sont dans la plupart des cas identiques.

La phase solide est conçue pour retenir les métaux présents dans la phase liquide. Les procédés d'extraction solide-liquide sont idéalement réversibles et se décomposent en deux étapes : une première étape de chargement du support solide en ions métalliques puis une seconde étape d'élution. La première étape permet de sélectivement retenir le métal cible présent dans la phase aqueuse. La deuxième étape, l'élution, permet de récupérer ce qui a été piégé dans le

support solide. Après l'étape d'élution, le support solide peut accomplir un second cycle chargement/élution et ainsi de suite en fonction des performances du support.¹²⁹ Généralement, les matériaux utilisés en extraction solide-liquide sont constitués de deux composants :

- Un support solide
- Un agent complexant immobilisé dans le support

Le principal avantage de cette approche est sa sélectivité importante (fortement dépendante du choix de l'agent complexant).⁴⁷ Ce facteur est décisif lorsque l'on est amené à séparer des éléments avec des propriétés similaires au sein de mélanges complexes contenant d'autres métaux comme c'est le cas des effluents acides des DEEE. Cette méthode évite également l'utilisation de solvants contrairement à l'extraction liquide-liquide.⁴⁷

Des matériaux usuellement employés en extraction solide-liquide pour extraire le palladium(II) en solution sont présentés dans cette partie. La diversité des supports solides et des agents complexants sera évoquée.

I.5.1 LES RÉSINES POLYMÉRIQUES

Les résines polymériques, que ce soit des résines échangeuses d'ions ou des résines complexantes (ou chélatantes), sont les plus répandues et se comptent en dizaines de milliers de produits commerciaux.⁴⁷ Ces résines sont constituées d'une matrice polymérique réticulée (le plus souvent un copolymère de styrène-di-vinylbenzène) sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels qui vont déterminer l'affinité de la résine.¹³⁰ Les résines échangeuses d'ions, ou plus précisément échangeuses d'anions dans le cas des EGP, possèdent des groupements fonctionnels analogues à ceux évoqués dans la partie extraction liquide-liquide. Par conséquent, pour la récupération ou la séparation du palladium(II), on retrouve des résines greffées avec des ammoniums quaternaires (Varion® ATM,¹⁰ Purolite® A-850,¹³¹ Amberlite® IRA-958,¹³¹ Amberlyst® A-26,¹³² Dowex® 1-X10,¹³³ etc.), des amines (Varion® ADAM,¹⁰ Amberlite® IRA-93,¹³⁴ etc.) ou des phosphoniums.¹³⁵ Par exemple, Wolowicz et Hubicki¹³⁶ ont étudiés l'extraction de Pd(II) par des résines Lewatit® MP-500 et Lewatit® MP-500A. Ces deux résines très similaires sont greffées par des groupements ammoniums quaternaires. Leur capacité d'extraction sont respectivement de 9,70 mg.g⁻¹ et de 9,50 mg.g⁻¹ ([HCl] = 0,1 mol.L⁻¹; [NaCl] = 1,0 mol.L⁻¹). Les effets du milieu d'extraction sont mesurés : comme pour l'extraction liquide-liquide, les capacités d'extraction des résines diminuent avec l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique.

Les résines complexantes contiennent des groupements fonctionnels de type sulfures (Spheron® Thiol,¹³⁷ Duolite® GT-73,¹³⁸ etc.), des organophosphorés (Merrifield® modifiée^{139,140}) et des oximes (Polyorgs® 17¹⁴¹, Duolite® ES 346,¹⁴² etc.). Étrangement, on ne retrouve quasiment pas de résine avec des sulfures de dialcyle, alors même que ces derniers sont extrêmement sélectifs du palladium(II) en extraction liquide-liquide. L'explication la plus plausible pourrait venir de la faible stabilité chimique des ligand soufrés.¹⁴³

Il existe également des résines polymériques (copolymère de polystyrène-divinylbenzène, cellulose) imprégnées. La porosité de la résine est comblée par un ligand organique (le plus souvent un ligand issu de l'extraction liquide-liquide).⁴⁷ Par exemple, Rovira *et al.*¹⁴⁴ ont étudié

l'extraction de Pd(II) par une résine de polystyrène-divinylbenzène imprégnée par de Aliquat® 336 ($[HCl] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $C_{OPd} = 0,47 \text{ mmol.L}^{-1}$; capacité = $0,188 \text{ mmol.g}^{-1}$). De la même manière que pour l'extraction liquide-liquide, l'extraction de Pd(II) diminue lorsque la concentration en acide chlorhydrique augmente. De nombreuses études académiques existent sur le sujet mais ces résines n'ont pas encore été déployées à plus grande échelle. La stabilité opérationnelle de ces matériaux est limitée en raison du lessivage de la molécule extractante au cours des procédés hydrométallurgiques.^{47,145}

Au sein des résines polymériques, des supports constitués d'un bio-polymère, le plus souvent de la cellulose (un polysaccharide de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ composé de plusieurs unités de $\beta(1-4)$ D-glucose) ou du chitosan (un autre polysaccharide composé de poly($\beta(1-4)$)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose) sont également développés.¹⁴⁶ Ces supports sont par la suite modifiés (par imprégnation ou par greffage) afin d'améliorer les capacités d'extraction. Par exemple, Kumar *et al.*¹⁴⁷ ont étudié l'extraction du palladium(II) par une résine de chitosan imprégnée par l'Aliquat® 336 (pH = 1-8). L'extraction de Pd(II) est maximale à pH = 3,5-4 et la capacité maximale du matériau est de $187,61 \text{ mg.g}^{-1}$.

Les résines polymériques possèdent une grande capacité d'extraction, comprise entre 3 et 5 millimoles de métal par gramme de résine. Sayin *et al.*¹⁴⁸ ont par exemple synthétisé une résine à base de 1,3,5-Triazine-Pentaéthylènehexamine présentant une capacité record de $517 \text{ mg}_{Pd}/\text{g}$ en milieu HCl (soit environ $4,86 \text{ mmol}_{Pd}.\text{g}^{-1}$).

Cependant, ces résines présentent des inconvénients majeurs. Généralement la cinétique de sorption est très lente et nécessite environ 24 heures avant d'atteindre l'équilibre avec la saturation du support solide par le métal. Des travaux de recherche tentent de résoudre ce problème notamment par le développement de résines macroporeuses améliorant la diffusion au sein du matériau. Le deuxième inconvénient de ces résines est le phénomène de gonflement au contact de la phase liquide. Cela devient vraiment problématique lorsque l'on souhaite travailler en flux en continu dans une colonne où le volume du lit de résine change avec la composition de l'éluant par exemple. Une approche alternative est le développement de résines hyper-réticulées pour éviter ce phénomène de gonflement. De manière générale, l'étape de réticulation génèrent une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux.¹⁴⁹

De nombreux travaux de recherche proposent d'autres supports solides pour l'extraction du palladium(II) de façon à limiter les inconvénients des résines et obtenir des capacités d'extraction toujours plus importantes. Les travaux de Sabermahani *et al.*^{150,151} utilisent des alumines modifiées (greffées par du PEI (polyéthylèneimine) et imprégnées par du 5-Br-PADAP) pour la récupération de Pd(II). Pellet-Rostaing *et al.*¹⁵² développent le greffage de nanoparticules de zircon par de l'acide thioctique et de l'acide alendronique pour l'extraction de palladium(II) issu d'effluents industriels de DEEE. Le matériau développé permet d'extraire sélectivement 98,1 % de Pd(II) d'une solution contenant également du fer, du nickel, du cuivre et de l'or (concentrations initiales : $[Fe] = 4600 \text{ mg.L}^{-1}$, $[Ni] = 3940 \text{ mg.L}^{-1}$, $[Cu] = 1320 \text{ mg.L}^{-1}$, $[Pd] = 1,58 \text{ mg.L}^{-1}$, $[Au] = 0,12 \text{ mg.L}^{-1}$). En conditions acides (pH = 0,3), le matériau montre une capacité d'extraction du palladium(II) de $44,6 \text{ mg.g}^{-1}$ et est capable d'opérer sur 5 cycles d'extraction / élution quasiment sans perte de capacité (solution d'élution : $[HCl] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, [thiourée] = $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Les travaux de Gys *et al.*¹⁵³ concernent l'extraction de Pd(II) par du TiO_2 mésoporeux

($sp = 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) greffé par de l'acide 3-mercaptopropylphosphonique. La capacité d'extraction du palladium est de $34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ mais Pd(II) est co-extraît avec le fer qui est retenu par le support solide. Les silices mésoporeuses organisées sont également très étudiées comme supports solide pour la récupération des platinoïdes.^{9,47,146}

I.5.2 LES SUPPORTS À BASE DE SILICE

Les supports à base de silice présentent deux avantages considérables comparés aux résines polymériques : (1) en raison de la structure minérale rigide de la silice, ces supports ne gonflent pas au contact de la phase aqueuse, (2) en raison de la dimension des pores (généralement de l'ordre de la dizaine de nanomètres) les cinétiques de sorption/désorption sont beaucoup plus rapides que celles des résines polymériques.⁴⁷

Industriellement, les silices modifiées sont utilisées pour traiter des produits à haute valeur ajoutée et dans des applications qui nécessitent de petites quantités d'adsorbants, par exemple pour la séparation et la récupération de protéines ou de substances bio-actives.⁴⁷ Ce type de support est transposable à la récupération des platinoïdes, métaux chers et présents en faibles quantités (de l'ordre du ppm). C'est dans cette optique que IBC Advanced Technologies a développé la technologie SuperLig® ou technologie MRT (Molecular Recognition Technology) évoquée au paragraphe I.2.1.3.¹⁵⁴ La structure exacte de ces composés n'est pas connue mais on sait que ce sont des gels de silice modifiés par des groupements fonctionnels apportant une sélectivité vis-à-vis de certains métaux en solution. Cette utilisation industrielle démontre l'intérêt économique des gels de silice. Parmi les supports à base de silice, les silices mésoporeuses organisées (taille des pores comprises entre 2 et 50 nm)¹⁵⁹ sont particulièrement prometteuses notamment en raison de leurs propriétés poreuses importantes. En 1990, les travaux de Yanagisawa *et al.*¹⁵⁵ présentent un matériau mésoporeux constitué de plusieurs couches de kanémite ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) entre lesquelles est intercalé un surfactant de type ammonium quaternaire ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ avec $n=12, 14, 16$ ou 18). Après condensation, la formation d'un réseau tridimensionnel de SiO_2 est observée. En 1992, les travaux de Beck *et al.*¹⁵⁶ font émerger une nouvelle classe de matériaux mésoporeux, la famille des M41S qui comprend notamment la MCM-41, la MCM-48 et la MCM-50 (MCM : Mobil Composition of Matter). Des tensioactifs de type ammonium quaternaire organisent le réseau poreux et conduisent à des matériaux mésostructurés. En 1995, les travaux de Huo *et al.*¹⁵⁷ mettent en évidence une nouvelle classe de solides mésoporeux, les SBA (SBA : Santa Barbara Amorphous) dont la plus connue, la SBA-15, est obtenue en conditions acides à l'aide du Pluronic 123 (copolymère tribloc composé de poly(éthylène glycol) et de poly(propylène glycol)).¹⁵⁸ Par la suite de nombreuses autres structures ont été synthétisées: MSU¹⁵⁹, TUD¹⁶⁰, CMI¹⁶¹, FDU¹⁶².

I.5.2.1 GÉNÉRALITÉ SUR LA SILICE MCM-41

La famille des M41S est composée de différents types de structures avec des organisations bien différentes. On trouve à la Figure I.21A les représentations schématiques les plus courantes : la MCM-41 avec une symétrie hexagonale, la MCM-48 avec une symétrie cubique ou encore la MCM-50 de phase lamellaire.

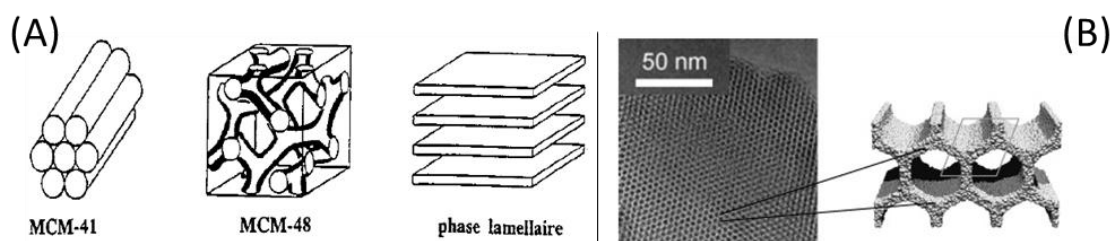


Figure I.21 : Représentation schématique des différentes mésostructures appartenant à la famille M41S (A), image TEM de la structure en nid d’abeille de la MCM-41 et représentation schématique des pores unidimensionnels de forme hexagonal (B).^{163,164}

La MCM-41 est de loin le matériau le plus étudié, notamment en raison de sa surface spécifique importante et de son volume poreux conséquent (Tableau I.9). Les pores de ce matériau sont très uniformes (Figure I.21B), la distribution de la taille de ses pores est de ce fait très étroite. Son système de pores est unidirectionnel et disposé selon une structure en nid d’abeille sur des échelles de longueurs micrométriques. Étant donné que la MCM-41 est constituée de silice amorphe, elle n’a pas de cristallinité au niveau atomique. Par conséquent, aucune réflexion ne peut être observée à des degrés supérieurs à $2\theta = 10^\circ$. Par contre, l’organisation à longue distance des pores permet l’observation de signaux aux bas angles.¹⁶⁴

Tableau I.9 : Données attendues pour une MCM-41.¹⁶⁴

Données	Valeurs
Surface spécifique BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	700 – 1500
Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,6 – 1,3
Taille des pores (nm)	2 – 4
Taille des particules (μm)	0,1–10

I.5.2.2 SYNTHÈSE DE LA MCM-41

Il existe plusieurs protocoles de synthèse de la MCM-41 qui seront détaillées dans le chapitre matériel et méthodes. Les principaux réactifs entrant dans la composition d’une MCM-41 sont le solvant (H_2O), le co-solvant (alcools, ammoniacque, etc.), la source de silice (orthosilicate de tétraéthyle : TEOS ou l’orthosilicate de tétraméthyle : TMOS) et le tensioactif (bromure de cetyltriméthylammonium : CTAB).

I.5.2.2.1 SOURCES DE SILICE ET MÉCANISME D’HYDROLYSE DE L’ALCOXYSILANE

La source de silice constitue les parois du réseau mésoporeux. Ce sont souvent des alcoxy-silanes de formule générale $\text{Si}(\text{OR})_n$ qui sont choisis. Les précurseurs le plus couramment utilisés sont l’orthosilicate de tétraéthyle^{165–167} de formule $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (TEOS) et l’orthosilicate de tétraméthyle de formule $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS)¹⁶⁴, représentés sur la Figure I.22.

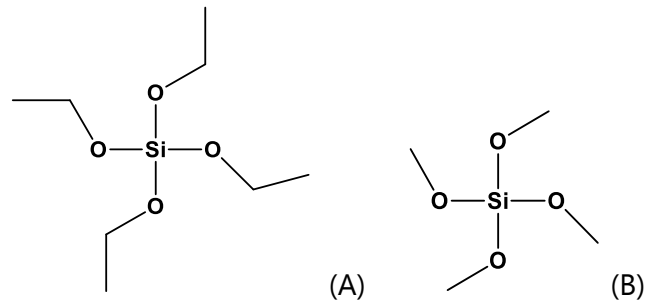
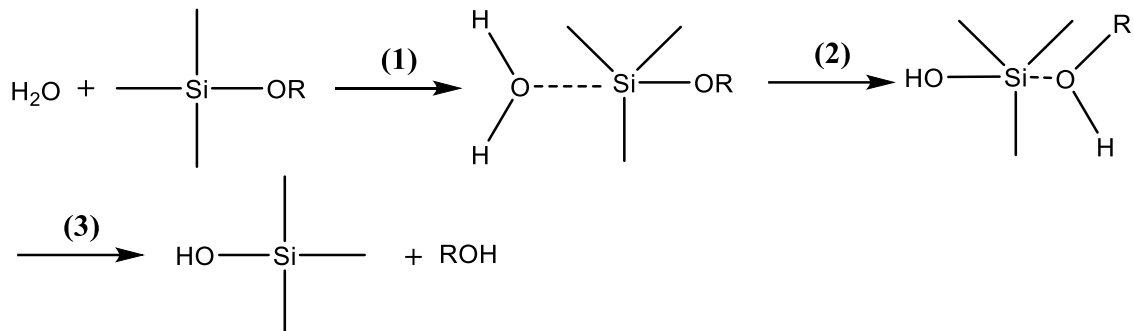


Figure I.22 : Formules topologiques du TEOS (A) et du TMOS (B).

La réaction d'hydrolyse a lieu en trois étapes (Figure I.23) et permet de former des groupements silanols.



- (1) addition nucléophile de la molécule d'eau sur l'atome de silicium
- (2) transfert d'un proton de la molécule d'eau à un groupement alcoxo
- (3) élimination de la molécule d'alcool

Figure I.23 : Mécanisme général de l'hydrolyse d'un alcoxysilane.¹⁶⁸

Plusieurs paramètres influencent cette réaction notamment le type de catalyse utilisé (basique ou acide). L'étape suivante fait intervenir des mécanismes de condensation d'un alcoxysilane. Les réactions de condensation mobilisent les groupements silanols formés lors de l'étape précédente et conduisent à la formation de liaisons Si-O-Si. Il existe deux types de réactions comme on peut le voir sur la Figure I.24, soit une réaction d'oxolation (1) soit une réaction d'alcoxolation (2). On comprend ainsi comment le réseau tridimensionnel parvient à se créer.

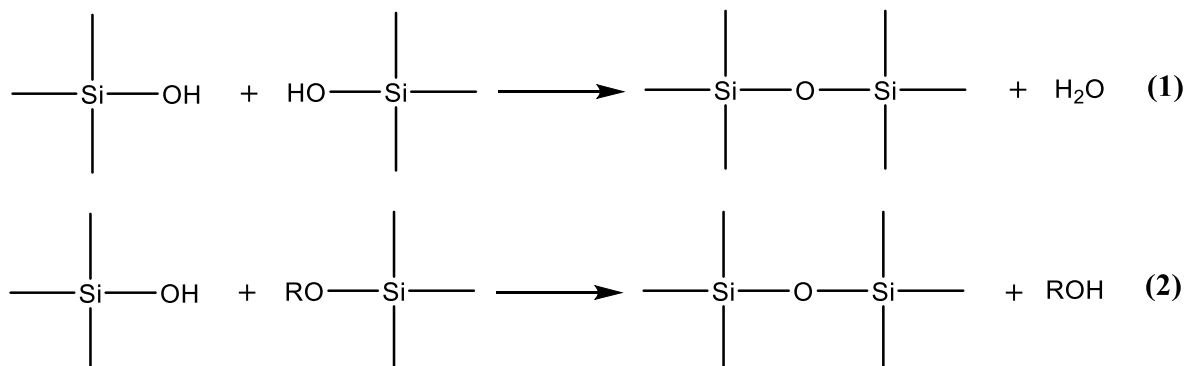


Figure I.24 : Réaction d'oxolation (1) et d'alcoxolation (2).¹⁶⁸

I.5.2.2.2 LE TENSIOACTIF

Le tensioactif agit en tant que structure pour l'architecture hexagonale des MCM-41.¹⁶⁴

Son caractère amphiphile lui confère la capacité spontanée de s'organiser de façon particulière dans un solvant : il peut former des agrégats ou des micelles. Dans une phase aqueuse, les molécules de tensioactif ont tendance à s'associer pour minimiser les interactions répulsives entre leur partie lipophile et le milieu. Au-delà d'une certaine concentration en tensioactif dite concentration micellaire critique (CMC), on observe l'apparition de micelles, agrégats sphériques où les têtes polaires du tensioactif sont au contact de la phase aqueuse, tandis que les queues hydrophobes sont tournées vers l'intérieur de la structure. En dépassant la CMC et en se plaçant dans les bonnes conditions, des micelles cylindriques se forment et s'organisent en phase hexagonale. Si la condensation des alcoxysilanes intervient autour des phases hexagonales on obtient un réseau de silice à l'architecture hexagonale : la « structure en nids d'abeilles ».

Il faut noter que de nombreux paramètres influencent la structure du matériau final obtenu. Par exemple, la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif a un impact direct sur la taille des pores du matériau.¹⁶⁹ Le plus souvent c'est le bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB) présenté en Figure I.25 qui est utilisé.^{165-167,170} Des voies de synthèse utilisant du bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB) ou du bromure de tétradécyl triméthylammonium (TTAB)¹⁶⁴ sont possibles mais restent moins courantes. Les conditions expérimentales comme la température, le pH, la salinité ou la concentration en tensioactif, ont également une influence. Cela orientera nécessairement l'auto-assemblage vers une structure donnée.^{171,172}

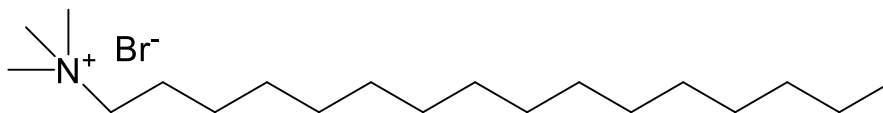


Figure I.25 : Formule topologique du CTAB.

I.5.2.2.3 LE CO-SOLVANT

Le co-solvant (la plupart du temps un alcool) permet de solubiliser la source de silice et peut modifier la morphologie du matériau mésoporeux, principalement la taille et la forme des grains. L'utilisation d'un co-solvant ne semble pas nécessaire mais est très répandue dans différents protocoles.^{164,165,167,173}

I.5.2.2.4 L'AGENT MINÉRALISANT

Le rôle de l'agent minéralisant est de catalyser la réaction d'hydrolyse des alcoxysilanes. Celui-ci peuvent être acide ou basique en fonction de l'approche désirée. Généralement l'hydroxyde de sodium¹⁶⁶ (NaOH) ou l'hydroxyde de tétraméthylammonium¹⁷⁴ (TMAOH) sont les plus couramment utilisés en catalyse basique. De plus, les travaux de Lin *et al.*¹⁷⁵ ont montré qu'il était aussi possible d'avoir recours à des bases faibles (méthylamine, diméthylamine, éthylamine et diéthylamine) pour la synthèse d'une MCM-41. D'autre part, dès 1992, Beck *et al.*¹⁷⁴ ont montré que l'acide sulfurique pouvait être utilisé en catalyse acide. Plus tard, Huo *et al.*¹⁷⁶ ont montré

que l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique pouvaient être utilisés pour synthétiser une MCM-41. Ces exemples sont loin d'être exhaustifs ; les voies de synthèse de la MCM-41 sont nombreuses.

I.5.2.3 LES SILICES GREFFÉES

Le greffage est un mode de fonctionnalisation qui repose sur la création d'une liaison chimique entre les groupements silanols de surface du réseau mésoporeux de la silice et la molécule apportant de la sélectivité (Figure I.26). Avec cette approche, la molécule est immobilisée au sein du matériau.

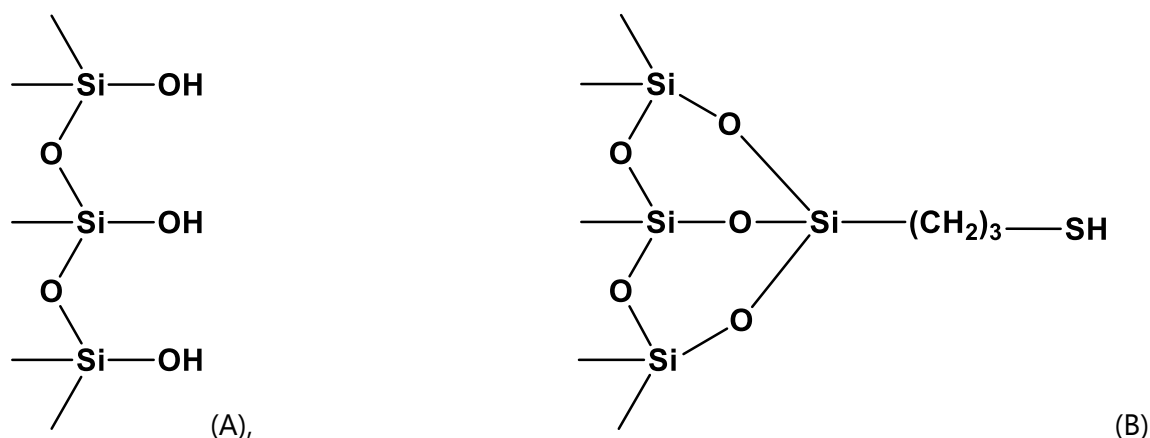


Figure I.26 : Représentation schématique des fonctions chimiques à la surface des pores d'une silice mésoporeuse. Silice vierge (A), silice greffée par des groupements (3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane (B).

De la même façon que pour les résines polymériques, le choix des molécules greffées à la surface des silices a fortement été inspiré par la nature des extractants de l'extraction liquide-liquide. Ainsi, on retrouve des amines, des ammoniums, des phosphoniums, des sulfures et des composés à la fois soufrés et azotés comme la thiourée parmi les molécules fonctionnalisées (Tableau I.10). Au départ, ce sont principalement des silices commerciales qui ont été greffées comme les silices Silichrome® ou des gels de silice. Puis, progressivement les auteurs ont orienté leurs travaux vers des silices de synthèse comme les SBA-15 ou les MCM-41 possédant une surface spécifique et un volume poreux très importants respectivement de l'ordre de 1000 m².g⁻¹ et 1 cm³.g⁻¹.¹⁷⁰ Il semblerait que cette voie ait été suivie dans une optique d'amélioration des capacités de récupération des supports à base de silice. C'est en tout cas ce que laisse suggérer les travaux de Huynh *et al.*^{177,178} sur l'adsorption sélective de l'uranium(IV) par une silice greffée par des groupement amines. En effet, les auteurs ont constaté que le facteur limitant pour la récupération de U(IV) est la surface spécifique de leur silice, ou plus précisément la densité des groupements fonctionnels amines. Pour une silice greffée, la densité des groupements fonctionnels est directement liée aux nombres de silanols par unité de surface dans la porosité de la silice et donc à sa surface spécifique. Les matériaux rassemblés dans le Tableau I.10 concernent la récupération ou la préconcentration du palladium(II) en mode batch (Tikhomirova *et al.*¹⁷⁹, Volchkova *et al.*¹⁸⁰) ou en mode continu (Seshadri *et al.*¹⁸¹, Sharma *et al.*¹⁸²). Bai *et al.*¹⁸³ ont constaté une sélectivité supérieure à 90 % pour leur matériau (macro-cycles greffés) vis-à-vis du palladium(II) par rapport à 13 autres métaux (Cs, Fe, Mo, Na, Nd, Ni, Ru, Sr, Zr, Rb, Ba, Cd, Cr). En mode continu, 5 cycles ont été réalisés sans perte de capacité, l'éluion la plus performante est réalisée avec de la thiourée (thiourée = 1 %, [HNO₃] = 1 mol.L⁻¹

¹). On constate également que les temps de contact sont relativement courts (Tableau I.10), tous en dessous de 2 heures (excepté pour le matériau de Kang *et al.*¹⁸⁴), et le matériau de Losev *et al.*¹⁸⁵ atteint même l'équilibre en deux minutes ($C_{OPd} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Les capacités d'adsorption du palladium(II) sont pour la plupart inférieures à 1 mmol.g^{-1} . Les matériaux de Lotfi Zadeh Zhad *et al.*¹⁸⁶ (une SBA-15 et une MCM-41 greffées par des groupements amines) ont des capacités remarquables de 1,81 et $1,76 \text{ mmol.g}^{-1}$. Le matériau est sélectif du palladium(II) en présence d'autres ions en mode continu (Na, K, Cs, Ca, Mg, Fe, Cd, Mn, Pb, et Cr). La désorption permet de récupérer 90 % du palladium adsorbé avec un mélange thiourée/HCl ([thiourée] = $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, [HCl] = 2 mol.L^{-1}).

Tableau I.10 : Silices greffées utilisées pour la récupération ou la préconcentration du palladium(II) et leurs principales caractéristiques.

Silice	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Greffage	Phase aqueuse	[Pd] mol.L ⁻¹	Capacité	Temps de contact (min)	Référence
Sili-chrome® S-120	120	Amine et ammonium	pH = 1	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻³ mmol.g ⁻¹	30	Tikhomi-rova <i>et al.</i> ¹⁷⁹
Sili-chrome® S-120	120	Amine et ammonium	[HNO ₃] = 0,1 mol.L ⁻¹	2.10 ⁻³	0,40 mmol.g ⁻¹	40	Volchkova <i>et al.</i> ¹⁸⁰
Gel de silice	500	Mercapto-propyle	[HCl] = 6 mol.L ⁻¹	5.10 ⁻³	0,50 mmol.g ⁻¹	2	Losev <i>et al.</i> ¹⁸⁷
Gel de silice	500	[(2-(triéthoxysilyl)éthyl)thio]benzène	pH = 1	1.10 ⁻³	0,36 mmol.g ⁻¹		Seshadri <i>et al.</i> ¹⁸¹
Gel de silice	500	2-[(2-(triéthoxysilyl)éthyl)thio]aniline	pH = 1	1.10 ⁻³	0,64 mmol.g ⁻¹		Seshadri <i>et al.</i> ¹⁸¹
Sili-chrome® S-80	78	Dithiooxamides	pH = 5,2	4.10 ⁻³	0,2 mmol.g ⁻¹	10	Kravchenko <i>et al.</i> ¹⁸⁸
Gel de silice	250	Thiourée			0,28 mmol.g ⁻¹		Liu <i>et al.</i> ¹⁸⁹
Silice grade analytique	235	Amine et thiourée	pH = 4	4.10 ⁻³	0,73 mmol.g ⁻¹	120	Sharma <i>et al.</i> ¹⁸²
Silice	72	Amine et éther	[HNO ₃] = 0,1 mol.L ⁻¹	5.10 ⁻³	0,53 mmol.g ⁻¹	30	Bai <i>et al.</i> ¹⁸³
SBA-15	721	Thiol		1.10 ⁻³	0,098 mmol.g ⁻¹	720	Kang <i>et al.</i> ¹⁸⁴
SBA-15	741	Amine	pH = 7	9.10 ⁻³	1,81 mmol.g ⁻¹		Lotfi Zadeh Zhad <i>et al.</i> ¹⁸⁶
MCM-41	946	Amine	pH = 7	9.10 ⁻³	1,76 mmol.g ⁻¹		Lotfi Zadeh Zhad <i>et al.</i> ¹⁸⁶

Dans la plupart des cas présentés dans le Tableau I.10, l'extraction du palladium(II) est réalisée en conditions légèrement acides (0 < pH < 7) excepté pour le matériau de Losev *et al.*¹⁸⁵ ([HCl] = 6 mol.L⁻¹). D'autre part, comme nous l'avons déjà évoqué dans la partie spéciation des platinoïdes, il est fort probable qu'à des concentrations faiblement acides, une grande variété d'aqua-chloro-complexes apparaissent. Cela complique assurément la récupération du métal en solution.

Les solutions d'élution des platinoïdes sont toutes composées de thiourée.⁴⁷

I.5.2.4 LES SILICES IMPRÉGNÉES

L'imprégnation repose sur l'adsorption d'une molécule complexante à la surface du réseau poreux de la silice sans création de liaison chimique (Figure I.27). Afin de rester immobilisé et éviter son lessivage par la phase aqueuse, le ligand doit posséder un caractère lipophile. C'est pourquoi les molécules extractantes issues du domaine de l'extraction liquide-liquide sont particulièrement adaptées. Dans ce cas, la phase solide du support de silice peut être assimilée à une phase organique en accueillant la molécule extractante. L'avantage de l'imprégnation est sa simplicité de mise en œuvre. Contrairement à des ligands greffés, la molécule imprégnée conserve tous ses sites de coordination et reste libre dans la matrice solide. Elle peut ainsi s'orienter facilement, d'autant plus lorsque plusieurs ligands sont nécessaires pour remplir la sphère de coordination du métal lors de la formation du complexe.

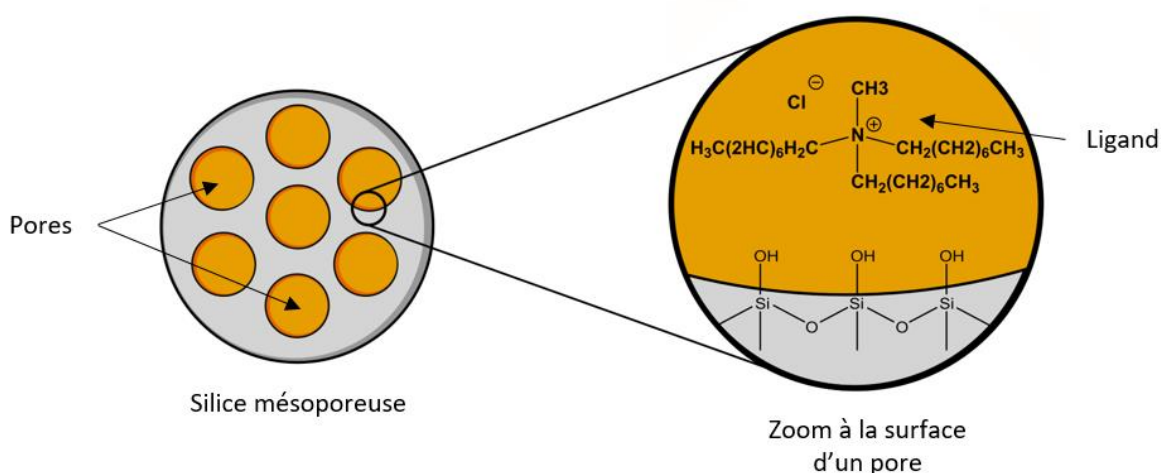


Figure I.27 : Représentation schématique d'une particule de silice mésoporeuse imprégnée par de l'Aliquat® 336.

Dans la littérature, on trouve une seule référence sur l'imprégnation de silices mésoporeuses pour la récupération du palladium(II). Ce sont les travaux de Sharma *et al.*¹⁹⁰ qui utilisent une silice SBA-15 (surface spécifique = $928 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, taille des pores = $9,3 \text{ nm}$, volume des pores = $1,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) imprégnée par de l'Aliquat® 336. L'étude porte sur la récupération du palladium(II) en mode batch et en mode continu. En batch, une capacité de $212,76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a été mesurée (soit $2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) dans les meilleures conditions ($[\text{Pd}] = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{matériau}} = 0,1 \text{ g}$, volume = 20 ml , agitation = 110 rpm , $\text{pH} = 4$, milieu HCl). Le matériau est régénéré avec une solution à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de thiourée (99,5 % de palladium récupéré) et est capable d'opérer sur 3 cycles.

La récupération du palladium atteint son optimum à $\text{pH} = 4$. En considérant le diagramme de spéciation du palladium(II) à la Figure I.1 dans le chapitre I.1.3.1, ce sont surtout les espèces $\text{Pd}(\text{Cl})^+$, $\text{Pd}(\text{OH})^+$ et $\text{Pd}(\text{OH})_2$ qui seront présentes en solution et non le $\text{Pd}(\text{Cl})_4^{2-}$ comme le laisse suggérer la publication. Dans ce cas, on peut légitimement se poser la question du rôle de l'échangeur d'anion, l'Aliquat® 336, lorsque les espèces en solution sont toutes cationiques. Comment peut-il se former des paires d'ions dans de telles conditions ? D'autant plus que la valeur annoncée pour la capacité du matériau semble largement surestimée si cet extractant est le seul responsable de la récupération du Pd(II). En effet, selon les données communiquées,

0,8 g d'Aliquat® 336 ont été imprégnés dans 1 g de silice, soit environ $1 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{ALQ336}} \cdot \text{g}_{\text{matériau}}^{-1}$. Si la capacité est de $212.76 \text{ mg}_{\text{Pd}} \cdot \text{g}_{\text{matériau}}^{-1}$, comme annoncé, soit environ $2 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{Pd}} \cdot \text{g}_{\text{matériau}}^{-1}$, alors cela implique que chaque molécule d'Aliquat® 336 parvient à récupérer 2 complexes de palladium, quand bien même ces derniers sont majoritairement sous une forme cationique à $\text{pH} = 4$. Cependant, le mécanisme entre le complexe $\text{Pd}(\text{Cl})_4^{2-}$ et l'Aliquat® 336 a déjà été détaillé dans la partie extraction liquide-liquide (paragraphe I.4.1.1) : chaque complexe métallique est lié à 1 seul ligand.⁸⁷ L'étude aurait permis une meilleure compréhension du mécanisme d'extraction si des expériences avaient été réalisées en parallèle sur une silice non fonctionnalisée. À $\text{pH} = 4$, on peut supposer que les groupements silanols à la surface de la silice sont susceptibles de participer au piégeage du palladium. On comprend pourquoi la spéciation de ces métaux est déterminante pour la compréhension des mécanismes. Cette réflexion peut largement s'étendre aux études sur les silices greffées (paragraphe I.5.2.3).

Autant pour les silices greffées que pour les silices imprégnées, il y a un réel manque de résultats sur l'extraction du palladium(II) en conditions plus représentatives des milieux réels et en particulier des effluents des DEEE, c'est-à-dire en conditions acides concentrés ($[\text{acide}] = 0,1\text{-}8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Si l'extraction des platinoïdes par les silices mésoporeuses imprégnées se révèle particulièrement prometteuse, ces particules de faible granulométrie (0,1 à 10 μm en fonction des protocoles de synthèse)¹⁷⁰ ne sont pas adaptées à une utilisation pour le traitement d'effluents à l'échelle industrielle. Leur taille micrométrique rend difficile leur manipulation dans les réacteurs discontinus et engendre des problèmes de perte de charge et colmatage dans les systèmes en continu à lit fixe. La mise en forme permet de s'affranchir de ces inconvénients et généralement d'améliorer la résistance mécanique du matériau final.^{191,192}

I.6 MISE EN FORME DE SILICES MÉSOPOREUSES MICROMÉTRIQUES

Le Tableau I.11 rassemble différentes approches pour la mise en forme de silices mésoporeuses.

Tableau I.11 : Différentes mises en forme de silice MCM-41, MCM-48 ou SBA-15 accompagnées de leurs caractéristiques.

Forme	Dimensions (mm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Résistance mécanique (MPa)	Milieu d'utilisation	Référence
Granulé	3 x 4	554-355	3,4	Phase gaz	Chandrasekar <i>et al.</i> ¹⁹²
Granulé	3 x 4	392	8,3	-	Magalhaes <i>et al.</i> ¹⁹³
Granulé	3 x 2	59,1	6,1	Phase gaz	Sharma <i>et al.</i> ¹⁹⁴
Granulé	2 x 5	391	1,5	Phase gaz	Wadi <i>et al.</i> ¹⁹⁵
Granulé	0,35-2	264	-	Phase liquide (phénol)	Martinez <i>et al.</i> ¹⁹⁶
Monolithe	0,5-30	239	0,8	-	Vasiliev <i>et al.</i> ¹⁹⁷
Monolithe	~16	330	0,078	-	Yildiz <i>et al.</i> ¹⁹⁸
Pastille	5 x 2	185	0,4	Phase gaz	Klinthong <i>et al.</i> ¹⁹⁹
Pastille	5 x 5	578	4,2	Phase liquide (toluène)	Topka <i>et al.</i> ²⁰⁰
Billes creuses	1,3-2	-	-	Phase aqueuse pH = 6	Wang <i>et al.</i> ²⁰¹
Billes	4	-	-	Phase aqueuse [HNO ₃] = 2 mol.L ⁻¹	Ji <i>et al.</i> ²⁰²
Billes	2,5	-	-	Phase aqueuse pH = 1-6	Mohammedi <i>et al.</i> ²⁰³

L'extrusion conduisant à l'obtention de granulés de silice est une des méthodes les plus répandues. La poudre de silice mésoporeuse (MCM-41, SBA-15 par exemple) est mélangée à un liant inorganique (bentonite, attapulgite, kaolinite, boehmite) qui améliore les propriétés mécaniques des granulés et à un liant organique (la méthylcellulose) qui permet de conserver la cohésion du matériau lors du processus d'extrusion et de générer une macroporosité. Après l'ajout de l'eau, une pâte est obtenue puis extrudée, séchée, découpée et calcinée afin d'obtenir les granulés (Figure I.28).

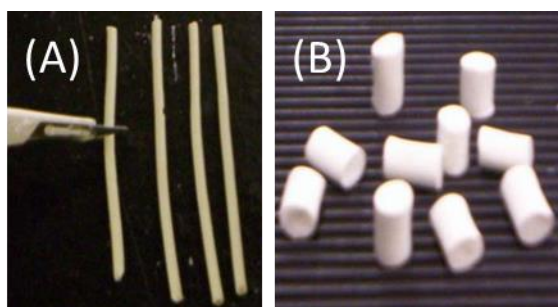


Figure I.28 : (A) Pâte extrudée après séchage. (B) Granulés après calcination (Chandrasekar *et al.*¹⁹²).

Chandrasekar *et al.*¹⁹² ont réalisé des granulés à partir de silice mésoporeuse de type SBA-15 pour une application en catalyse en phase gazeuse. Dans un premier temps, la silice SBA-15, la bentonite, le TEOS (agent réticulant) et la méthylcellulose sont mélangés à sec. De l'eau distillée est ensuite ajoutée au mélange afin de former la pâte d'extrusion qui est ensuite mélangée, extrudée, coupée puis séchée à 120 °C. Enfin, les granulés sont calcinés à 550 °C pendant 24 heures avec une rampe de 5°C/min. Les différentes compositions donnent lieu à des propriétés mécaniques et structurales différentes. L'ajout de bentonite améliore les propriétés mécaniques (augmentation de la résistance mécanique de 1 MPa à 3,6 MPa), mais altère les propriétés poreuses : en passant de 2,2 %m à 10,3 %m (bentonite), la surface spécifique diminue de 554 m².g⁻¹ à 355 m².g⁻¹ et le volume poreux de 0,77 cm³.g⁻¹ à 0,60 cm³.g⁻¹. Les isothermes d'adsorption/désorption et les diffractogrammes de rayons X indiquent que l'organisation poreuse de la SBA-15 est conservée lors de la mise en forme avec une diminution de la surface spécifique et du volume poreux par rapport à la poudre mésoporeuse. Une information sur la distribution de la taille des pores aurait permis d'en apprendre davantage sur la nature de la porosité. Le matériau final le plus résistant (4,7 MPa) est composé de SBA-15 (12,2 %m), bentonite (9,8 %m), méthylcellulose (9,8 %m), TEOS (3,3 %m) et eau distillée (65 %m) et génère des granulés de 4 mm sur 3 mm.

Magalhaes *et al.*¹⁹³ ont utilisé une voie de synthèse similaire pour la réalisation de granulés de silice sans liants inorganiques. La poudre de SBA-15 non calcinée (80 %) est d'abord mélangée avec la méthylcellulose (20 %), puis de l'eau distillée est ajoutée pour former la pâte d'extrusion (4 mL d'eau par gramme de silice). La pâte est extrudée, coupée (4 mm x 3mm), séchée (60 °C pendant toute une nuit) et calcinée à 800 °C pendant une heure (1 °C.min⁻¹). Les propriétés poreuses des granulés sont plus faibles que celles de la poudre de SBA-15 calcinée à 550 °C : diminution de la surface spécifique de 758 m².g⁻¹ à 392 m².g⁻¹ et du volume poreux de 0,73 cm³.g⁻¹ à 0,53 cm³.g⁻¹. Les isothermes d'adsorption / désorption révèlent que la structure mésoporeuse de la poudre est conservée dans les granulés. La résistance à la rupture des granulés

est de $8,3 \pm 2,7$ MPa. Une calcination à haute température (800 °C) sans utiliser de liant inorganique a permis de générer des granulés avec une plus haute résistance à la rupture que les granulés de Chandrasekar *et al.*¹⁹² (4,7 MPa) calcinés à 550 °C.

Sharma *et al.*¹⁹⁴ ont comparé différentes poudres de silices mésoporeuses (MCM-41, MCM-48 et SBA-15) pour la formation de granulés de silice pour la capture du CO₂. La poudre de silice mésoporeuse (70 %) est mélangée à différents liants comme la bentonite (20-25 %), le titanate de calcium (0-5 %), le sulfite de calcium (0-5 %), du charbon actif (0-5 %) et de la méthylcellulose (0-5 %). Une solution aqueuse contenant 5 % d'alcool polyvinylique est utilisée pour obtenir la pâte. Après extrusion, les granulés sont calcinés à 550 °C. Les diffractogrammes de rayons X révèlent que la structure poreuse des poudres est conservée mais nettement diminuée. Cette information est confirmée par la mesure des propriétés poreuses qui sont très faibles. Par exemple, la surface spécifique des granulés de MCM-41 diminue de 1419 m².g⁻¹ (poudre) à 59 m².g⁻¹ (granulé) et le volume poreux diminue de 1,155 cm³.g⁻¹ à 0,017 cm³.g⁻¹. La quasi-totalité de la porosité a disparu et ceci pour les trois poudres de silice mésoporeuse. Les granulés de 3 mm x 2 mm ont une résistance mécanique comprise entre 5,5 MPa et 6,1 MPa.

Wadi *et al.*¹⁹⁵ ont également élaboré des granulés de silice pour la capture du CO₂. La bentonite (20-30 %) et une silice colloïdale (0-5 % de LUDOX®) ont été utilisées comme liants inorganiques, la méthylcellulose et une solution d'alcool polyvinylique comme liants organique. Après le mélange des constituants, une pâte est obtenue puis extrudée, séchée pendant 24 heures et calcinée pendant 10 heures à 550 °C (2,5 °C.min⁻¹). Les granulés ont un diamètre de 2 mm et une longueur comprise entre 5 mm et 10 mm. L'ajout de bentonite apporte une résistance mécanique plus importante que l'ajout de LUDOX®. La composition la plus résistante atteint 2 MPa de force avant rupture et est composée de 30 % bentonite et de 70 % de silice. Les tracés des isothermes d'adsorption / désorption ainsi que les tracés de distribution de tailles de pores mettent en évidence une diminution des propriétés poreuses même si la structure poreuse de la poudre mésoporeuse est conservée.

Martinez *et al.*¹⁹⁶ ont développé un granulé à base de SBA-15 (Fe₂O₃/SBA-15).²⁰⁴ La poudre mésoporeuse est mélangée à la bentonite (75 : 25 %m), puis à la méthylcellulose (ajout de 10 %m). Une pâte est formée après l'ajout d'eau distillée. La pâte est extrudée, séchée (20-40 °C) et calcinée à 650 °C pendant 2 heures pour obtenir des granulés de taille 0,35 mm x 2 mm. Les propriétés poreuses des granulés sont à nouveau réduites par rapport à la poudre (la surface spécifique diminue de 495 m².g⁻¹ à 264 m².g⁻¹) mais les diffractogrammes des rayons X indiquent que la structure poreuse de la SBA-15 est conservée.

Une autre approche possible pour la mise en forme des poudres de silice mésoporeuses est la réalisation de pastilles de silice (Figure I.29). Généralement, les compositions sont similaires à celles des granulés de silice. La phase d'extrusion est remplacée par une phase de pastillage.

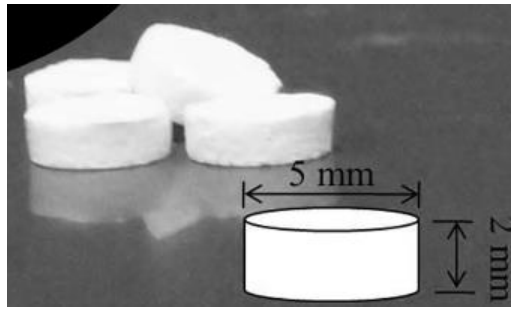


Figure 1.29 : morphologie typique des pastilles de silice (Klinthong et al.¹⁹⁹).

Par exemple, Klinthong *et al.*¹⁹⁹ ont développé une pastille de silice mésoporeuse en utilisant une solution à 3 %m en polyallylamine et 2 %m en soude comme liant pour la capture du CO₂. La composition est de 1 gramme de silice MCM-41 pour 1 gramme de solution liante. Le mélange est placé dans un moule et laissé sécher à 80 °C pendant 2 heures. Les pastilles obtenues ont une taille de 5 mm de diamètre par 2 mm de hauteur. Comme pour les granulés, les propriétés poreuses des pastilles sont dégradées à l'issue de la phase de mise en forme : la surface spécifique diminue de 1164 m².g⁻¹ à 298 m².g⁻¹ et le volume poreux diminue de 0,78 cm³.g⁻¹ à 0,30 cm³.g⁻¹. La soude agit véritablement comme un agent liant puisque les pastilles les plus résistantes (0,5 MPa) sont celles contenant une teneur plus importante de NaOH (3 %m). Par rapport aux exemples décrits pour les granulés, ces matériaux sont ceux dont la résistance avant rupture est la plus faible. Ce sont également les seules mises en forme qui n'ont pas été calcinées. On peut supposer que la température de calcination a un effet majeur sur la résistance mécanique finale des matériaux.

Topka *et al.*²⁰⁰ ont développé une pastille de silice mésoporeuse SBA-15 comme catalyseur. La poudre de silice est dans un premier temps mélangée à un liant de type Tosil® 40 (une silice colloïdale) puis de l'éthanol est ajouté afin de former une pâte. Les pastilles sont formées à l'aide d'une pastilleuse en appliquant une pression de 5 MPa ou 20 MPa en fonction des matériaux formés. Après un séchage à température ambiante (toute la nuit), les pastilles sont calcinées à 700 °C pendant 8 heures (2 °C.min⁻¹). Dans ce cas également, l'ajout de liant améliore la résistance mécanique au détriment des propriétés poreuses. La composition la plus résistante, comprimée à 5 MPa et avec 18 %m de silice colloïdale atteint la résistance mécanique de 4,2 MPa. La surface spécifique diminue de 785 m².g⁻¹ (poudre) à 578 m².g⁻¹ (pastille) et le volume poreux diminue de 0,998 cm³.g⁻¹ à 0,747 cm³.g⁻¹.

Vasiliev *et al.*¹⁹⁷ ont mis au point le procédé PCP (« Pulsed Current Processing ») pour élaborer des monolithes de silice à partir de poudre de silice mésoporeuse (Figure 1.30). Le procédé comprend trois étapes : (i) synthèse de la silice mésoporeuse, (ii) disposition de la silice dans un contenant pour lui donner la forme attendue, (iii) application d'une pression (20 MPa) et chauffage rapide (100 °C.min⁻¹) de la silice afin de générer une fusion partielle des particules de silice aux points de contact. Les isothermes d'adsorption / désorption de l'azote et la distribution des tailles des pores montrent que la structure poreuse organisée de la silice est conservée après l'étape de mise en forme. Cependant, plus la température maximale de chauffe est élevée, plus la résistance mécanique est grande et plus les propriétés poreuses sont altérées. La surface spécifique diminue de 239 m².g⁻¹ (700 °C) à 147 m².g⁻¹ (900 °C) tandis que la résistance mécanique augmente dans le même temps de 0,8 MPa à 7,4 MPa. À 1000 °C les

propriétés poreuses sont quasiment nulles mais la résistance mécanique est maximale (23,8 MPa).

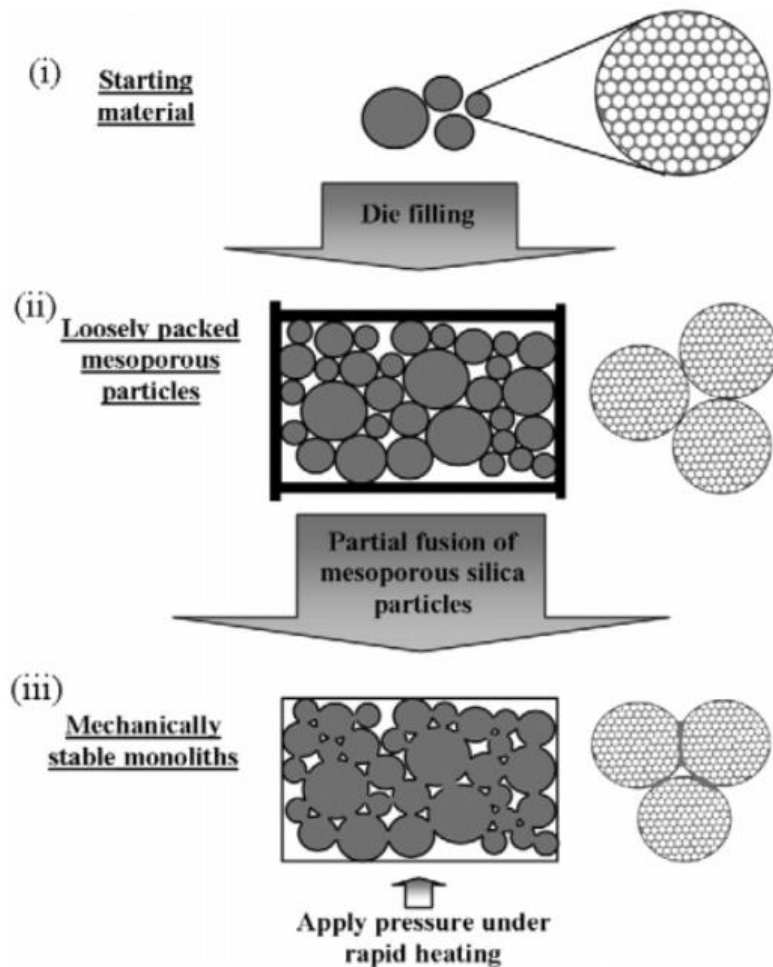


Figure I.30 : Schéma du procédé utilisé par Vasiliev *et al.*¹⁹⁷ pour préparer des monolithes poreux à partir de poudre de silices mésoporeuses.

Yildiz *et al.*¹⁹⁸ ont développé deux approches différentes afin d'élaborer des monolithes de silice en utilisant un lit de particules de poly(méthylméthacrylate) (PMMA) comme agent structurant. La première étape, commune aux deux approches, consiste à préparer une pâte de silice en mélangeant de l'eau, de la poudre de silice SBA-15 (10 %m) et un liant organique (Dura-max® B1001, 4 %m par rapport au poids de la silice). Dans la première approche, un édifice en PMMA est préalablement constitué en plaçant les particules de polymère dans un moule cylindrique puis en générant des points de contact par dissolution superficielle (ajout d'acétone). La pâte de silice est ensuite déposée sur l'édifice en polymère, et s'infiltre dans les espaces laissés entre les particules par application d'un vide (Büchner). Après une nuit de séchage (température ambiante), un traitement thermique est appliqué : calcination à 220 °C pendant 30 heures (1 °C.min⁻¹) pour éliminer le PMMA suivie de deux calcinations à 250 °C et 300 °C de 5 heures chacune (1 °C.min⁻¹) pour décomposer les dernières traces de matières organiques. Dans la deuxième approche, la pâte de silice est directement mélangée au lit de particules ; après un mélangeage manuel le même traitement thermique est appliqué. La particularité de ces matériaux est qu'ils sont bien moins résistants que les matériaux précédents. Même avec

une augmentation de la température de calcination à 1000 °C, provoquant une disparition totale de la porosité, la résistance avant rupture des monolithes ne dépasse pas les 100 kPa. Les isothermes d'adsorption / désorption de l'azote montrent que l'organisation poreuse est conservée lors de l'étape de mise en forme et que plus la température de calcination est augmentée, plus les propriétés poreuses diminuent.

Une autre approche pour la mise en forme des poudres de silice mésoporeuse est la formation de billes. Par exemple, Ji *et al.*²⁰² ont synthétisé des billes de silice SBA-15 pour l'adsorption d'uranium(VI) en milieu acide. La poudre de SBA-15 est ajoutée à un mélange de PVC et de DMF (diméthylformamide) agités à 65 °C. La suspension ainsi créée est ajoutée à une solution d'eau-éthanol (1:1) pour générer la réticulation du polymère. Une réticulation suffisante est atteinte après avoir maintenu le mélange à 60 °C toute une nuit. Après lavage à l'eau distillée et séchage à 60 °C pendant 24 heures, les billes formées ont un diamètre final de 4 mm. La stabilité en condition acides des billes a été évaluée (0,1 g de bille agité à 400 rpm dans une solution à 2 mol.L⁻¹ d'acide nitrique). Au bout de 7 jours de mise en contact, 8 % en masse de silice ont été lessivés.²⁰⁵ Après 6 cycles d'adsorption / désorption, les billes conservent 80 % de leur capacité d'adsorption. Les essais en mode continu ont montré l'utilisation possible des billes de silice mésoporeuse pour traiter une solution d'U(VI) (50 mg.L⁻¹) pendant 180 heures.

Wang *et al.*²⁰¹ ont également développé des billes de silice mésoporeuse pour l'extraction de l'uranium(VI) en solution (Figure I.31). Tout d'abord, une suspension composée de silice mésoporeuse SBA-15 (2,5-7,5 %m) et d'une solution d'alcool polyvinylique (5 %m) est réalisée. Cette suspension est déposée goutte à goutte sur des nanoparticules de silice hydrophobes préalablement synthétisées (HSNP). Les particules hydrophobes forment une coque autour des gouttes de suspension. Les billes sont ensuite séchées à température ambiante puis calcinées à 550 °C pendant 6 heures (les groupements hydrophobes disparaissent lors de la calcination). L'adsorption de U(VI) est maximale à pH = 6. Après 6 cycles d'adsorption / désorption la perte de capacité des billes est de 24 %. Selon les auteurs cette perte est due à l'uranium(VI) qui est très difficile à désorber. Un essai en mode continu de 50 heures a été réalisé sur une solution à 85 mg.L⁻¹ d'uranium(VI) à pH = 6.

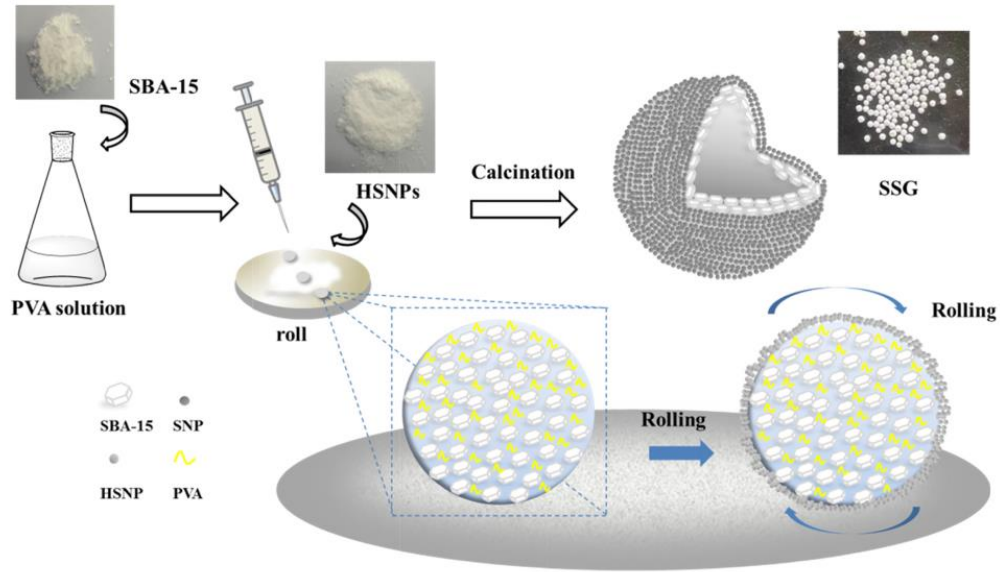


Figure I.31 : Procédé de fabrication des billes de SBA-15 (SSG) par Wang et al.²⁰¹

Mohammedi *et al.*²⁰³ ont développé des billes composites silice MCM-41 / alginate pour l'extraction d'euprémium(III), de lanthane(III) et de lutécium(III) en solution. L'alginate est un copolymère naturel (Figure I.32 C) dont les deux unités constitutives sont les α -L-gulonate (simplifié par « G ») et les β -D-mannuronate (simplifié par « M ») dont les structures sont données à la Figure I.32 A et B. Les cations métalliques divalents comme Ca^{2+} sont susceptibles de s'insérer dans la cavité formée par les groupements G de deux chaînes voisines de ce polymère (Figure I.32 D). Les interactions de nature électrostatique entre les groupements carboxylates et le cation divalent forment une structure dite de « boîte à œuf » et provoque un phénomène de gélification ionotropique par la formation d'un réseau tridimensionnel. Le procédé classique de gélification consiste à laisser tomber des gouttes d'une solution d'alginate dans un bain contenant des ions calcium. Au contact des ions calcium, la solution d'alginate devient un gel rigide tout en conservant la forme sphérique des gouttes. Si une substance est présente dans la solution d'alginate de départ, elle se retrouvera encapsulée dans les billes après gélification.^{206,207}

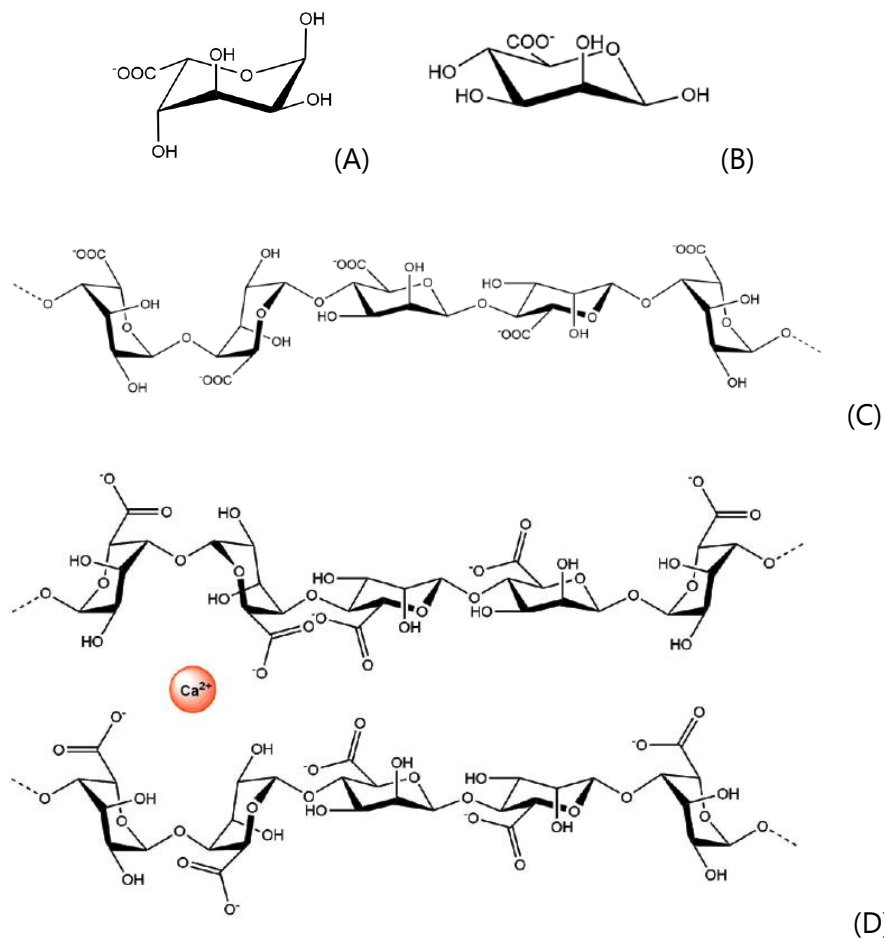


Figure I.32 : Structure des monomères α -L-gulonate ou G (A) et β -D-mannuronate ou M (B), de la conformation macromoléculaire de l'alginate (C) et du modèle de la « boîte à œuf » (D). (Figure reprise de la thèse de Gourmand).²⁰⁸

Ainsi, Mohammadi *et al.*²⁰³ ont mélangé une poudre de MCM-41 imprégnée par du Cyanex® 272 avec une solution d'alginate à 2% massique, le mélange a ensuite été déposé goutte à goutte dans une solution de chlorure de calcium à 4% massique sous agitation. Après 24 heures les billes sont lavées à l'eau distillée et conservées dans l'eau à 4 °C. Ce matériau présente une affinité pour les trois lanthanides étudiés mais une différence d'extraction a été observée en mode batch en fonction du pH : La(III) est extrait à partir de pH = 2,5, Eu(III) à partir de pH = 2 et Lu(III) à des valeurs de pH inférieures. Les trois lanthanides ont également été co-extraits en mode continu.

En conclusion, la surface spécifique des matériaux est d'une importance primordiale. En effet, on rappelle que plus la surface spécifique est grande, plus la capacité d'adsorption du matériau sera importante.^{177,178} En parallèle, d'autres paramètres comme la forme du matériau, ses dimensions ou sa résistance mécanique sont également très importants. Bien souvent, améliorer un paramètre se fera au détriment d'un autre. C'est ce qui peut être observé dans le Tableau I.11, où toutes les mises en forme possèdent une valeur de surface spécifique bien en-dessous de ce qui est obtenu pour une poudre de MCM-41 ou de SBA-15 (de l'ordre de 1000 m².g⁻¹).

Ainsi, le développement d'un matériau fonctionnel doit être un compromis entre les caractéristiques maximisant la capacité finale (comme la surface spécifique) et les caractéristiques qui mesurent la tenue de la structure (comme la résistance mécanique).

I.6.1 PARAMÈTRES IMPORTANTS POUR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU

Afin que le matériau garde l'intégrité de sa structure lors de son fonctionnement, la résistance mécanique est un paramètre primordial à considérer. De nombreuses études ont constaté la dégradation des MCM-41, et plus généralement des silices mésoporeuses, lorsqu'elles étaient sous pression. En effet, un effondrement de leurs propriétés structurales (surface spécifique, taille des pores et volume poreux) a lieu sous compression mécanique, cela pouvant conduire à l'hydrolyse de la liaison Si-O-Si avec ou sans eau adsorbée.²⁰⁹⁻²¹² La résistance mécanique est importante afin d'éviter la rupture de la mise en forme lorsqu'elle est plongée dans une phase aqueuse. En effet, il existe un équilibre entre la tension mécanique de la matrice et la pression osmotique générée par l'entrée de l'eau dans le matériau. Dans le cas des résines polymériques, cette pression génère le gonflement ou dans le pire des cas, la rupture de la résine.²¹³

Dans le cas des matériaux à base de silice, la structure minérale est plus rigide et donc potentiellement plus cassante. C'est pourquoi des liants inorganiques sont nécessaires pour renforcer les propriétés mécaniques des objets à base de poudre de silice. Les liants comme la kaolinite, l'attapulgite ou plus communément la bentonite sont largement utilisés par les chercheurs : Chandrasekar *et al.*¹⁹², Yildiz *et al.*¹⁹⁸, Martinez *et al.*¹⁹⁶ etc. La bentonite est une argile colloïdale principalement composée de montmorillonite de formule $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ dont la structure est donnée à la Figure I.33.

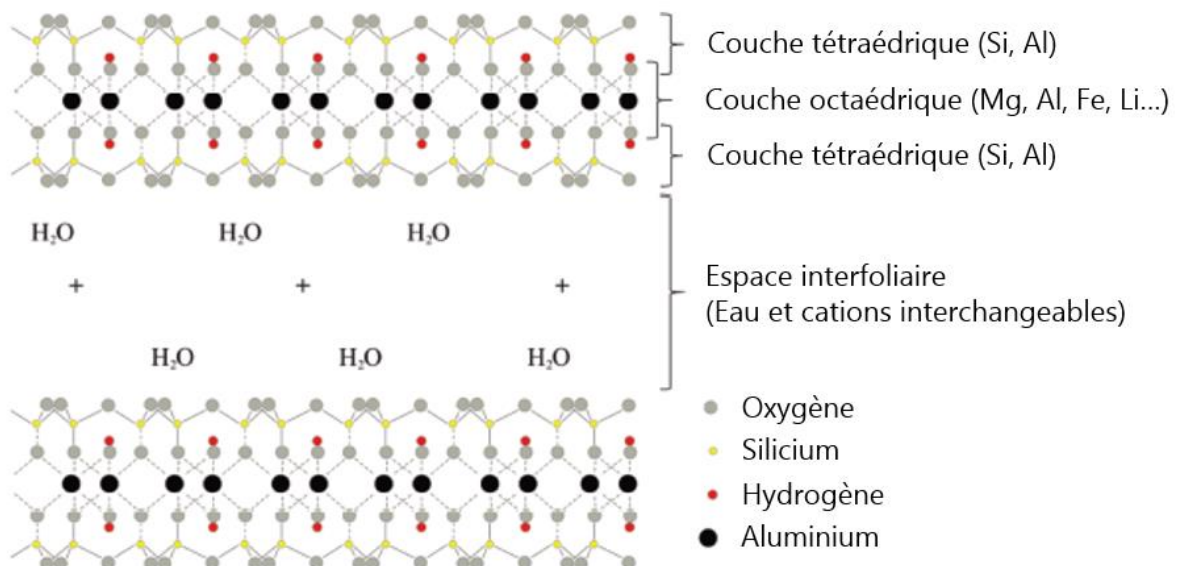


Figure I.33 : Structure de la montmorillonite.²¹⁴

Cette argile est composée de feuillets entre lesquels peuvent s'intercaler des molécules d'eau. Les feuillets sont composés de deux couches de silice tétraédrique liées par une couche d'alumine octaédrique. En fonction des compositions de départ et sous certaines conditions, un frittage entre la bentonite et la silice en poudre peut avoir lieu pour donner une mise en forme

renforcée mécaniquement. Par contre, cela a pour effet de détériorer les propriétés structurales de la porosité des silices.^{192,196,198,214}

L'autre approche très répandue afin d'améliorer la résistance mécanique est d'augmenter la température de calcination lors du procédé de synthèse. Cela permet très certainement de former un plus grand nombre de liaisons Si-O-Si entre les particules de silices ayant lieu principalement autour de 900 °C.²¹⁵ En revanche, une augmentation de la température de calcination entraîne également une détérioration des propriétés structurales de la porosité des silices.²¹⁴

Les solutions métalliques à traiter seront très acides, donc l'influence du pH du milieu doit également être prise en compte lors de la conception d'un nouveau matériau. Les milieux alcalins sont connus pour solubiliser les matériaux siliciques. En effet, les verres de silicates sont particulièrement sensibles à la dissolution au-delà de pH = 9.²¹⁶ Les argiles à base d'alumino-silicates sont également très sensibles aux milieux basiques comme la kaolinite qui se dissout dans les solutions d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde de potassium (2 mol.L⁻¹).²¹⁷ Le sable finit également par se dissoudre en milieu très alcalin.²¹⁸

Il existe également un équilibre de dissolution de la silice dans l'eau. La silice dissoute issue de silice amorphe se retrouve sous la forme de Si(OH)₄ à hauteur de 100-140 mg.L⁻¹ à 25 °C (pH = 7).²¹⁹ Même les quartz et les opales ont une faible solubilité dans l'eau (7 mg.L⁻¹). En utilisant des matériaux à base de silice il faut donc s'attendre à observer du silicium dissous en solution d'autant plus que les silices mésoporeuses possèdent une grande surface spécifique et un volume poreux important. El Mourabit *et al.*²²⁰ ont réalisé une étude de stabilité de silices mésoporeuses (SBA-15, MCM-41, MCM-48, etc.) en milieux acides concentrés ([HCl] = [H₂SO₄] = [H₃PO₄] = 6 mol.L⁻¹). Il s'est avéré que tous les matériaux poreux ont vu leurs propriétés poreuses diminuer après une mise en contact avec chacun des acides. Par exemple, après une mise en contact de 96 heures avec l'acide orthophosphorique, la silice SBA-15 a subi une diminution de sa surface spécifique (passant de 780 m².g⁻¹ à 260 m².g⁻¹) et de son volume poreux (passant de 1,070 cm³.g⁻¹ à 0,527 cm³.g⁻¹). La dissolution de la silice est accélérée par les anions des acides qui agissent comme des catalyseurs nucléophiles (dans l'ordre PO₄³⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻ relativement au caractère nucléophile de ces contre ions) (Figure I.34). Ainsi, les acides facilitent l'hydrolyse des silices mésoporeuses, ce qui conduit à terme à leur dissolution. Les micropores sont les premiers impactés par les attaques acides et les silices ayant des parois plus épaisses (SBA-15, MCM-41) résistent mieux que les silices avec des parois plus fines (MCM-48).

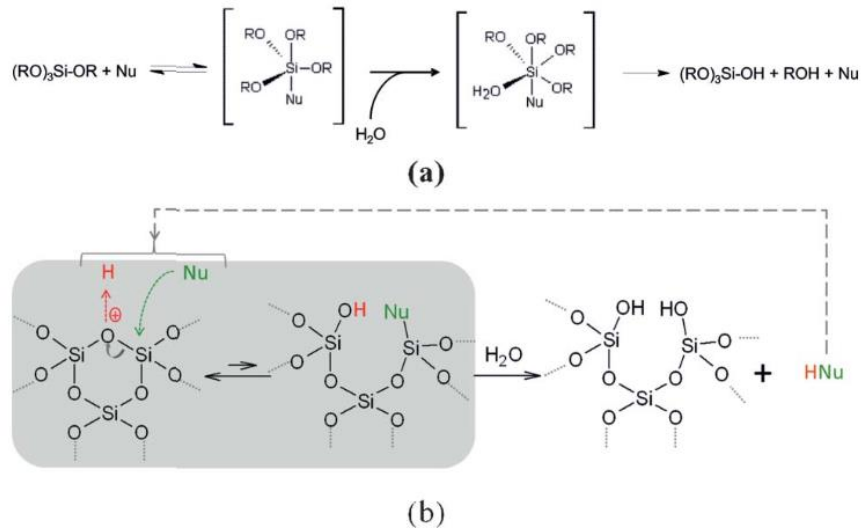


Figure I.34 : (a) Hydrolyse d'une silice par activation nucléophile et (b) mécanisme d'hydrolyse et de condensation réversible impliquant une espèce nucléophile (issus de Grandjean *et al.*).²²⁰

L'étude de Ji *et al.*²⁰² montre tout de même la faisabilité de l'utilisation de matériaux siliciques dans ces milieux puisqu'ils sont parvenus à développer des billes de silice à base de SBA-15 pour la récupération de l'uranium(IV) en mode continu et dans un milieu très acide et oxydant ($[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$).

I.7 CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce travail de thèse a pour objectif le développement d'un matériau capable d'extraire sélectivement et sur plusieurs cycles le palladium en mode batch et en mode continu contenu dans des effluents industriels issus du recyclage des DEEE.

Pour répondre à cette application finale, le matériau développé doit être performant en termes de récupération du palladium(II) (cinétique rapide, capacité élevée, sélectivité) et doit conserver ses propriétés structurales (résistance mécanique, tenue en milieu acide, utilisation sur plusieurs cycles).

La littérature a mis en évidence la cinétique rapide de l'extraction de Pd(II) par des silices mésoporeuses fonctionnalisées. Ces poudres peuvent également être mises en forme ce qui facilite la manipulation de ces extractants et diminue les pertes de charge dans les procédés en mode continu. Une résistance mécanique suffisante devra être apportée afin de limiter la dégradation du matériau lors de son fonctionnement. Les données issues de la littérature révèlent également que les matériaux mésoporeux se dégradent en conditions très acides, ces milieux acides étant également ceux qui caractérisent les effluents des DEEE. La tenue aux milieux acides est donc une propriété nécessaire que doit posséder le matériau d'autant plus s'il est utilisé sur plusieurs cycles extraction/élution. La fonctionnalisation est apportée par un ligand issu du domaine de l'extraction liquide-liquide, immobilisé dans la porosité de la silice. Ce ligand doit avoir une bonne affinité vis-à-vis du palladium dans une large gamme de concentrations en acides. Il doit également être le plus sélectif possible du palladium dans des milieux complexes composés d'autres métaux présents dans les effluents des DEEE (cuivre, aluminium, chrome, plomb, étain, nickel, fer, etc.). Le ligand doit également être suffisamment hydrophobe afin de limiter le phénomène de lessivage qui a déjà été observé dans la littérature, toujours dans un objectif de maximisation du nombre de cycles réalisés.

II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1 SYNTHÈSE DES SUPPORTS DE SILICE

Cette partie présente la synthèse des supports silicieux sous forme de poudre et de bille ainsi que leur imprégnation.

II.1.1 SYNTHÈSES DES SILICES MÉSOPOREUSES

Les silices mésoporeuses de type MCM-41 et SBA-15 ont été choisies comme support d'extraction. En effet, leurs structures poreuses offrent une bonne stabilité mécanique²²¹, une grande surface spécifique, de l'ordre de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume poreux important, de l'ordre de $1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Trois familles de matériaux poreux ont été synthétisées : trois MCM-41, une SBA-15 et un matériau non classifié dont les conditions et réactifs de synthèse sont présentés dans le Tableau II.1. Ce tableau regroupe également la composition molaire de chacune des synthèses et présente un schéma de différentes étapes de synthèse. Toutes les synthèses de silices mésoporeuses sont réalisées dans un flacon de laboratoire Teqler de 1 litre et plongé dans un bain thermostaté.

Ces matériaux sont obtenus par différentes voies de synthèse mais de manière générale les protocoles suivent les mêmes grandes étapes : solubilisation d'un tensioactif dans un milieu aqueux soit acide, soit basique, ajout d'un co-solvant au milieu réactionnel afin de faciliter la réaction, ajout de la source de silice (TEOS) et calcination permettant de libérer la porosité des silices.

Tableau II.1 : Conditions et réactifs pour la synthèse des différentes silices mésoporeuses.

Synthèses	Types de matériau poreux	Conditions	Solvants	Co-solvants	Tensioactifs	Sources de silice
Boos ⁵	MCM-41	Basique (NaOH)	Eau	Méthanol	CTAB	TEOS
	<p style="text-align: center;"><i>1 TEOS : 0,18 CTAB : 0,25 NaOH : 13 CH₃OH : 140 H₂O</i></p>					
Boos modifié		Basique (NaOH)	Eau	Éthanol	CTAB	TEOS
	<p style="text-align: center;"><i>1 TEOS : 0,18 CTAB : 0,25 NaOH : 13 C₂H₅OH : 140 H₂O</i></p>					

	<p>NaOH 0,1 M → CTAB = 6,51 g (60°C, 1 h, 600 rpm) → CH₃OH = 47 mL (60°C, 30 min, 600 rpm) → TEOS = 20,67 g (60°C, 2 h, 600 rpm) → Vieillissement (25°C, 24 h, 400 rpm) → MCM-41 (filtrée, séchée puis calcinée)</p>					
Burkett ⁶	MCM-41	Basique (NaOH)	Eau		CTAB	TEOS
	<p>1 TEOS : 0,12 CTAB : 0,23 NaOH : 128 H₂O</p> <p>NaOH 0,1 M → CTAB = 4,7 g (40°C, 1 h, 600 rpm) → TEOS = 22,5 g (60°C, 2 h, 400 rpm) → Vieillissement (25°C, 24 h) → MCM-41 (filtrée, séchée puis calcinée)</p>					
Grün ⁴	MCM-41	Basique (NH ₄ OH)	Eau	Éthanol	CTAB	TEOS
	<p>1 TEOS : 0,30 CTAB : 11 NH₃ : 58 C₂H₅OH : 144 H₂O</p> <p>H₂O → CTAB = 10,5 g (20°C, 5 min, 250 rpm) → C₂H₅OH = 203 mL, NH₃ = 38 mL (20°C, 15 min, 250 rpm) → TEOS = 20,08 g (20°C, 2 h, 250 rpm) → Vieillissement → MCM-41 (filtrée, séchée puis calcinée)</p>					
Zhao ⁷	SBA-15	Acide (HCl)	Eau		P123	TEOS
	<p>1 TEOS : 0,017 P123 : 5,9 HCl : 177 H₂O</p> <p>HCl 2 M → P123 = 20 g (35°C, 2 h, 500 rpm) → TEOS = 42,26 g (35°C, 20 h, 500 rpm) → Vieillissement (80°C, 24 h) → Filtration et lavage → SBA-15 (calcinée)</p>					

À la suite des étapes de vieillissement, le milieu réactionnel est filtré (filtration Büchner ; papier filtre Whatman® grade 40) et lavé à l'eau *ultra*-pure. On obtient alors un solide blanc, humide compact, et friable. Ce solide est alors séché à l'étuve (à 60 °C pendant 24 heures). À l'issue de cette phase, on obtient un solide blanc, sec et pulvérulent. Les synthèses sont achevées par une étape de calcination (de 0°C à 550°C avec 1°C.min⁻¹, maintenu à 550°C pendant 8 heures) et un refroidissement à la température ambiante. Les silices mésoporeuses sont finalement pesées puis stockées dans un dessiccateur.

Les différents protocoles utilisés génèrent des variations significatives au niveau des propriétés structurales des matériaux poreux. Par exemple, le protocole de *Boos et al.*¹⁶⁶ permet d'obtenir des particules de forme indéfinie, pas très organisées mais avec de grandes propriétés poreuses tandis que le protocole de *Grün et al.*²²² conduit à l'obtention de particules sphériques. Ces supports silicieux ont été comparés pour mesurer l'impact des différentes propriétés structurales sur l'extraction des métaux en solution.

II.1.2 IMPRÉGNATION DES SILICES MÉSOPOREUSES

L'imprégnation des silices mésoporeuses est réalisée par voie humide qui consiste, dans un premier temps, à solubiliser une quantité de ligand dans du chloroforme (25 mL) et ensuite à ajouter la silice au milieu réactionnel. Le chloroforme est ensuite éliminé à l'évaporateur rotatif sans chauffage. La silice imprégnée est récupérée et broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Lorsque la poudre est bien homogène, elle est placée à l'étuve pour éliminer des dernières traces de solvant (à 60°C pendant 24 heures). La silice est pesée avant et après imprégnation pour vérifier si la prise en masse correspond bien à la quantité de ligand imprégnée. La différence entre la masse totale calculée et la masse mesurée est inférieure à 5 % pour toutes les mesures. Les différents ligands imprégnés sont : la trioctylamine, l'Aliquat® 336, le Cyphos® IL 101, le sulfure de dioctyle, le Cyanex® 272, le Cyanex® 302 et le Cyanex® 923.

Dans le cas de pores complètement remplis, le nombre de grammes de ligand à imprégner par gramme de silice mésoporeuse est calculé à l'aide de la masse volumique (ρ en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) du ligand et du volume poreux (v_p en $\text{g}.\text{cm}^{-3}$) de la silice considérée (équation II.1) :

$$\frac{g_{\text{ligand}}}{g_{\text{silice}}} = \frac{\rho_{\text{ligand}}}{v_p_{\text{silice}}} \quad \text{II.1}$$

II.1.3 MISES EN FORME DES POUDRES DE SILICES MÉSOPOREUSES

On rappelle que les silices mésoporeuses sont des matériaux dont la granulométrie est fine, de l'ordre de 0,1 à 10 μm , pour lesquels une mise en forme est nécessaire pour qu'ils soient utilisable en mode continu dans des réacteurs à lit fixe.¹⁹²

Trois approches ont été menées pour la mise en forme de la poudre de silices mésoporeuses. La première est adaptée des travaux de Chandrasekar *et al.*¹⁹² pour la préparation de granulés de silice. La deuxième est fondée sur les travaux de Mohammedi *et al.*²²¹ pour la synthèse de billes composite silice-alginate. La troisième est une approche originale s'inspirant des deux approches précédentes.

II.1.3.1 SYNTHÈSE DES GRANULES DE SILICE

L'une des mises en forme possible pour obtenir un matériau de dimension millimétrique est de réaliser des granulés cylindriques (3 x 4 mm) de silice mésoporeuse (Chandrasekar *et al.*¹⁹² et Magalhaes *et al.*¹⁹³). La préparation de ces granulés est basée sur l'assemblage des particules de poudre de silice pour former des objets de dimensions plus grandes à l'aide de liants et d'agents de synthèse (paragraphe I.6).

La préparation des granulés de silice (Figure II.1) démarre par une étape de « mélangeage à sec » de la poudre de silice avec le plastifiant et dans certains cas le liant et l'agent de réticulation. Le plastifiant (la méthyl cellulose), a pour rôle d'une part de mettre en forme une pâte de silice pour l'étape d'extrusion et d'autre part de générer des macropores lors de l'étape de calcination. L'agent de réticulation (TEOS) permet de lier les particules de silice entre elles. Ensuite, intervient l'étape de « mélangeage humide » où de l'eau est ajoutée pour obtenir un matériau sous forme de pâte molle. Les étapes suivantes (extrusion et découpe) permettent

de donner les dimensions désirées aux granulés de silice. L'extrusion est réalisée à l'aide d'une seringue de capacité 1 mL et la découpe à l'aide d'un cutter. Les granulés sont finalement séchés 1 heure à 100 °C puis calcinés à 550 °C avec une rampe de températures qui évolue de 0 °C à la température finale avec 1 °C.min⁻¹, puis la température est maintenue à la température finale pendant 8 heures et refroidie vers la température ambiante.

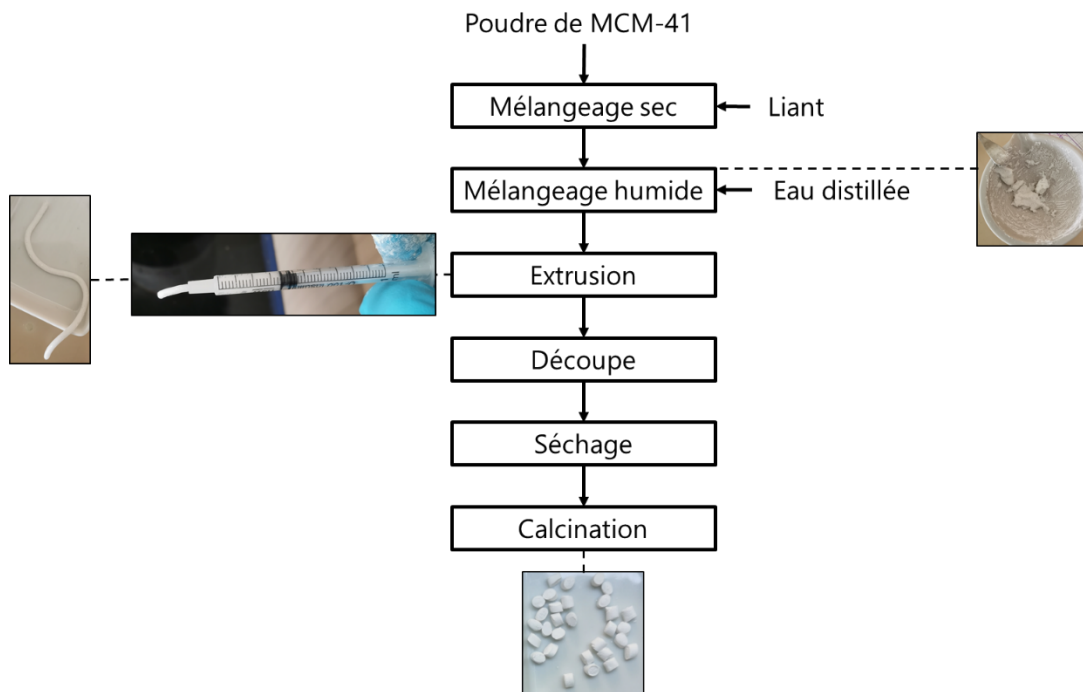


Figure II.1 : Étapes impliquées dans la réalisation des granulés de silice (inspiré de Chandrasekar *et al.*¹⁹² et Magalhaes *et al.*¹⁹³).

Une synthèse classique comprend 1 gramme de silice mésoporeuse calcinée (65 %m), 0,30 gramme de TEOS (18 %m), 0,38 gramme de méthylcellulose (23 %m) et 3,125 grammes d'eau distillée. L'eau représente 65 % de la masse du mélange total. Différentes compositions ont été étudiées en faisant varier la part de chacun des constituants : silice (50-75 %m), TEOS (11-30 %m), méthylcellulose (14-23 %m) et eau distillée (37-65 %m). Le protocole d'imprégnation est le même que celui de l'imprégnation des silices sous forme de poudre.

II.1.3.2 SYNTHÈSE DE BILLES COMPOSITES SILICE-ALGINATE

Parallèlement à la synthèse de granulés, un autre type de mise en forme a été envisagé : les billes de composite silice-alginate (Mohammedi *et al.*²²¹). Ces matériaux sont de forme sphérique et de dimension millimétrique (diamètre = 2,5 mm). Deux constituants principaux les composent, la silice fonctionnalisée, qui apporte la sélectivité vis-à-vis d'un ion donné, et l'alginate qui donne forme au matériau (paragraphe I.6). La silice est préalablement imprégnée conformément au protocole d'imprégnation des poudres de silice.

Classiquement, pour obtenir 2 grammes de matière sèche, 1,6 grammes de silice sont mélangés à 20 grammes de solution d'alginate à 2 % massique et laissées sous agitation (200 rpm) pendant 6 heures à température ambiante. La suspension ainsi créée est déposée goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique (5 mL.min⁻¹) dans une solution aqueuse de chlorure de calcium (4 % massique, 300 mL) et sous agitation (200 rpm) pendant 24 heures. Les billes

sont formées par gélification ionotropique de l'alginate dans la solution de CaCl_2 . Les billes sont ensuite lavées et conservées dans l'eau distillée à 4 °C. Le matériau composite silice - alginate est composé à 87 % d'eau (pesées avant et après séchage, température ambiante pendant 48 heures).

II.1.3.3 SYNTHÈSE DES BILLES DE SILICE

Des deux mises en forme précédentes est née une idée originale couplant les caractéristiques avantageuses des deux matériaux (granulés et billes composites silice-alginate). L'approche générale consiste à synthétiser des billes de composite silice-alginate (paragraphe II.1.3.2) puis d'ajouter une étape finale de calcination pour éliminer la matrice d'alginate et les liants (TEOS, bentonite) afin de renforcer mécaniquement le matériau (paragraphe II.1.3.1).

La préparation des billes de silice est réalisée en cinq étapes : le mélangeage à sec, le mélangeage humide, la formation des billes, le séchage et la calcination (Figure II.2). La première étape consiste à mélanger la poudre de MCM-41 avec un liant inorganique (bentonite, TEOS) et à homogénéiser le mélange. Pour un mélange contenant 30 % de bentonite on prélève 1,12 g de silice mésoporeuse et 0,48 g de bentonite. Lors de la deuxième étape, la poudre homogénéisée est mise en contact avec une solution d'alginate dans l'eau (2 % massique) et laissée sous agitation (200 rpm) pendant 6 heures à température ambiante. La suspension ainsi créée est déposée goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique ($5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) dans une solution aqueuse de chlorure de calcium (4% massique, 300 mL) (Figure II.3). Cette fois un flux d'air (1 bar et le rotamètre sur $18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) vient pousser les billes afin de minimiser leur diamètre ($1,2 \pm 0,1 \text{ mm}$). Les billes sont formées par gélification ionotropique de l'alginate dans la solution de CaCl_2 et sont placées sous agitation (200 rpm) pendant 24 heures.

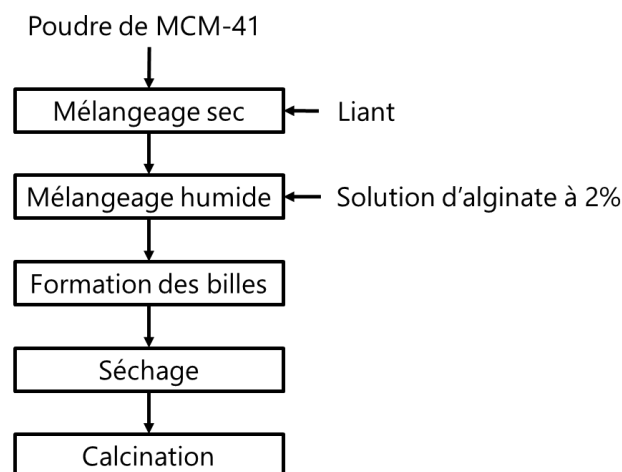


Figure II.2 : Étapes de la préparation des billes de silice.

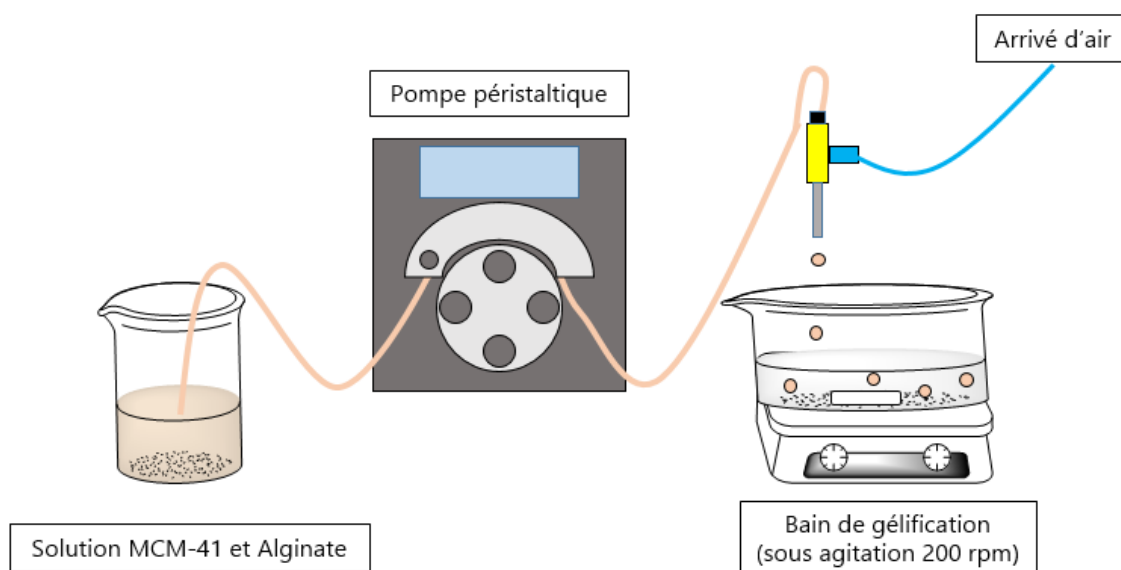


Figure II.3 : Représentation schématique du montage permettant la formation des billes.

Les billes sont ensuite séchées. Les effets de la température (de 40 à 80 °C) et de la durée du séchage (de 2 à 48 heures) ont été évalués lors de ce travail de thèse. La synthèse des billes de silice se termine par une étape de calcination dont l'influence de la température a également été étudiée (de 550 à 800 °C) avec une rampe de température identique (température ambiante à la température finale avec une vitesse de 1 °C.min⁻¹, maintien à la température finale pendant 8 heures). Les billes sont ensuite refroidies à la température ambiante.

Différents liants ont également été utilisés (TEOS, TMOS, NaOH, Bentonite) et dans des proportions variables (0-30 %). Au total, une centaine de compositions différentes ont été élaborées. Seules les compositions les plus prometteuses seront présentées dans ce travail de thèse.

Le protocole d'imprégnation est le même que celui de l'imprégnation des silices sous forme de poudre. La quantité de liant est basée sur le volume poreux de chaque échantillon mesuré par porosimétrie à l'azote.

II.2 TESTS D'EXTRACTION / ÉLUTION EN MODE BATCH

Les propriétés d'extraction des silices imprégnées et des billes imprégnées ont d'abord été évaluées en mode batch. Hors cas spéciaux, tous les essais ont été réalisés par une mise en contact de 10 mg d'adsorbant avec 10 mL de solution, soit une dose d'adsorbant de 1 g.L⁻¹. Ces tests sont réalisés à 25 ± 1 °C et soumis à une agitation orbitale de 600 ou 400 rpm. Les solutions d'ions métalliques sont préparées par dissolution des sels correspondants, dans l'acide chlorhydrique à 0,12 mol.L⁻¹. Dans le cas des silices imprégnées, une séparation par centrifugation est nécessaire (13500 rpm pendant 10 min). Les concentrations en ions métalliques des surnageants sont déterminées par Spectrométrie d'émission atomique à plasma induit ou à plasma micro-onde (ICP-AES ou MP-AES).

L'influence de la nature et de la concentration en acide est étudiée, avec [HCl] = 0,12 - 6 mol.L⁻¹, ou [HNO₃] = 0,1 - 3 mol.L⁻¹. L'influence de la concentration en chlorures et en nitrates est

également étudiée pour s'affranchir des effets de l'acidité par dissolution des sels NaCl et NaNO₃ ([Cl⁻] = [NO₃⁻] = 0-3 mol.L⁻¹; [Pd(II)] = 1,64 mmol.L⁻¹).

Les cinétiques d'extraction ont été réalisées entre 0 et 24 h de contact pour les silices imprégnées et entre 0 et 7 jours pour les billes imprégnées. Des prélèvements sont effectués à différents temps. Dans le cas de silices imprégnées, l'agitation est stoppée 2 minutes avant chaque prélèvement afin de bien laisser décanter le matériau.

L'influence de la concentration en palladium(II) (0,0188 mmol.L⁻¹ et 1,88 mmol.L⁻¹) a été également déterminée. Cela permet d'obtenir une isotherme d'extraction et la capacité maximale d'extraction du matériau.

La réversibilité de l'extraction a également été étudiée. Plusieurs solutions d'élution ont été testées (acide chlorhydrique, acide nitrique, solution d'ammoniaque, mélange d'acide chlorhydrique et de thiourée) dans les conditions présentées précédemment (concentration d'adsorbant de 1 g.L⁻¹, sous agitation 400 rpm à 25 ± 1°C) en considérant deux aspects :

- La capacité à éluer efficacement le palladium extrait
- La dégradation des billes à la suite de l'élution (pesée avant / après et mesure du silicium en solution)

Consécutivement aux étapes d'extraction et d'élution, les billes ont donc été pesées. Elles sont d'abord séparées de la solution avec un tamis puis rincées à l'eau distillée (10 mL). Elles sont ensuite séparées de la solution de lavage et séchées à l'aide de papier absorbant (l'opération permet de se débarrasser de l'eau présente en surface). Elles sont finalement pesées.

Jusqu'à dix cycles d'extraction / élution ont été menés sur les billes. Un cycle comprend une phase d'extraction de 24 heures suivie d'une pesée puis d'une phase d'élution de la même durée pour finir par une dernière pesée. Un cycle dure 48 heures. Généralement, une semaine permet de réaliser deux cycles, les mesures sont réalisées en fin de semaine.

La capacité d'extraction (q) et le pourcentage extrait (% Ex) sont déterminés à l'aide des équations II.2 et II.3 :

$$q(\text{mmol.g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) \times v}{m_s} \quad \text{II.2}$$

$$\% \text{ Ex} = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}})}{C_0} \times 100 \quad \text{II.3}$$

Avec C₀ la concentration initiale (mg.L⁻¹), C_{éq} la concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹), v le volume de solution (L) et m_s la masse de matériau (mg).

Le modèle du pseudo-second ordre a été utilisé pour modéliser les cinétiques d'extraction. L'objectif de cette modélisation est d'obtenir la constante cinétique K₂ pour chacune des cinétiques afin de comparer les vitesses d'extraction du palladium(II) par les différentes silices imprégnées. L'équation du modèle du pseudo-second ordre est la suivante (équation II.4) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{II.4}$$

Avec K_2 la constante de cinétique ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Après intégration, l'équation précédente peut s'exprimer sous la forme (équation II.5) :

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad \text{II.5}$$

Le modèle de Langmuir a été utilisé pour modéliser les isothermes d'extraction. Bien qu'originellement développé pour l'adsorption en phase gaz, il est également très utilisé en phase liquide^{223,224} pour comparer les différents matériaux extractants entre eux. Il est uniquement utilisé pour réaliser des comparaisons car les conditions d'application du modèle ne sont pas réunies ici (l'adsorption doit se faire sur une monocouche à la surface du matériau, la surface du matériau doit être homogène, il ne doit pas y avoir d'interaction entre les molécules adsorbées, etc.).^{223,224} L'isotherme de Langmuir suit l'équation II.6 :

$$q_e = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad \text{II.6}$$

Avec q_e la capacité d'extraction à l'équilibre (mmol.g^{-1}), q_m la capacité d'extraction maximale de Langmuir (mmol.g^{-1}), b la constante d'équilibre de Langmuir (L.mmol^{-1}) et C_{eq} la concentration à l'équilibre en solution (mmol.L^{-1}).

Le facteur de séparation ou le paramètre d'équilibre (R_L) est un nombre adimensionnel défini par l'équation II.7²²⁵ :

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad \text{II.7}$$

Avec C_0 la concentration initiale (mmol.L^{-1}). Le facteur de séparation permet de savoir si un système d'adsorption est favorable ou non : si R_L tend vers 0 alors l'adsorption est irréversible, si $0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorisée, et si $R_L > 1$ l'adsorption n'est pas favorisée.

Pour les différents modèles appliqués aux données, en plus du coefficient de corrélation (R^2), le paramètre statistique χ^2 (χ^2) donné par l'équation II.8^{224,226} a été calculé :

$$\chi^2 = \sum_{t=1}^n \frac{(q_{e,calc} - q_{e,mes})^2}{q_{e,mes}} \quad \text{II.8}$$

Avec $q_{e,calc}$ la valeur calculée de la capacité d'extraction par le modèle (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1}) et $q_{e,mes}$ la valeur expérimentale (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1}). Il permet de donner une indication sur la correspondance entre les valeurs du modèle et les valeurs expérimentales. Plus la valeur de χ^2 est basse, moins il y a d'écart entre les valeurs du modèle et les valeurs tirées de l'expérience.

Pour les études d'élution, le pourcentage élué (% E) est déterminé à l'aide de l'équation II.9 :

$$\% E = \frac{C_E}{(C_0 - C_{éq})} \times 100 \quad \text{II.9}$$

Avec C_E la concentration éluée à l'équilibre (mg.L^{-1}).

II.3 TESTS D'EXTRACTION / ÉLUTION EN MODE CONTINU

Les études en mode continu sont réalisées dans une colonne à lit fixe. Le système utilisé dans ce travail (Figure II.4) est composé d'une enceinte thermostatée ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), d'une colonne en verre de diamètre interne 12 mm et de hauteur de lit réglable (0-20 cm), d'une pompe péristaltique qui alimente la colonne de manière ascendante et d'un collecteur de fractions. Les échantillons prélevés au cours du temps sont par la suite analysés par MP-AES.

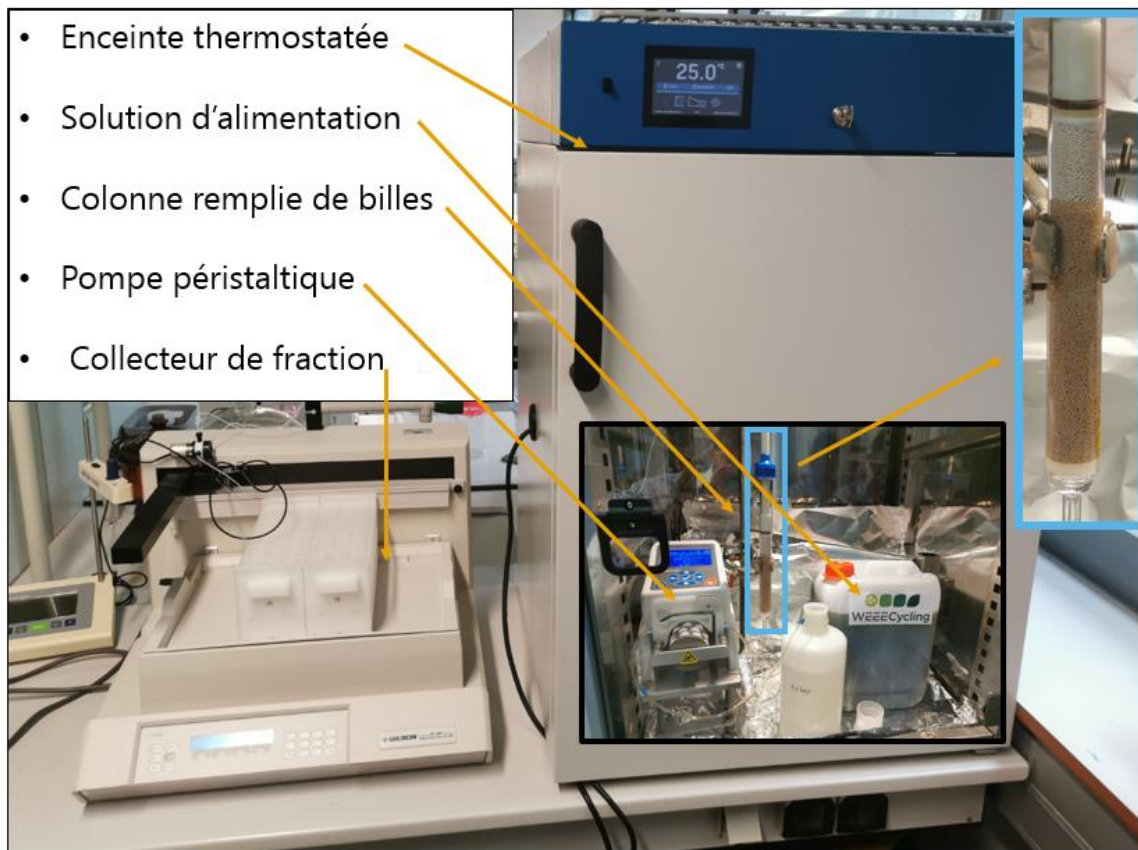


Figure II.4 : Système d'extraction en colonne utilisé dans ce travail de thèse.

Hors cas particuliers, la colonne est remplie avec les billes (généralement 2 grammes) et la hauteur du lit est mesurée (généralement 2 centimètres). Plusieurs propriétés du procédé sont étudiées pour permettre d'obtenir des informations sur l'utilisation du matériau en colonne, le nombre de cycles de extraction / élution qu'il est possible de réaliser, la sélectivité et la résistance des billes. Avant chaque essai en mode continu, le volume mort de la colonne (qui comprend le volume interstitiel de la colonne et le volume des tuyaux) est déterminé et cela est pris en compte lors du bilan de matière de la colonne.

La saturation est la phase où la solution à traiter traverse le lit de billes en les saturant. Les premiers essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques de palladium(II). L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée comme le débit d'alimentation (de $0,25$ à 1 mL.min^{-1}) ou la

concentration en Pd(II) (de 10 à 70 mg.L⁻¹). Au moment où la limite opératoire (concentration en sortie de la colonne = 0,75C₀) est atteinte on arrête la phase de saturation.

La régénération est la phase où la solution d'élution (un mélange d'acide chlorhydrique et de thiourée [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹, [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹, défini lors des études en batch) est alimentée à travers le lit afin d'entraîner les complexes de palladium(II) et régénérer le matériau. Le débit de cette opération est de 2 mL.min⁻¹ sur une durée variable (de 30 à 120 minutes). Après le passage de l'éluant, un rinçage à l'eau distillée est réalisé (2 mL.min⁻¹, 120 minutes) pour éliminer les traces d'éluant.

Trois cycles consécutifs (extraction / élution) ont pu être menés sur les billes afin d'évaluer le potentiel de réutilisation du matériau.

Suite à ces essais sur des solutions synthétiques, des essais sur les effluents de WEEECycling (solutions complexes, très acides et multi-élémentaires) ont été menés. La concentration importante en palladium des effluents (300 mg.L⁻¹) a provoqué une saturation trop rapide de la colonne. Afin de mieux observer la percée, des essais avec 10 g d'extractant (hauteur de lit de 10,5 cm) ont été menés et la capacité à enchaîner les cycles avec ces mélanges complexes a également été mesurée.

Les tests en colonne permettent le suivi au cours du temps du rapport entre la concentration en sortie (C) et la concentration initiale en entrée (C₀), et de tracer la courbe de percée dont l'allure générale est donnée à la Figure II.5. La concentration en métaux varie en fonction du temps et de la position dans la colonne. Initialement, le transfert de masse se fait au début de la colonne où il y a le premier contact avec l'adsorbant. Mais, avec le temps, la partie initiale de la colonne est saturée et l'adsorption a lieu de manière ascendante (ou descendante) en accord avec la fluidodynamique de la colonne. La zone de transfert de matière (ZTM) est donc caractéristique du changement de la concentration. Plus la ZTM est étroite, plus la capacité de la colonne est utilisée efficacement. Sur les courbes de percée apparaissent donc deux points caractéristiques :

Le point de percée qui est relatif à l'application visée. Par exemple, dans un contexte de dépollution de métaux lourds, le point de percée est atteint lorsque la concentration en sortie est égale à la valeur autorisée. Cela peut donc être défini comme $C/C_0 = 0,1$ ou $C/C_0 = 0,05$ en fonction des concentrations traitées. Dans notre cas, les platinoïdes sont des métaux rares et chers, il est donc avantageux de ne laisser aucun ion en solution. Par conséquent, la percée est atteinte dès lors que l'on mesure le métal ciblé en sortie de colonne (dans la limite de détection de l'appareil). Pour une application industrielle, la phase de saturation s'arrêterait à cet instant puisqu'au-delà du point de percée tous les ions ne sont plus retenus et la colonne passerait en phase de régénération.

Le point de saturation permet de tracer toute la courbe de percée et de comprendre les mécanismes en jeu. Ce point correspond au moment où la colonne est complètement saturée et la concentration en sortie est égale à la concentration en entrée. De manière pratique, la saturation peut être difficile à obtenir (difficulté dans le transfert de matière). Une limite opératoire est donc fixée et peut être définie comme $C/C_0 = 0,75$ ou $C/C_0 = 0,95$ en fonction des cas de figure. Dans ce travail la valeur de 0,75 a été considérée.

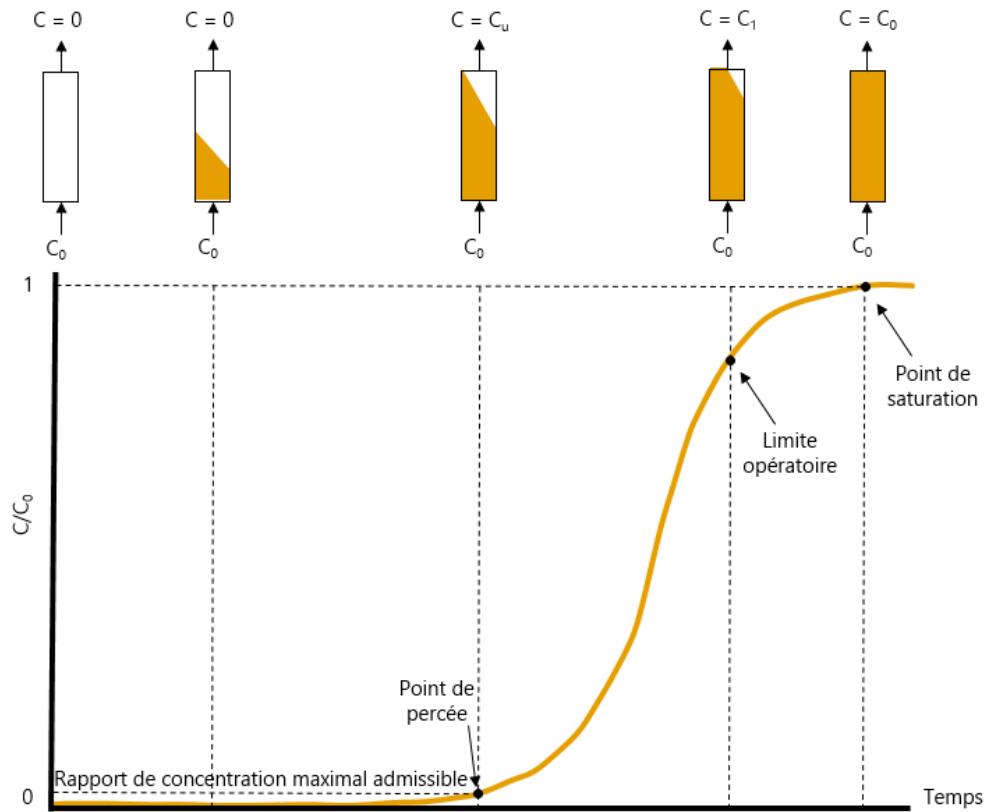


Figure II.5 : Allure d'une courbe de percée et description des phénomènes associés (C_0 est la concentration initiale, C_u la concentration utile et C_1 la concentration limite opératoire).^{208,227}

Le bilan de matière de la colonne permet d'accéder à la capacité au point de percée aussi appelée capacité utile q_{utile} (mg.g^{-1}) selon l'équation II.10:

$$q_{\text{utile}} = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^{t_p} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{II.10}$$

Et la capacité totale q (mg.g^{-1}) selon l'équation II.11 :

$$q = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{II.11}$$

Avec C_0 la concentration initiale en ion métallique (mg.L^{-1}), Q le débit (mL.min^{-1}), m la masse d'extractant (g), C la concentration de métal en sortie de colonne au temps t (mg.L^{-1}), t_p le temps pour atteindre la percée et t_t le temps total.

On définit le temps utile t_u (min) avec l'équation II.12 :

$$t_u = \int_0^{t_p} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{II.12}$$

Et le temps total t_t (min) avec l'équation II.13 :

$$t_t = \int_0^{t_f} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{II.13}$$

On définit alors la hauteur utile H_u (cm) avec l'équation II.14 :

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad \text{II.14}$$

Avec H_t la hauteur totale de la colonne (cm) mesurée avant chaque test en mode dynamique.

On en déduit alors la valeur de la ZTM (cm) d'après l'équation II.15 :

$$ZTM = H_t - H_u \quad \text{II.15}$$

La masse d'ions métalliques fixée par le matériau m_f (mg) est calculée à l'aide de l'équation II.16:

$$m_f = \frac{Q}{1000} \times \left(\int_0^t C_0 dt - \int_0^t C_f dt \right) \quad \text{II.16}$$

Avec C_f la concentration en sortie de colonne (mg.L^{-1}) mesurée au temps t .

La masse d'ions métalliques éluée m_e (mg) est calculée à l'aide de l'équation II.17 :

$$m_e = \frac{Q}{1000} \times \int_0^t C_f dt \quad \text{II.17}$$

Le pourcentage d'ions métalliques élués % E est alors défini par l'équation II.18 :

$$\% E = \frac{m_e}{m_f} \quad \text{II.18}$$

Les données des courbes de percées obtenues ont été traitées mathématiquement à l'aide de l'équation de Thomas non linéaire (équation II.19)²²⁸ :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{K_{Th}(q_{max}m - CQt)}{Q}\right]}} \quad \text{II.19}$$

Avec K_{Th} la constante de Thomas (L.mmol.min), q_{max} la quantité maximale de métal qui peut être piégée par l'extractant (mmol.Kg^{-1}), m la masse d'extractant (g), t le temps (min) et Q le débit (mL.min^{-1}).

II.4 MÉTHODES D'ANALYSE

II.4.1 DOSAGE DES MÉTAUX ET DES CHLORURES, NITRATES ET SULFATES

Les concentrations en ions métalliques ont été déterminées à l'aide de deux instruments de mesure spectrométrique. Le spectromètre d'émission atomique à plasma induit ou ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) de la marque Varian (modèle 720-ES) et le spectromètre d'émission atomique par plasma micro-onde (MP-AES, Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometry) de la marque Agilent (modèle 4200). La différence entre les appareils réside principalement dans le mode de génération du plasma. Les analyses multi-élémentaires ont été réalisées avec l'ICP-AES qui est capable de mesurer toutes les longueurs d'onde simultanément. Pour les autres analyses, le MP-AES a été préféré car les coûts sont restreints tout en gardant la précision des mesures dans la gamme de concentration étudiée.

Les éléments analysables par cette technique sont les métaux, les alcalins et les alcalino-terreux. En revanche, les éléments à droite du tableau périodique comme le plomb ou l'arsenic sont plus difficiles à analyser (au total, plus de 70 éléments sont traités par cette technique). Du moment qu'un échantillon peut être mis en solution (on parle d'échantillon « minéralisé ») il peut être analysé. Généralement, le gaz plasmagène est un gaz rare (dans le cas de l'ICP-AES on utilise de l'argon). Le gaz rare est ionisé à l'aide d'électrons accélérés par un champ électromagnétique : les électrons entrent en collision avec les atomes du gaz rare et les ionisent. La température du plasma est très élevée (de l'ordre de 6000 °K à 8000 °K) et permet une bonne ionisation des analytes. L'échantillon liquide est d'abord amené dans un nébuliseur qui laissera passer les gouttelettes les plus fines vers la torche à plasma. L'intérêt de cette étape est de limiter la déstabilisation voire l'extinction du plasma par des gouttelettes de granulométrie trop importantes (> 10 µm). Arrivés au plasma, les constituants sont atomisés sous l'effet de la chaleur, les atomes passent dans un état excité puis reviennent à l'état fondamental. Les longueurs d'onde caractéristiques des désexcitations de chaque élément sont collectées et séparées par un système optique.²²⁹

Toute mesure est réalisée grâce à une gamme d'étalonnage (généralement comprise entre 0,02 et 2 mg.L⁻¹) du ou des éléments à analyser. Les platinoïdes ont été dosés à partir du standard métaux précieux MISA-02-1 de AccuStandard®. Les autres éléments ont été dosés à partir des standards LK1-ICPMSCS-250 de LabKingS® et MISA-01-1 de AccuStandard®. Tous les échantillons sont dilués afin que la teneur en éléments à doser soit comprise dans la gamme d'étalonnage. La dilution des échantillons et la gamme d'étalonnage sont réalisées dans le même milieu (généralement de l'eau dé-ionisée avec 1 % massique de HCl de grade analytique) pour s'affranchir des effets de matrice. La stabilité du signal est assurée lors de l'analyse, par le passage tous les 15 échantillons, d'une solution étalon de concentration connue. Les limites de détection et de quantification sont calculées à partir de la droite d'étalonnage : 3 fois l'écart type du blanc sur la pente de la droite pour la limite de détection, 10 fois l'écart type du blanc sur la pente de la droite pour la limite de quantification.

Le dosage des chlorures, nitrates et sulfates a été réalisé par chromatographie liquide par échange d'ions à haute pression (HPIC : High Pressure Ion Chromatographie), avec la 882 Compact IC plus – Anion avec une colonne Metrosep A Supp 4 – 250/4.0. Les étalons ont été préparés à partir du standard IC-MAN-04-1 de AccuStandard® ainsi que d'eau déionisée et filtrée par des filtre-seringues AF0-1207-12 de taille des pore 0,2 µm de phenomenex®.

Cette méthode d'analyse a permis de caractériser les effluents réels fournis par le partenaire industriel de la thèse.

II.4.2 DÉTERMINATION DES MATIÈRES EN SUSPENSION

La teneur en matières en suspension des effluents industriels a été déterminée selon la norme Afnor NF EN 872 de 2005. Le dosage a été réalisé en faisant passer 100 mL d'effluent à travers un filtre de porosité 0,2 µm. Une pesée des filtres avant et après filtration puis séchage (100 °C pendant 24 heures) permet d'accéder à la masse des matières en suspension contenues dans l'échantillon. Dans un contexte de traitement des eaux usées industrielles la teneur en matières en suspension peut varier énormément, elle est souvent comprise entre 100 et 1,000 mg.L⁻¹. Pour le traitement des eaux usées des concentrations supérieures à 500 mg.L⁻¹ peuvent être considérées comme élevées et peuvent nécessiter des traitements spécifiques pour être réduites avant le rejet dans l'environnement.

II.4.3 ANALYSE STRUCTURALE

Généralement, la diffraction de rayons X (DRX) est utilisée pour caractériser des matériaux cristallins. Les silices mésoporeuses sont des matériaux amorphes mais leur organisation à longue distance permet l'observation de signaux aux bas angles.¹⁷⁰ Cette analyse a permis de valider l'obtention d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 ou SBA-15 par l'observation des plans cristallins (100), (110) et (200).

En effet, une partie des rayons X envoyés sur un échantillon va être réfléchi. De façon simplifiée, un montage de diffraction des rayons X comprend une source de rayons X, un échantillon et un détecteur de rayons X. On se place dans la situation où un faisceau de lumière de longueur d'onde λ arrive sur une matière ordonnée caractérisée par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur d . Toutes les fois où la « condition de diffraction de Bragg » est réalisée (équation II.20), le rayonnement primaire de rayons X est diffracté par l'échantillon vers le détecteur. L'arrangement des canaux hexagonaux à longue distance des silices mésoporeuses de type MCM-41 permet l'obtention d'une figure de diffraction.¹⁷⁰

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{II.20}$$

Avec d la distance inter-réticulaire, θ le demi-angle de déviation, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X.

Les analyses sont réalisées sur un diffractomètre D8 Advance de la marque Bruker. Le diffractomètre est en configuration Bragg-Brentano et montage Θ - Θ avec un monochromateur aux

cristaux de germanium. L'émission $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ a été utilisée. Les angles balayés vont de $0,5^\circ 2\theta$ à $10^\circ 2\theta$ avec un pas de $0,02^\circ 2\theta$. Les échantillons de poudre de silice calcinée sont préparés sur une plaque en verre. La poudre est mélangée avec de l'éthanol, le tout est dispersé sur la plaque en verre. Après évaporation de l'éthanol, la poudre se retrouve sous forme d'un fin dépôt à la surface du porte échantillon.

La formule de Scherrer a été utilisée pour calculer la taille des cristallites (équation II.21) :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad \text{II.21}$$

Avec t la taille des cristallites (ou distance de l'ordre), λ la longueur d'onde de l'onde incidente, θ la moitié de la déviation de l'onde et ε la largeur intégrale du pic de diffraction.

II.4.4 SURFACE SPÉCIFIQUE ET PROPRIÉTÉS TEXTURALES DES MATÉRIAUX

La porosimétrie à l'azote est une technique de caractérisation des matériaux poreux par adsorption de diazote à 77 K. Elle permet notamment de définir, pour un échantillon donné, la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de la taille des pores. Le volume poreux, en particulier, est d'une importance capitale : avant imprégnation cela permet de connaître le volume fonctionnalisable disponible et après extraction cela permet d'évaluer la quantité de ligand qui s'est échappé de la porosité.

En appliquant une pression donnée, des quantités connues de diazote sont adsorbées par l'échantillon. L'isotherme d'adsorption est obtenue en enregistrant les quantités adsorbées en fonction de la pression relative (p/p_0) à la température constante de l'azote liquide (77 K). L'isotherme de désorption est obtenue de la même manière en diminuant la pression relative. Ces isothermes sont réparties en huit types différents dont la forme fournit des informations sur les caractéristiques texturales du matériau étudié. Par exemple, l'isotherme de type I(a) (Figure II.6) est caractéristique des adsorbants ayant uniquement des micropores de largeur inférieure à 1 nm. L'isotherme de type IV(b) est caractéristique des adsorbants mésoporeux dont la largeur est inférieure à une valeur critique qui dépend de l'adsorbable, de la forme des pores et de la température. Dans le cas de pores cylindriques pour l'adsorption de diazote à 77 K, cette valeur est de 4 nm. Cette isotherme est caractéristique des silice mésoporeuses de type MCM-41.²³⁰⁻²³²

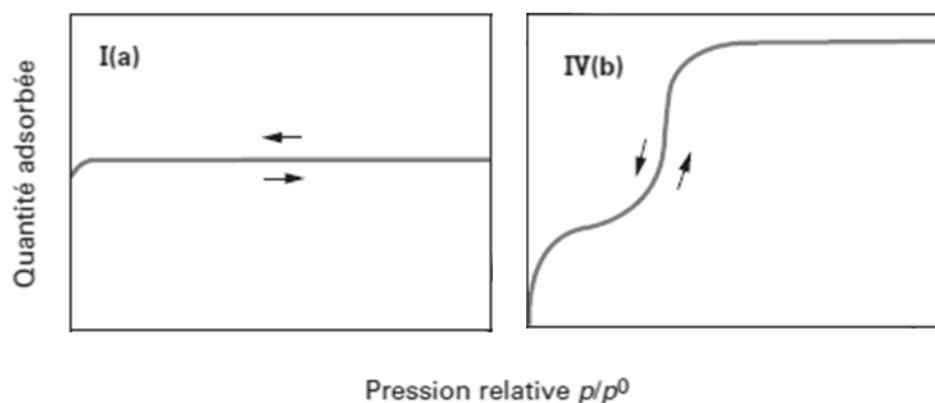


Figure II.6 : Allure des isothermes de type I(a) et IV(b) selon l'IUPAC.^{230,232}

Dans certains cas, l'isotherme de désorption ne suit pas le même chemin que l'isotherme d'adsorption : c'est le phénomène d'hystérésis. Ces boucles d'hystérésis sont de six type différents et sont également révélatrices de propriétés structurales des matériaux analysés.

Afin d'obtenir des informations quantitatives, il est nécessaire de valider un certain nombre d'hypothèses puis d'utiliser des modèles mathématiques. Le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) est couramment utilisé pour l'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant. La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) est la méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de la taille des mésopores.²³⁰⁻²³²

Les mesures de porosimétrie à l'azote ont été réalisées par un appareil Micromeritics® Tristar II Plus sur des échantillons préalablement dégazés à 120 °C pendant 6 heures. La surface spécifique est calculée à l'aide de la méthode BET. La taille des pores est déterminée par la méthode BJH. Les silices mésoporeuses et les mises en forme (billes et granulés) ont été analysées par cette méthode.

II.4.5 DÉTERMINATION DE LA PRÉSENCE DU LIGAND DANS LES MATÉRIAUX

Aux mesures du volume poreux par porosimétrie à l'azote avant et après imprégnation, d'autres techniques sont combinées dont l'objectif est de vérifier la présence de ligand au sein de la porosité des matériaux siliciques.

II.4.5.1 ANALYSE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier, IRTF ou FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique analytique permettant de sonder les niveaux vibrationnels des groupements chimiques constituant un échantillon.

Les analyses IRTF-ATR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF VERTEX 70v de la marque BRUCKER. Les fonctions chimiques caractéristiques des ligands (la trioctylamine et le sulfure de dioctyle) comme les groupements C-C, C-H, C-N et S-C sont suivis. Les analyses infrarouges à réflectance diffuse DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) ont été réalisées pour suivre la dégradation des fonctions chimiques du ligand avec la température lorsqu'il était imprégné dans les poudres et les billes. Un spectromètre IRTF VERTEX 70v de la marque BRUCKER modifié par l'équipe responsable a permis de réaliser ces mesures. Des informations complémentaires peuvent être trouvées dans cette publication.²³³

II.4.5.2 ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUES

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de caractériser des échantillons par mesure de leur masse en fonction de la température ou du temps. Cette technique permet de caractériser un grand nombre de processus thermiques : analyses quantitatives de teneurs (humidité, charge, matière organique etc.), cinétique des processus de décomposition, stabilité thermique, stabilité à l'oxydation, etc.

Une balance spécifique, capable d'enregistrer en continu une indication de masse, suit la masse de l'échantillon pendant que le système de chauffage applique son programme de montée en température.

Différentes formes de courbes thermogravimétriques (TG) typiques peuvent être observées (Figure II.7) :

- **Courbe 1** : la courbe ne présente pas de variation de masse mais une transformation de type fusion ou changement de structure a pu avoir lieu. Une technique couplée TG-ATD ou TG-DSC pourrait mettre en évidence cette évolution.
- **Courbe 2** : la courbe présente une perte de masse rapide à basse température. Elle est souvent caractéristique d'une évaporation (volatils) ou d'une déshydratation (eau adsorbée).

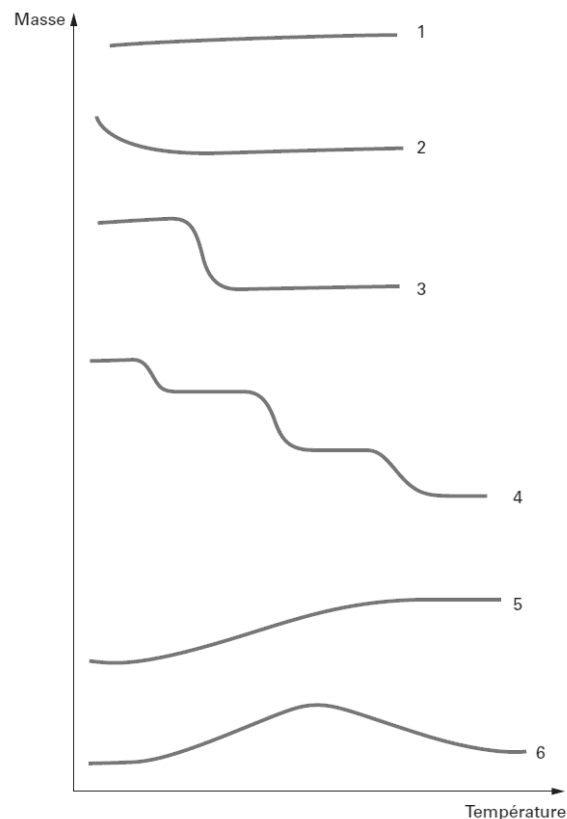


Figure II.7 : Différentes familles de courbes thermogravimétriques.²³⁴

- **Courbe 3** : la courbe présente une décomposition de l'échantillon en une seule étape. La limite de stabilité en fonction de la température peut ainsi être définie et les paramètres cinétiques de la réaction de décomposition peuvent en être déduits (lors d'une pyrolyse par exemple).
- **Courbe 4** : la courbe présente une décomposition en plusieurs étapes.
- **Courbe 5** : la courbe présente une prise de masse liée à la réaction de l'échantillon avec l'atmosphère. L'exemple est représentatif d'une oxydation d'un métal avec la formation d'une couche d'oxyde.
- **Courbe 6** : la courbe présente un ensemble de réactions donnant lieu à une prise en masse suivie d'une perte de masse. L'exemple peut être représentatif d'une réaction d'oxydation suivie d'une décomposition de l'oxyde à plus haute température.

Il est également possible de mesurer une température différentielle entre l'échantillon analysé et un échantillon de référence ; il s'agit d'une mesure de la différence de température existant

entre le creuset de mesure et le creuset de référence. On parle d'analyse thermique différentielle (ATD).²³⁴

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur le système TGA 2 de la marque METTLER TOLEDO pour quantifier la quantité de ligand imprégnée dans les matériaux poreux et également pour mettre en évidence le potentiel lessivage du ligand lors de différentes extractions. La perte de masse est directement donnée à la fin de l'analyse (en %). On considère que la perte du ligand a lieu entre 100 et 300 °C.

II.4.5.3 ANALYSE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

La dégradation des ligands en milieux acides et oxydants a été mesurée par spectrométrie de masse. Les ligands ont été agités (400 rpm ; 25 ± 1 °C) pendant 24 heures dans une solution d'acide chlorhydrique ($[\text{HCl}] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$) et dans une solution d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$). Les spectres avant et après la mise en contact permettent de suivre la dégradation.

Les analyses ont été menées sur un spectromètre de masse micrOTOF II de Bruker Daltonics et réalisées en électro spray en mode positif.

II.4.6 MORPHOLOGIE - MICROSCOPIES

La microscopie électronique à transmission MET (ou TEM pour l'anglais Transmission Electron Microscopy) est une technique microscopique fondée sur la détection des électrons transmis à travers un échantillon. Les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) ont été obtenus à partir d'un microscope JEOL 2100F. Ils ont permis de caractériser la forme et la dimension des particules des poudres de silice MCM-41 synthétisées au laboratoire.

La microscopie électronique à balayage MEB ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est une technique d'observation de la topographie de la surface d'un échantillon. Cette technique est principalement fondée sur la détection d'électrons secondaires émergents de la surface de l'échantillon après qu'un faisceau d'électrons primaires ait balayé la surface observée.²³⁵

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été obtenus à l'aide d'un appareil Zeiss Gemini SEM 500. L'observation a été accompagnée de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Ces analyses ont permis de caractériser la surface de nos matériaux (principalement les billes de silice) au niveau topologique et élémentaire.

II.4.7 MESURES DE COMPRESSION

Ces essais ont permis de mesurer la résistance avant rupture des différentes billes de silice calcinée après l'étape de mise en forme. Cette analyse a permis de mesurer l'efficacité des liants comme renforts mécaniques et de constater selon le cas la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux après utilisation (tests d'extraction de métaux en mode batch et en mode continu).

La bille de silice est placée sur un plateau fixe pendant que le plateau mobile applique une force de compression (capteur de force 100 N). On trace la force appliquée en fonction du

déplacement du plateau mobile. Les essais de compression des matériaux ont été menés sur un appareil INSTRON® de modèle ElectroPuls® E3000 avec un capteur de force 100 Newton.

III. DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION DU MATÉRIAU SOUS FORME DE POUDRE

Ce chapitre présente la synthèse et la caractérisation du matériau sous forme de poudre. La silice mésoporeuse, utilisée comme support d'extraction est imprégnée d'un ligand qui apporte la sélectivité vis-à-vis des platinoïdes. L'objectif est de déterminer la combinaison support d'extraction / ligand susceptible d'extraire les chloro-complexes de platinoïdes en solution avec le maximum d'efficacité et de sélectivité.

Tout d'abord, l'effet de la structure poreuse du matériau sur les propriétés d'extraction a été étudié. Pour cela, différentes silices mésoporeuses fonctionnalisées par la trioctylamine, un ligand bien connu pour ses capacités d'extraction du palladium en extraction liquide-liquide, ont été synthétisés et caractérisés en termes de structure et de propriétés d'extraction du Pd(II). Ensuite, sept autres ligands ont été testés pour l'extraction des platinoïdes en solution. Les cinétiques et capacités d'extraction des silices mésoporeuses imprégnées les plus prometteuses (dont la combinaison type de silice / ligand est la plus performante) ont ensuite été mesurées. L'influence de différents milieux sur la capacité d'extraction du palladium(II) des matériaux retenus a par la suite été évaluée.

III.1 CHOIX DU SUPPORT

Cinq méthodes de synthèse de silices poreuses ont été sélectionnées. Trois des silices étudiées sont de type MCM-41 utilisant le CTAB comme « pilote de structure ». La silice mésoporeuse MCM-41 de rapport molaire 1 TEOS : 0,18 CTAB : 0,25 NaOH : 13 CH₃OH : 140 H₂O a été synthétisée selon la procédure rapportée par Boos *et al.*¹⁶⁶ inspirée de la méthode développée par Firouzi *et al.*²³⁶ Cette synthèse permet d'obtenir une silice avec une surface spécifique importante autour de 1000 m².g⁻¹ avec une taille de pores de l'ordre de 30 Å. Le procédé développé par Grün *et al.*²²² avec une composition réactionnelle de rapport molaire 1 TEOS : 0,30 CTAB : 11 NH₃ : 58 C₂H₅OH : 144 H₂O a été utilisé afin de synthétiser une silice mésoporeuse de type MCM-41 donnant des particules sphériques. Enfin, la silice mésoporeuse MCM-41 de Burkett *et al.*¹⁶⁵ a été synthétisée avec la composition molaire suivante 1 TEOS : 0,12 CTAB : 0,23 NaOH : 128 H₂O qui permet d'obtenir un réseau poreux très organisé.

Un mode opératoire identique à celui de Boos *et al.*¹⁶⁶ a été utilisé pour synthétiser la silice mésoporeuse avec le rapport molaire 1 TEOS : 0,18 CTAB : 0,25 NaOH : 13 C₂H₅OH : 140 H₂O. Le méthanol a été remplacé par de l'éthanol moins toxique, pour se conformer aux principes numéro 3 et 5 de la chimie verte (Conception de synthèses moins dangereuses et utilisation de solvants plus inoffensifs).²³⁷ Généralement, le co-solvant facilite la solubilisation de la source de silice et peut induire des modifications au niveau de la morphologie du matériau mésoporeux.

Enfin, une silice de type SBA-15 a été synthétisée selon la procédure rapportée par Zhao *et al.*¹⁵⁸ de rapport molaire 1 TEOS : 0,017 P-123 : 5,9 HCl : 177 H₂O qui présente également une surface spécifique importante autour de 1000 m².g⁻¹ avec une taille de pores plus élevée, de l'ordre de 50 à 300 nm bien organisée mais avec une durée de synthèse plus longue.

Après synthèse, ces solides poreux ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie TEM et porosimétrie à l'azote.

III.1.1 CARACTÉRISATION DES SILICES MÉSOPOREUSES

Le diffractogramme des rayons X des cinq matériaux obtenus ainsi que les principales raies de diffraction sont présentées à la Figure III.1 et les informations de structure correspondantes dans le Tableau III.1.

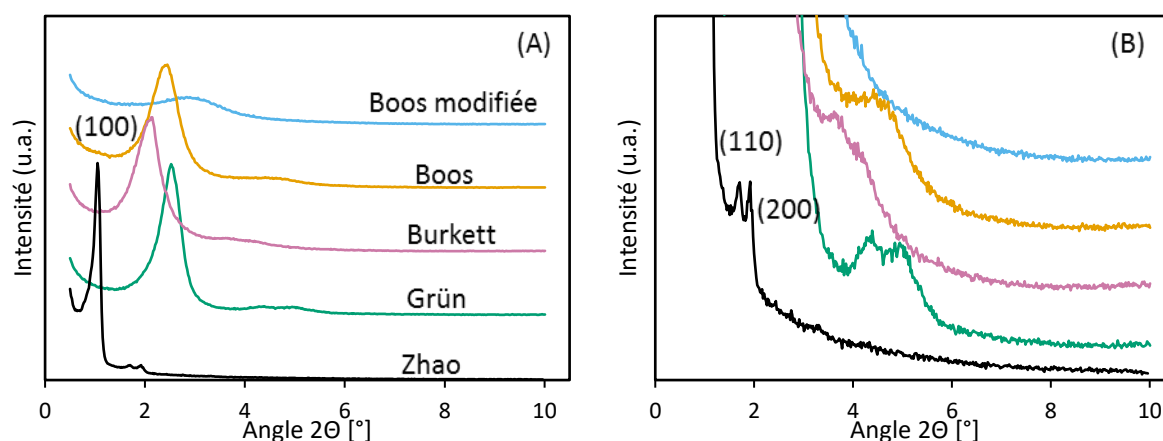


Figure III.1 : (A) Diffractogrammes des rayons X des silices poreuses, (B) Zoom sur les raies secondaires.

Aucune réflexion ne peut être observée à des degrés 2θ supérieurs à 10° pour les matériaux synthétisés. En effet, ces solides sont amorphes mais l'organisation du réseau poreux dans le domaine du nanomètre sur un nombre de plans suffisant permet d'observer une diffraction aux bas angles à $2\theta < 10^\circ$.¹⁷⁰ Un diffractogramme caractéristique d'une silice mésostructurée très bien organisée a été obtenu pour le matériau SBA-15 (en noir), les plans (100), (110) et (200) sont bien visibles et caractéristiques du groupe d'espace de symétrie hexagonale $P6mm$. La réflexion principale (100) est une raie fine qui témoigne d'une bonne organisation à longue distance pour ce matériau. De manière générale, les diagrammes des matériaux de type MCM, synthétisés avec le CTAB comme agent structurant, montrent une moins bonne organisation du réseau poreux. En effet, pour les trois échantillons (Boos, Burkett et Grün), la raie de réflexion principale (100) est une raie plus large et de plus faible intensité. De plus, les autres raies de réflexion (110) et (200) ne sont presque pas visibles pour les matériaux Boos (orange) et Burkett (rose) ce qui ne permet pas de conclure sur l'organisation de la porosité, (hexagonal, cubique ou lamellaire) et de calculer le paramètre de maille pour ces matériaux. Pour le matériau Grün (vert), on parvient à percevoir deux bosses correspondant aux deux raies de réflexion (110) et (200). Pour le solide Boos modifiée (bleu) un seul signal très large et de très faible intensité est observé à $2,84^\circ$. Cela témoigne de l'existence d'une porosité très faiblement organisée pour ce matériau.

Tableau III.1 : Informations structurales des silices mésoporeuses synthétisées.

Nom du solide	2θ (°)	d_{100} (Å)	Nature du solide	Distance de l'ordre t (nm)
Boos modifiée	2,84		non classé	5
Boos	2,45	36	MCM	11
Burkett	2,13	39	MCM	11
Grün	2,53	32	MCM-41	15
Zhao	1,05	84	SBA-15	40

Ces observations sont cohérentes avec les clichés TEM présentées à la Figure III.2. En effet, l'image TEM (E) correspondant au matériau Zhao, est celle qui montre une structure régulière avec une organisation uniforme des pores.¹⁷⁰ Le calcul de la taille des « cristallites » révèle également une organisation à plus longue distance pour ce matériau que pour les autres (40 nm) (Tableau III.1). La structure organisée est moins visible sur les images TEM (B), (C) et (D) des matériaux de type MCM et la taille des « cristallites » est plus faible (11 et 15 nm). La morphologie des particules de la silice Grün est clairement sphérique, alors que les autres matériaux ont une morphologie sphéroïdale mal définie. Enfin, l'image TEM (A) indique que le matériau présentant une très faible diffraction ne possède pas d'organisation préférentielle au niveau de ses pores, vermiformes.

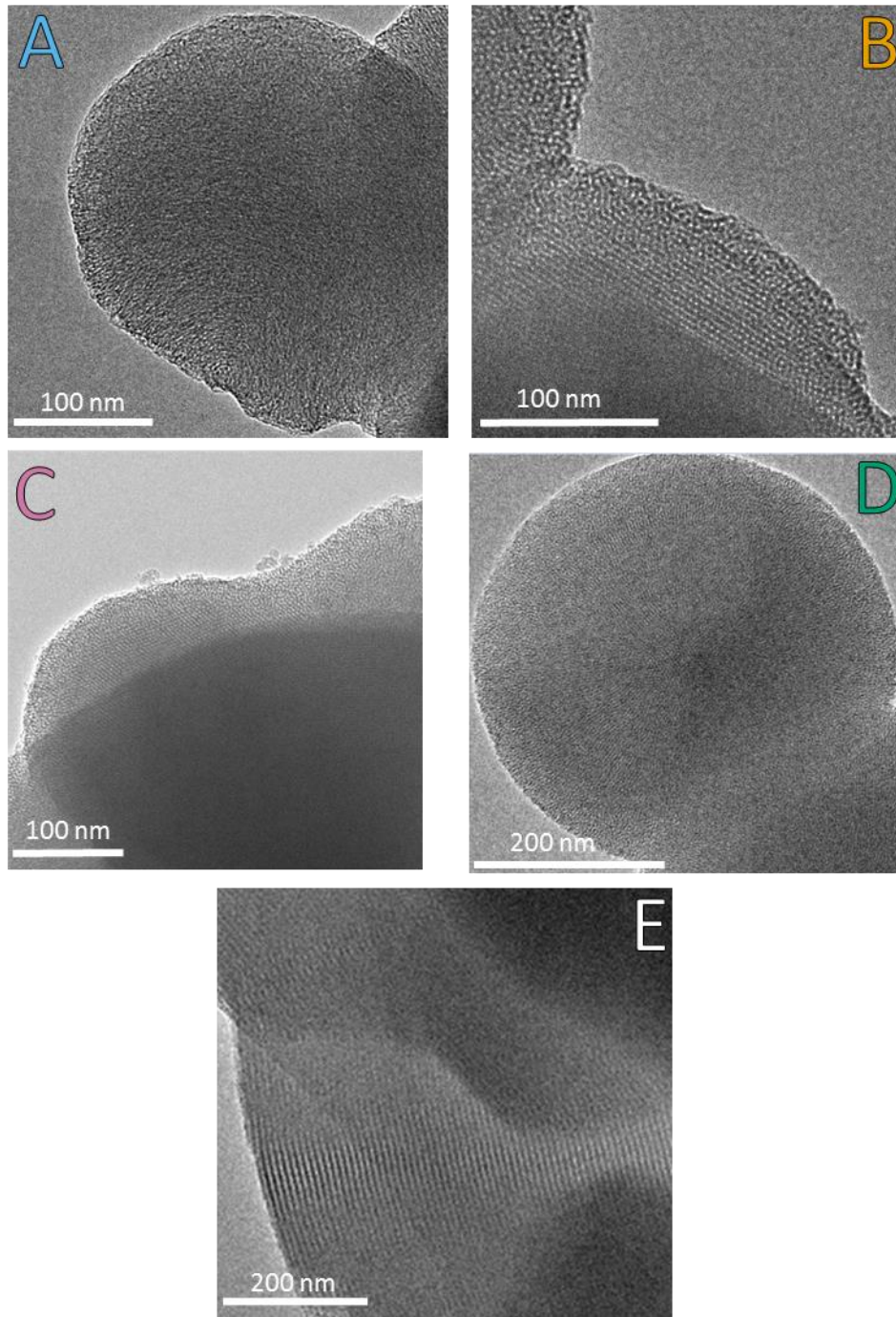


Figure III.2 : Micrographies TEM des silices poreuses Boos modifiée (A), Boos (B), Burkett (C), Grün (D) et Zhao (E).

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et la distribution de la taille des pores sont présentées dans la Figure III.3.

Les trois matériaux de type MCM ont des isothermes d'adsorption et de désorption similaires, ils sont de type IV(b) selon la classification de l'IUPAC²³², sans hystérésis du fait de la taille des pores, caractéristique des solides de type MCM. Concernant la distribution de la taille des pores, ces trois matériaux sont similaires avec une distribution relativement monodisperse entre 20 Å et 40 Å. L'isotherme du matériau Boos modifié (en bleu) correspond à un matériau

présentant une porosité à la frontière des domaines microporeux et mésoporeux, avec une taille de pores de 23 Å. Le matériau SBA-15 présente une isotherme de type IV avec une hystérésis de type H1 selon la classification de l'IUPAC, avec des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales caractéristiques d'une distribution étroite de la taille des pores entre 60 Å et 100 Å. Cette observation est cohérente avec les images TEM et le diffractogramme de l'échantillon Zhao (en noir) qui indiquent un matériau à larges pores très bien organisés.

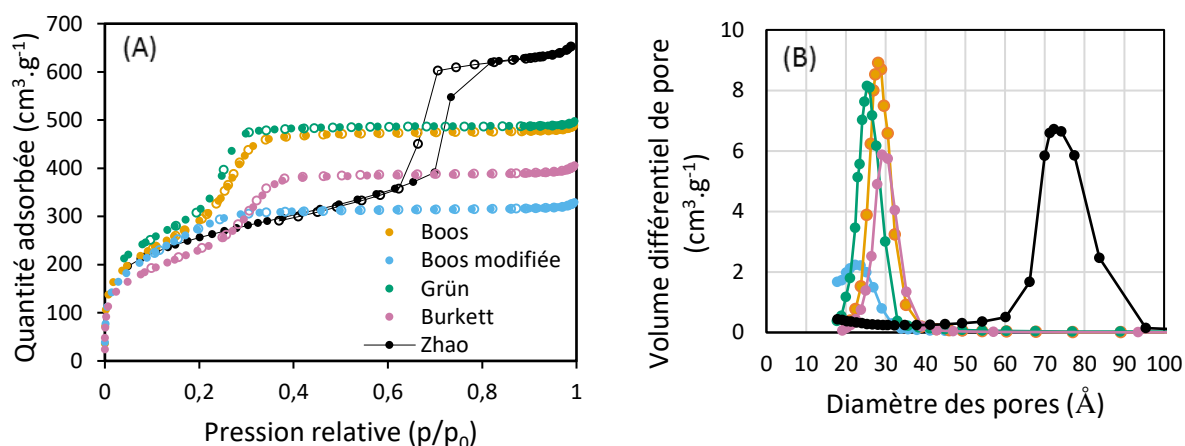


Figure III.3 : (A) Isothermes d'adsorption et de désorption (N₂) des silices poreuses synthétisées. Les ronds pleins représentent la phase d'adsorption, les cercles la phase de désorption. (B) Distribution de la taille des pores par la méthode BJH pour les silices poreuses synthétisées.

Le Tableau III.2 rassemble les caractéristiques de la porosité des différents matériaux : la surface spécifique, la taille des pores et le volume poreux. Les surfaces spécifiques s'étendent de 790 à 1049 m².g⁻¹, les volumes poreux de 0,37 à 1,06 cm³.g⁻¹ et les tailles des pores de 23 à 63 Å.

Tableau III.2 : Caractéristiques de la structure poreuse des silices.

Nom du solide	Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	Volume des pores (cm ³ .g ⁻¹)	Taille des pores (Å)
Boos modifiée	890 ± 60	0,37 ± 0,09	23,0 ± 0,3
Boos	1010 ± 40	0,89 ± 0,04	27,5 ± 0,3
Burkett	790 ± 40	0,71 ± 0,08	30 ± 2
Grün	1049 ± 1	0,87 ± 0,01	27 ± 1
Zhao	960	1,06	63

Ainsi, cinq silices poreuses avec des propriétés différentes ont été synthétisées. Une silice de type SBA-15 avec une surface spécifique, une taille de pores et un volume poreux importants et dont la porosité est très organisée. Trois silices de type MCM avec une distance d'organisation et une taille de pores plus faibles mais avec une surface spécifique et un volume poreux plus ou moins importants. La silice Grün se distingue particulièrement par la forme de ses par-

ticules qui est sphérique. Enfin, une silice poreuse sans organisation préférentielle a été obtenue. Sa taille de pores et son volume poreux sont plus faibles que ceux des autres matériaux et l'organisation de sa porosité est également moindre.

III.1.2 ÉTUDE COMPARATIVE DE LA CINÉTIQUE D'EXTRACTION DU PALLADIUM(II)

Ces cinq silices mésoporeuses ont été imprégnées par la trioctylamine, un ligand utilisé à l'échelle industrielle en extraction liquide-liquide que la littérature décrit comme efficace pour récupérer le palladium(II) en conditions acides.^{85,86,93} De plus, sa solubilité dans l'eau est très faible ($0,0001 \text{ g.L}^{-1}$ à 25 °C), condition nécessaire pour éviter son lessivage lors des procédés hydrométallurgiques. L'effet des différences structurales de la porosité des silices sur les propriétés d'extraction du palladium(II) et en particulier sur la cinétique a été étudié.

L'étude cinétique d'extraction du palladium(II) a été menée sur les cinq matériaux. Dans un premier temps, ces matériaux ont tous été imprégnés par la même quantité de trioctylamine, correspondant à un taux remplissage en ligand de 60 % de la porosité du matériau le moins poreux : Boos modifiée (bleu). L'étude de la cinétique d'extraction est présentée dans la Figure III.4. Dans un second temps, les cinq matériaux ont été imprégnés avec des quantités différentes de trioctylamine calculées sur la base de la masse volumique du ligand pour remplir 100 % du volume poreux. Cette étude cinétique est présentée à la Figure III.6. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre a été appliqué à l'ensemble des données pour permettre la comparaison entre les constantes cinétiques. Les paramètres du modèle sont présentés dans le Tableau III.3.

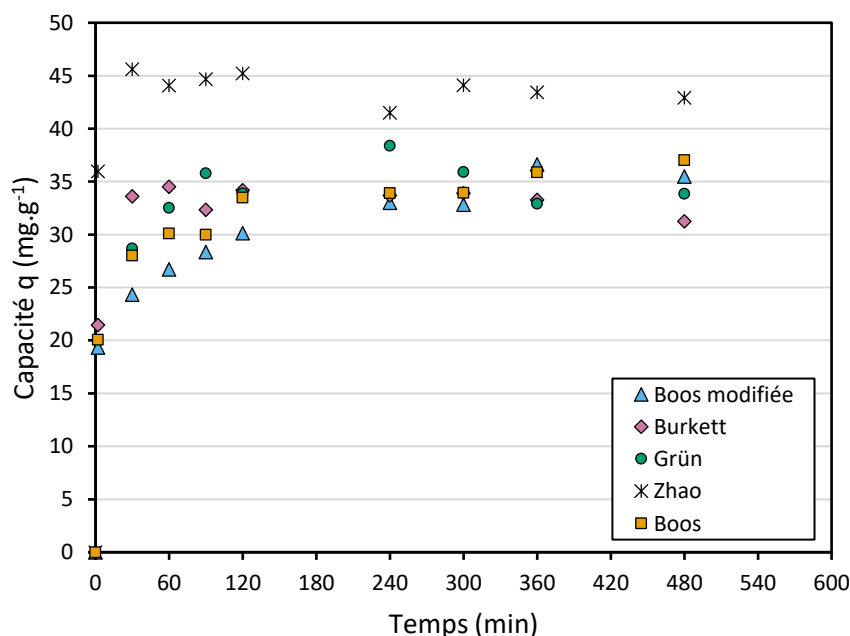


Figure III.4 : Cinétique d'extraction du Pd(II) ($C_0: 1.88 \text{ mmol}_{\text{Pd}}.\text{L}^{-1}$; [adsorbant] = 1 g.L^{-1} ; [HCl] = $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 600 rpm; température: $25 \text{ °C} \pm 0,3$). Quantité de trioctylamine imprégnée fixe $0,64 \pm 0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$ correspondant à 60 % de la porosité du matériau le moins poreux.

On constate sur la Figure III.4 que pour les matériaux Zhao (noir) et Burkett (rose) l'équilibre est atteint plus rapidement que pour les autres, après seulement 30 minutes de contact. Les matériaux Boos (orange), Boos modifiée (bleu) et Grün (vert) sont les plus lents, avec un équilibre atteint au bout de 180 minutes. Excepté pour le matériau Zhao (noir), tous les matériaux ont sensiblement la même capacité d'adsorption à 250 minutes (entre 32 et 36 mg.g⁻¹). Le matériau Zhao (noir) se démarque avec une capacité plus élevée à 44 mg.g⁻¹. Le modèle du pseudo-second ordre s'ajuste plutôt bien à la majorité des données expérimentales avec des R² élevés (> 0,95 sauf pour le matériau Boos modifié) et des χ^2 faibles. On constate également que le matériau Zhao a la constante cinétique la plus élevée conformément à ce qui est observé sur la Figure III.4.

Tableau III.3 : Comparaison de la constante cinétique K₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹) issue du modèle du pseudo-second ordre, de la capacité à l'équilibre q_e (mg.g⁻¹) et des paramètres statistiques χ^2 et R² pour les matériaux imprégnés par la trioctylamine.

Nom du matériau	K ₂ x10 ⁻² (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _{eq} (mg.g ⁻¹)	R ²	χ^2
Remplissage de 60 % du volume poreux de Boos modifiée				
Boos	2,00	33	0,95	1,6
Boos modifiée	2,06	32	0,90	3,7
Burkett	2,68	34	0,99	0,3
Grün	0,41	36	0,98	0,7
Zhao	5,18	44	0,99	0,3
Remplissage de 100 % de leur volume poreux				
Boos	0,18	106	1,00	0,4
Boos modifiée	0,99	56	0,95	3,2
Burkett	0,99	82	0,99	0,5
Grün	0,49	98	0,97	4,1
Zhao	0,01	126	0,98	6,4

À l'aide des données de la Figure III.4, il est possible de représenter l'évolution du rapport de la concentration de ligand imprégné dans le solide sur la concentration en métal extrait, en fonction du temps (Figure III.5). Les matériaux Boos, Boos modifié, Grün et Burkett convergent à l'équilibre vers un rapport [L] / [M] = 1,5 tandis que le matériau Zhao converge vers une valeur plus proche de 1 montrant la plus grande capacité d'extraction de ce matériau. Cette capacité plus importante peut être expliquée par l'accès du métal à une quantité de ligand plus importante. On voit bien que la cinétique d'extraction obtenue avec le matériau Zhao est la plus rapide puisqu'au bout de 2 minutes son rapport [L] / [M] = 1,4 et que les matériaux Boos et Boos modifié sont les plus lents avec le rapport le plus élevé proche de 2,5. On peut supposer que cette cinétique plus rapide soit liée à l'accessibilité au ligand qui peut être plus facile pour ce matériau. En effet, ce matériau possède des pores plus grands (63 Å contre moins de 30 Å pour les autres matériaux) et il a le volume poreux le plus important ce qui octroie plus de volume libre à la solution pour circuler dans les pores.

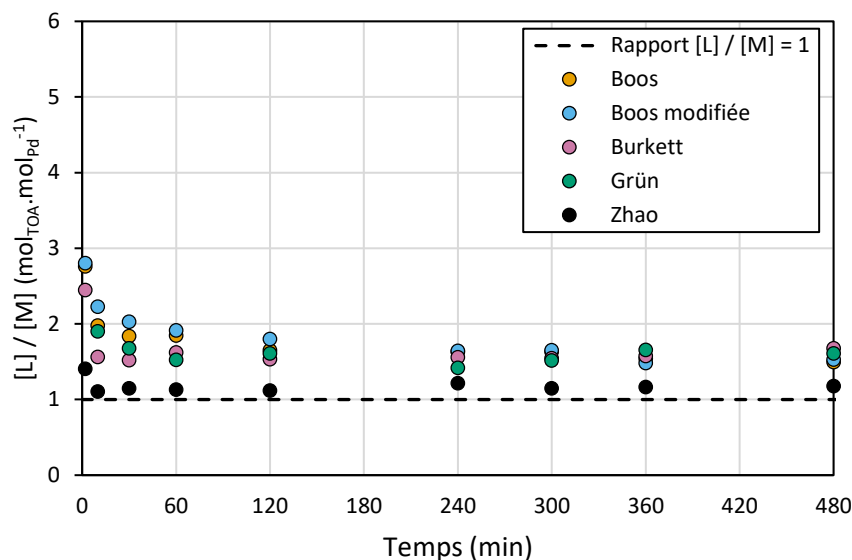


Figure III.5 : Évolution du rapport $[L] / [M]$ en fonction du temps. Quantité de trioctylamine imprégnée fixe $0,64 \pm 0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Les mesures de cinétique ont également été menées sur les cinq matériaux imprégnés à 100 % de leur porosité (Figure III.6, Tableau III.3). Dans ces conditions, les matériaux Boos, Boos modifié, Grün et Burkett atteignent l'équilibre autour de 120 minutes alors que la cinétique d'extraction avec le matériau Zhao (noir) est la plus lente (équilibre atteint à partir de 400 minutes). Ces valeurs sont comparables à celles d'Almeida *et al.*²³⁸ utilisant du gel de silice greffée par des groupements ammoniums (capacité de $22,3 \text{ mg de Pd(II).g}^{-1}$ à $\text{pH}=4$) avec une cinétique de 60 minutes. La constante de vitesse K_2 pour la silice Zhao est 500 fois plus faible lorsque la porosité est remplie à 100%. Pour les autres silices la diminution est moins marquée : les matériaux Boos modifié (bleu) et Burkett (rose) ont maintenant la cinétique la plus rapide ($K_2 = 0,99 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), le matériau Boos (orange) a une cinétique 10 fois moins rapide qu'avant alors que le matériau Grün a une constante de cinétique du même ordre de grandeur.

Concernant la capacité d'extraction à l'équilibre, elle est différente pour chacun des matériaux. Le matériau Boos modifié (bleu) possède la capacité la plus faible avec 56 mg.g^{-1} et le matériau Zhao (noir) la plus importante de 126 mg.g^{-1} . La teneur en ligand, déterminée par le volume poreux dans cette expérience, et la capacité maximale à l'équilibre du matériau imprégné (Tableau III.2) sont reliées. En effet, pour cette étude, les pesées des silices après imprégnation indiquent que la prise en masse correspond bien à la quantité de ligand imprégnée. On suppose donc que toute la porosité disponible est occupée par le ligand. Le classement des différents solides poreux par ordre décroissant de leur volume poreux est : Zhao ($1,06 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) > Boos ($0,89 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) > Grün ($0,87 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) > Burkett ($0,71 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) > Boos modifiée ($0,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Le même ordre décroissant est constaté à la Figure III.6 concernant la capacité à l'équilibre.

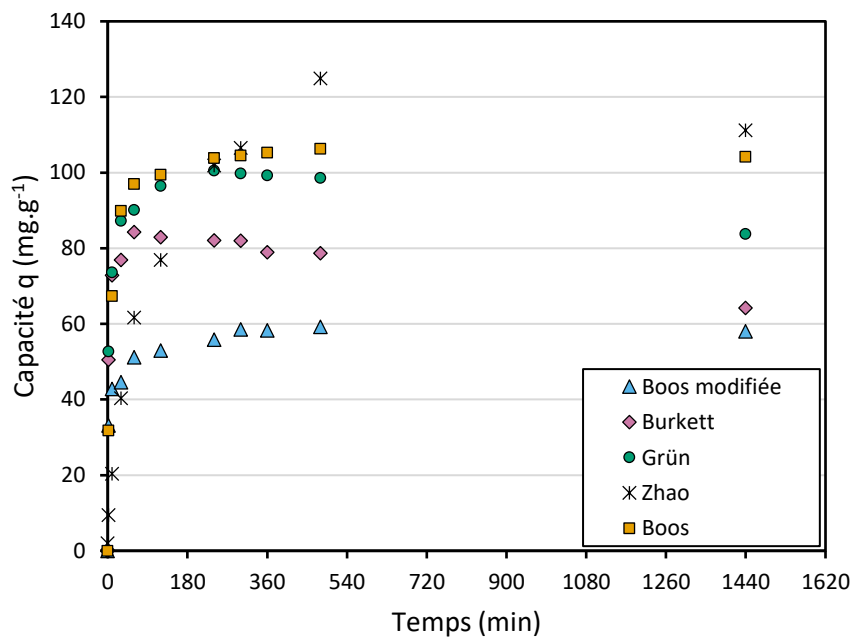


Figure III.6 : Cinétique d'adsorption du Pd(II) (C_0 : 1.88 mmol_{Pd}.L⁻¹; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹; agitation : 600 rpm; température: 25 °C ± 0.3). Quantités de trioctylamine variables, de 0,99 mmol.g⁻¹ à 2,64 mmol.g⁻¹, selon le volume poreux de chaque matériau pour remplir 100% de la porosité du matériau.

Ces résultats permettent une comparaison des rapports $[L] / [M]$ pour chaque matériau (Figure III.7) qui confirment que le matériau Zhao (noir) a la cinétique d'extraction la plus lente avec un rapport $[L] / [M] = 14$ au bout de 2 minutes de mise en contact, alors que les autres matériaux ont un rapport de 4 pour Boos et proche de 2 pour les autres. Le matériau Zhao est donc celui qui converge le plus lentement vers son rapport d'équilibre. Dans le cas d'une porosité remplie à 100 % du volume poreux, à l'équilibre, tous les matériaux convergent vers un rapport $[L] / [M] = 1$. Cela traduit le fait que chaque molécule de ligand est liée à un complexe de palladium, on peut donc considérer que tous les sites de complexation du matériau sont saturés.

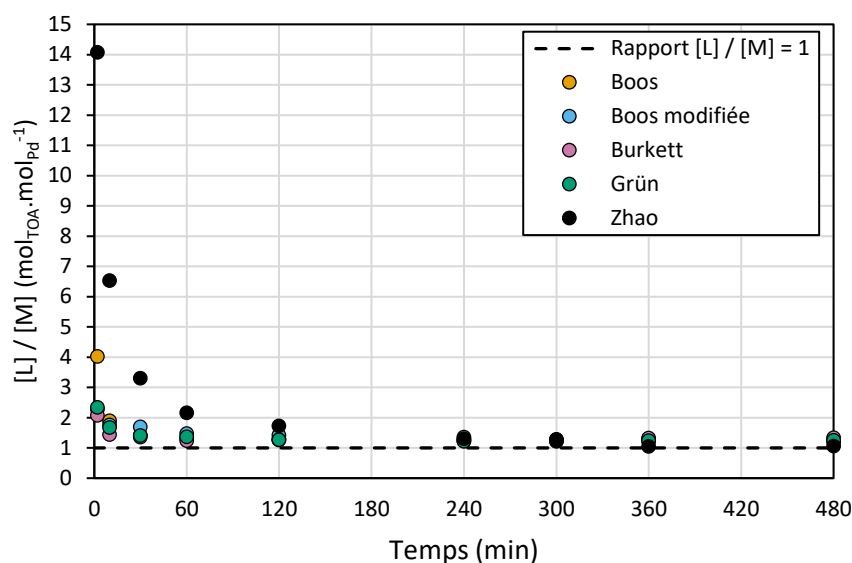
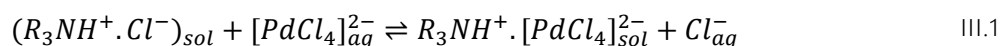


Figure III.7 : Évolution du rapport [L] / [M] en fonction du temps. Quantité de trioctylamine imprégnée correspondant à 100 % du volume poreux de chaque matériau.

L'équilibre III.1 peut être proposé. Il correspond à ce qui est observé en extraction liquide-liquide^{34,129} avec ce ligand. En milieu fortement acide, la trioctylamine imprégnée dans le solide poreux est protonée et cationique. L'ammonium forme initialement une paire d'ions avec les chlorures présents en solution aqueuse sous la forme $(R_3NH^+.Cl^-)_{sol}$. Ce chlorure d'ammonium peut échanger son anion (Cl^-) avec le chloro-complexe de palladium présent en phase aqueuse ($[PdCl_4]_{aq}^{2-}$).¹⁸ La trioctylamine protonée joue ainsi le rôle d'échangeur d'anions supporté par une phase mésoporeuse solide.



Le volume poreux joue donc un rôle prépondérant puisque la quantité maximale de ligand qui peut être imprégnée dans le solide correspond au remplissage complet de la porosité. Ainsi, plus le volume poreux est grand, plus la quantité de ligand imprégnée sera importante et plus la capacité d'extraction sera grande. De plus, il semblerait que même avec une porosité remplie à 100 % du volume poreux, le métal a accès à tous les sites de complexation du ligand et chaque molécule de ligand serait liée à un complexe de palladium.

Lorsque 100 % du volume poreux est occupé par le ligand, les mésopores des silices seraient totalement saturés par ce ligand. On pourrait supposer dans ce cas, que le palladium transporté par la solution aqueuse arrive jusqu'à la surface du pore (formant un film de limite diffusionnel). Ensuite, le transfert a lieu dans la porosité du matériau et pourra se faire par diffusion des complexes dans le ligand. De cette façon tout le ligand est accessible pour le métal (Figure III.8).

Dans le cas d'une porosité partiellement remplie (60 % du volume poreux de Boos modifiée), une partie des mésopores des silices n'est pas occupée par le ligand, ces mésopores ne sont donc pas complètement saturés par le ligand pour aucun des matériaux. A l'exception de Zhao, le rapport [L] / [M] observé pour les cinétiques des matériaux remplis à 60 % (Figure III.4) est supérieur à 1 même à l'équilibre, signe que tout le ligand n'est pas utilisé pour l'extraction du

palladium. Cette sous-utilisation du ligand permet de supposer différentes hypothèses sur sa répartition dans les pores : (1) le ligand serait imprégné sous la forme d'agrégats à certains endroits de la porosité (accès plus difficile pour une partie du ligand) ; (2) le ligand serait en partie imprégné dans la porosité mais également à la surface des pores (en entrée du pore) avec un encombrement dans cette région réduisant l'accessibilité du ligand pour le métal. Les travaux de Li *et al.*²³⁹ et de Ghoufi *et al.*²⁴⁰ sur le liquide ionique [1-n-butyl-3méthylimidazo-dium][bistriflimidure] confiné dans des mésopores de silice ou de carbone corroborent les propositions 1 et 2. Les travaux de Li *et al.*²³⁹ se focalisent sur l'imprégnation du liquide ionique dans une silice mésoporeuse KIT-6 (taille des pores : 95 Å, surface spécifique : 783 m².g⁻¹, volume poreux : 1,11 cm³.g⁻¹). Les simulations numériques qu'ils ont effectuées indiquent une plus grande densité de liquide ionique à proximité de la surface des pores de la silice et plus cette quantité imprégnée est faible, plus la distribution du LI est hétérogène. Ces résultats pourraient corroborer l'hypothèse selon laquelle le ligand serait concentré sous forme d'agrégats peu accessibles dans la porosité. Ghoufi *et al.*²⁴⁰ mettent en évidence par simulation numérique également une distribution hétérogène du liquide ionique le long de la longueur des pores. Selon les auteurs, ce résultat est dû à l'irrégularité et à la nature de la surface de la silice qui favorisent l'ancrage du liquide ionique à certains endroits plutôt qu'à d'autres.

Un rapport $[L] / [M]$ égal à 1 est tout de même mesuré pour le matériau Zhao avec une porosité partiellement remplie. Il se pourrait que cette observation soit due à la taille des pores de cette silice mésoporeuse. En effet, la taille de ses mésopores est plus importante se situant autour de 63 Å au lieu de 27 Å pour les autres matériaux. Il est possible que cette différence de taille favoriserait une organisation plus homogène du ligand facilitant le transport du métal et donc l'accès à tous les sites de complexation du ligand (la constante cinétique dans le matériau partiellement rempli est plus de 500 fois supérieure à celle du matériau dont la porosité est totalement remplie, Tableau III.3).

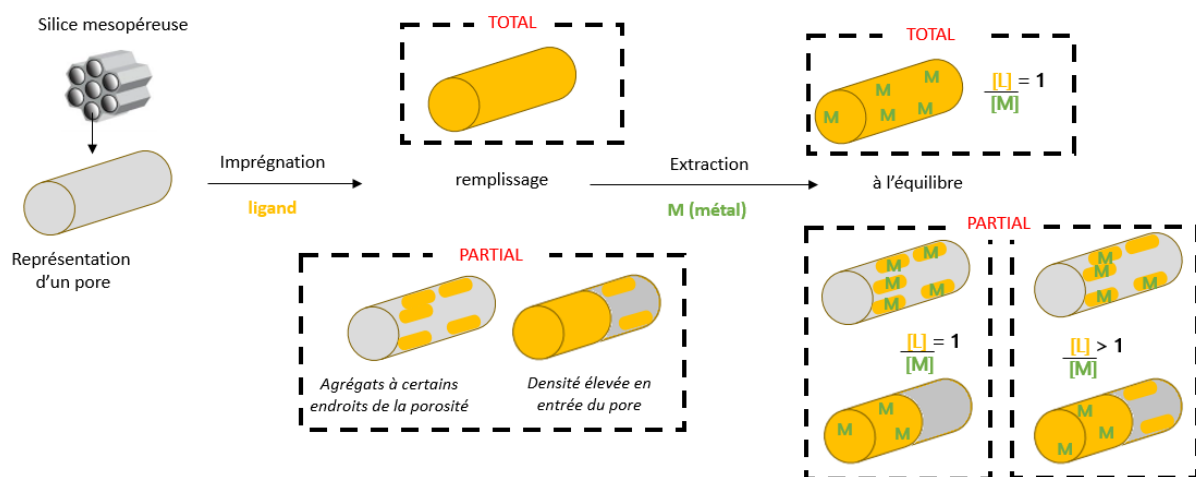


Figure III.8 : Représentations hypothétiques du remplissage des pores des silices poreuses par le ligand. Les zones en orange représentent le ligand imprégné, les zones grises représentent la partie des pores restée vierges, les M en vert représentent les complexes métalliques.

III.1.3 ISOTHERMES D'EXTRACTION DU PALLADIUM(II) ET MÉCANISME ASSOCIÉ

Une isotherme d'extraction du palladium(II) a été tracée avec tous les matériaux imprégnés à 100 % de leur porosité par la trioctylamine. L'isotherme obtenue pour le matériau Boos est présentée sur la Figure III.9 (les autres isothermes sont présentées à la Figure VI.3 en annexe) et les données de l'ajustement au modèle de Langmuir sont données dans le Tableau III.4 pour tous les matériaux.

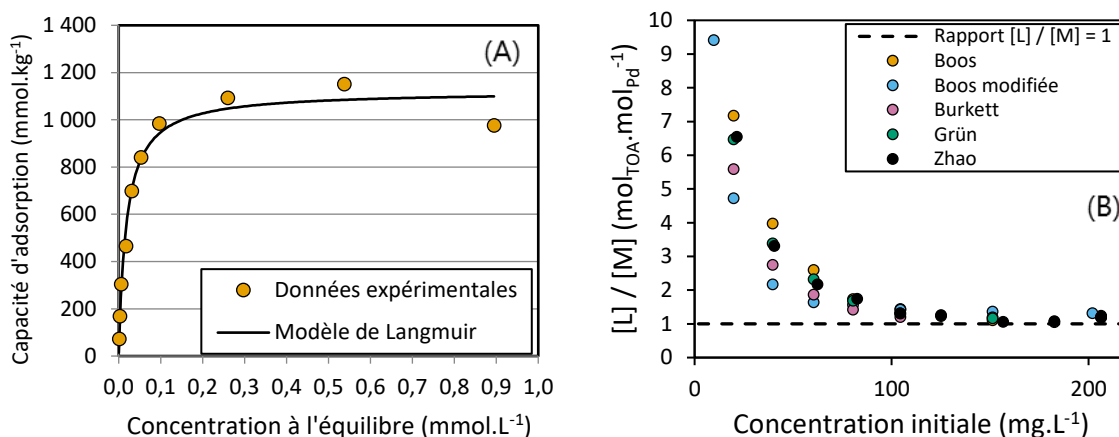


Figure III.9 : (A) Isotherme d'extraction du palladium(II) (C_0 : de 0,018 à 1,88 $\text{mmol}_{\text{Pd}} \cdot \text{L}^{-1}$; [adsorbant] = 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; [HCl] = 0,12 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; vitesse d'agitation : 600 tr/min ; température : $25^\circ\text{C} \pm 1$). Matériau Boos (orange) imprégné à 100% de sa porosité avec de la trioctylamine ($2,11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$). (B) Évolution du rapport $[L] / [M]$ en fonction de la concentration initiale en Pd(II) pour les matériaux imprégnés par la trioctylamine à 100 % de leur volume poreux.

La Figure III.9 B montre le rapport $[\text{Trioctylamine}]_{\text{imprégnée}} / [\text{Pd(II)}]_{\text{piégé}}$ en fonction de la concentration initiale en Pd(II) (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) dans la solution. Le rapport $[\text{Ligand}]_{\text{imprégné}} / [\text{Métal}]_{\text{piégé}}$ diminue au fur et à mesure que la concentration en Pd(II) augmente dans la solution. On constate que le rapport $[L]/[M]$ tend vers 1 au-delà d'une concentration de 100 $\text{mg}_{\text{Pd}} \cdot \text{L}^{-1}$ en solution quelle que soit le matériau étudié. Chaque molécule de trioctylamine est donc accessible et se lie à un complexe de palladium. Lorsque le rapport molaire atteint la valeur de 1, chaque molécule de ligand est liée à un complexe de palladium, on peut considérer que tous les sites de complexation du matériau sont saturés.

Tableau III.4 : Comparaison de la capacité de Langmuir (q_m en $\text{mmol}_{\text{Pd}}.\text{kg}^{-1}$), de la constante de Langmuir b ($\text{L}.\text{mmol}^{-1}$), du facteur de séparation R_L et des paramètres statistiques χ^2 et R^2 pour les matériaux imprégnés par la trioctylamine à 100 % de leur volume poreux.

	[L] ($\text{mmol}.\text{kg}^{-1}$)	q_m ($\text{mmol}.\text{kg}^{-1}$)	b ($\text{L}.\text{mmol}^{-1}$)	R_L	R^2	χ^2
Boos modifiée	712	549	25	0,10	0,96	56
Boos	1207	1122	54	0,05	0,98	51
Burkett	988	842	107	0,02	0,98	34
Grün	1161	1058	47	0,05	0,98	49
Zhao	1254	1147	122	0,02	0,94	410

Les ajustements au modèle de Langmuir illustrés dans la Figure III.9 (A) suivent plutôt bien les données expérimentales avec des R^2 supérieurs à 0,94. Or le modèle de Langmuir a été développé à l'origine pour l'adsorption de gaz avec des conditions particulières qui ne sont pas réunies ici (l'adsorption se fait sur une monocouche à la surface du matériau, la surface du matériau est homogène, il ne doit pas y avoir d'interaction entre les molécules adsorbées, etc.).^{223,224} Les données du Tableau III.4 doivent donc être considérées avec précaution et servir principalement pour comparer les matériaux entre-eux. On constate ainsi que les deux matériaux avec la plus grande capacité sont le matériau Zhao (noir) ($1,147 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$) et le matériau Boos (orange) ($1,122 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$) conformément à ce qui est observé expérimentalement. La classification des isothermes en phase aqueuse de Giles positionne toutes les isothermes en classe L, caractéristique d'une saturation progressive des sites pouvant accueillir l'adsorbat.²⁴¹

La relation entre les propriétés de la porosité des différents matériaux et leur capacité maximales a été tracée à la Figure III.10 pour déterminer quelle caractéristique doit être privilégiée pour obtenir le matériau le plus efficace. Deux relations linéaires sont observées : entre le volume poreux et la capacité ($R^2 = 0,95$) et une entre la concentration en ligand dans le matériau et la capacité ($R^2 = 0,98$). Cela confirme que la capacité est directement reliée à la quantité de ligand immobilisé dans la porosité, quantité qui augmente quand le volume poreux augmente. Généralement, la surface spécifique est le paramètre limitant dans l'extraction liquide-solide utilisant des matériaux poreux.^{177,178,242} Dans notre cas, le ligand occupe entièrement le volume des pores ce qui est confirmé par l'isotherme d'extraction d'une silice remplie à 100 % de sa porosité. Ainsi, le volume poreux serait le paramètre limitant et plus il sera grand, plus la capacité d'adsorption sera importante. Les autres paramètres structuraux comme la taille des pores ou la taille des « cristallites » n'influeraient pas sur la capacité maximale. Ces courbes ont également été tracées pour les silices avec une porosité partiellement libre, mais dans ce cas, aucun lien ne peut être clairement établi entre la structure et la capacité de ces matériaux.

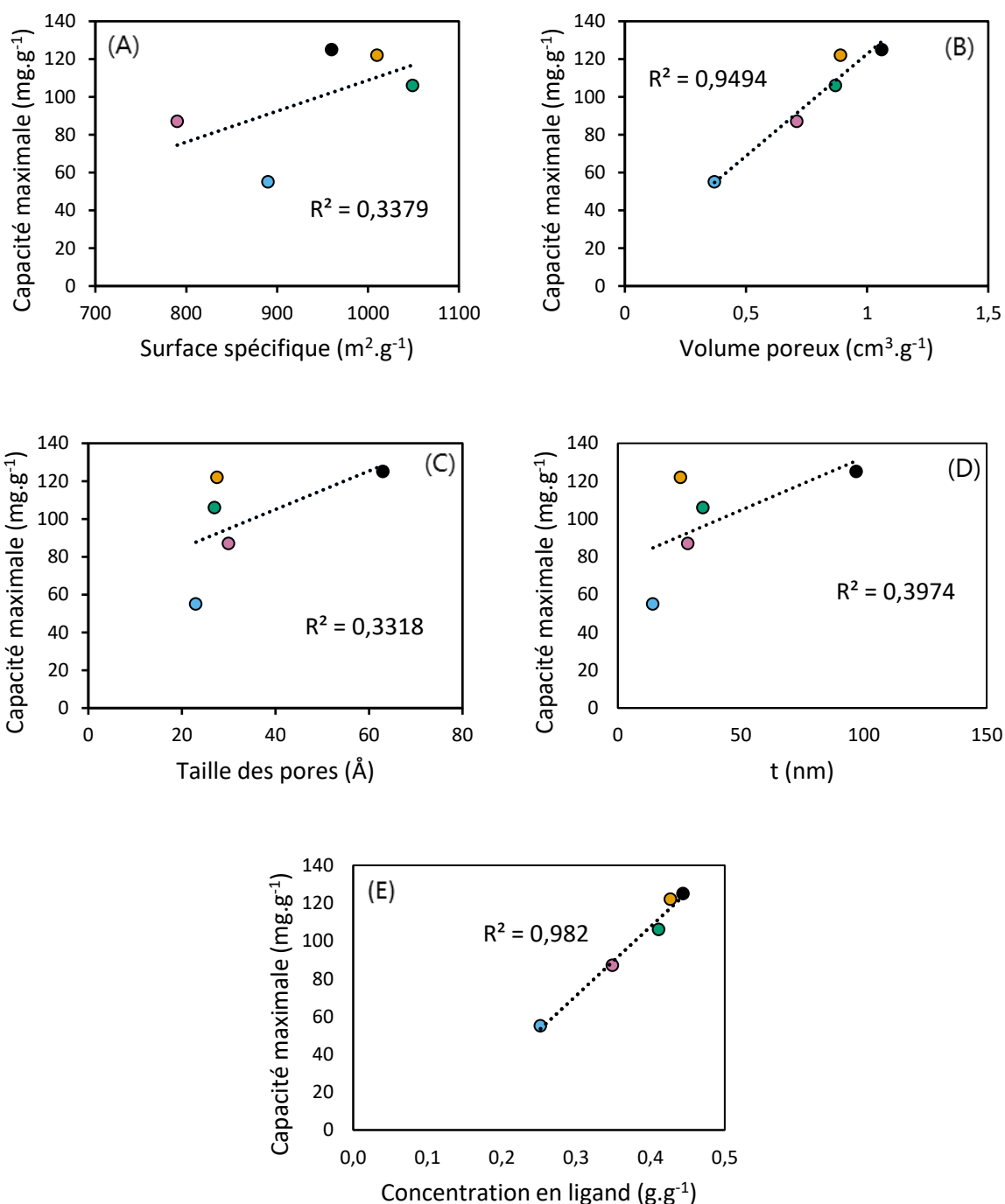


Figure III.10 : Influence des propriétés structurales sur la récupération du palladium(II) des matériaux Boos modifié (bleu), Grün (vert), Boos (orange), Burkett (rose) et Zhao (noir). (A) La capacité en fonction de la surface spécifique. (B) La capacité en fonction du volume poreux. (C) La capacité en fonction de la taille des pores. (D) La capacité en fonction de la taille des « cristallites ». (E) La capacité en fonction de la concentration en ligand dans chaque matériau.

En conclusion, dans le cas de l'extraction solide-liquide, si la totalité du ligand reste accessible, plus le volume poreux est important, plus le nombre de molécules de ligand imprégné sera important. On pourrait être tenté d'utiliser des polyamines afin d'augmenter cette densité de sites de coordination mais cela se ferait nécessairement au détriment de la solubilité du ligand

dans l'eau. En effet, dans le cas de matériaux imprégnés, l'hydrophobicité du ligand est également un paramètre important afin d'éviter la lixiviation de ce dernier lors des procédés hydro-métallurgiques. C'est également la raison pour laquelle la trioctylamine a été choisie pour la récupération du palladium(II), sa solubilité dans l'eau est très faible ($0,0001 \text{ g.L}^{-1}$ à 25 °C). Voici le compromis qui entoure le choix du ligand : il doit être suffisamment hydrophobe pour ne pas être lessivé lors de la mise en contact tout en maximisant la récupération du Pd(II).

L'étude de la capacité d'extraction maximale des cinq matériaux met en évidence une récupération stœchiométrique entre la trioctylamine et le palladium(II). Cette récupération est directement reliée à la valeur du volume poreux des différents matériaux et est plus importante lorsque 100 % du volume poreux est occupé. Deux matériaux se distinguent des autres avec des capacités plus importantes : le matériau Zhao (noir) ($1,147 \text{ mmol.g}^{-1}$) et le matériau Boos (orange) ($1,122 \text{ mmol.g}^{-1}$).

L'étude cinétique montre qu'à 100 % de volume poreux occupé, l'équilibre est atteint en plus de 3 heures pour le matériau Zhao (noir) et en 2 heures pour le matériau Boos (orange).

Par conséquent, et pour la suite de cette thèse, le matériau utilisé comme support silicique est le matériau Boos (orange).

III.2 CHOIX DU LIGAND

Sept ligands ont été sélectionnés (Tableau III.5) selon la nature de leurs groupements et leur caractère hydrophobe : la trioctylamine (une amine), l'Aliquat® 336 (un ammonium), le Cyphos® IL 101 (un phosphonium), le Cyanex® 302 (un acide thiophosphinique), le Cyanex® 272 (un acide phosphinique), le Cyanex® 923 (un oxyde de phosphine) et le sulfure de dioctyle (un sulfure). *A priori*, la trioctylamine est le ligand le plus hydrophobe avec une solubilité dans l'eau de $0,0001 \text{ g.L}^{-1}$. La solubilité de certains ligands n'est pas connue comme par exemple le sulfure de dioctyle, mais sa structure comportant de longues chaînes organiques laisse penser qu'il puisse être largement hydrophobe.

Les sept matériaux obtenus (imprégnation à 100 % du volume poreux) ont été étudiés dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer leur capacité de récupération des métaux en solution. Le matériau final doit présenter une forte sélectivité vis-à-vis du palladium mais la récupération des autres platinoïdes et de l'or est également une donnée importante puisque ces métaux d'intérêt peuvent être présents dans les effluents des « scraps » électroniques.^{62,67,70} Ces matériaux ont été mis en contact 24 heures avec des solutions monoélémentaires de palladium, de platine, de rhodium, de ruthénium, d'iridium et d'or. Pour chacun de ces six métaux, trois mises en contact à différentes concentrations d'acide chlorhydriques ont été réalisées : à $0,1$; 1 et 6 mol.L^{-1} .

Tableau III.5 : Différents ligands sélectionnés pour l'imprégnation des silices mésoporeuses, leur formule chimique, leur solubilité dans l'eau, le coefficient de partage n-octanol/eau et les références bibliographiques attestant de leur utilisation en extraction liquide-liquide.

Formule chimique	Nom	Hydroso- lubilité (g.L ⁻¹)	Coefficient de partage (n-octanol/eau) (log P _{oe}) à 25°C	Références
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Trioctylamine R = C ₈ H ₁₇	0,0001 à 25 °C	10,35	Swain <i>et al.</i> ⁸⁵
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Aliquat® 336 R = C ₈ H ₁₇ Contre ion : Cl ⁻	0,021 à 25 °C	4,5	Swain <i>et al.</i> ⁸⁵
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{P}^{\oplus}-\text{R} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	Cyphos® IL 101 R = C ₆ H ₁₃ R' = C ₁₄ H ₂₉ Contre ion : Cl ⁻	Non mis- cible ou très faible- ment mis- cible	-	Cote <i>et al.</i> ¹¹⁵
$\begin{array}{c} \text{S} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	Sulfure de dioctyle R = C ₈ H ₁₇	-	-	Yuan <i>et al.</i> ¹⁰⁰
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \backslash \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	Cyanex® 272 R = C ₈ H ₁₇	0,021 à pH=3,0	-	-
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{SH} \\ \backslash \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	Cyanex® 302 R = C ₈ H ₁₇	0,015	-	Sarkar <i>et al.</i> ¹⁰⁷
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}'-\text{P}-\text{R}' \\ \\ \text{R}' \end{array}$	Cyanex® 923 R' = C ₈ H ₁₇ ou C ₆ H ₁₃	Non mis- cible ou très faible- ment mis- cible	-	Gupta <i>et al.</i> ¹¹⁰

III.2.1 LA SILICE MCM-41 SANS LIGAND

Ces résultats permettent de comprendre la contribution de la silice seule à la récupération des ions métalliques ciblés. La Figure III.11 rassemble les pourcentages d'extraction du palladium, du platine, du rhodium, du ruthénium, de l'iridium et de l'or par la MCM-41 non fonctionnalisée. Globalement, les taux de récupération sont faibles (en dessous de 20 %) à toutes concentrations en acide chlorhydrique (0,1 ; 1 et 6 mol.L⁻¹). Pour quasiment tous les métaux, les taux de récupération sont proches de 0 en conditions 0,1 et 1 mol.L⁻¹. Il n'y a guère que pour le ruthénium que le taux semble atteindre quelques % mais avec une grande variabilité. La contribution de la silice à la récupération des métaux sera donc considérée comme négligeable.

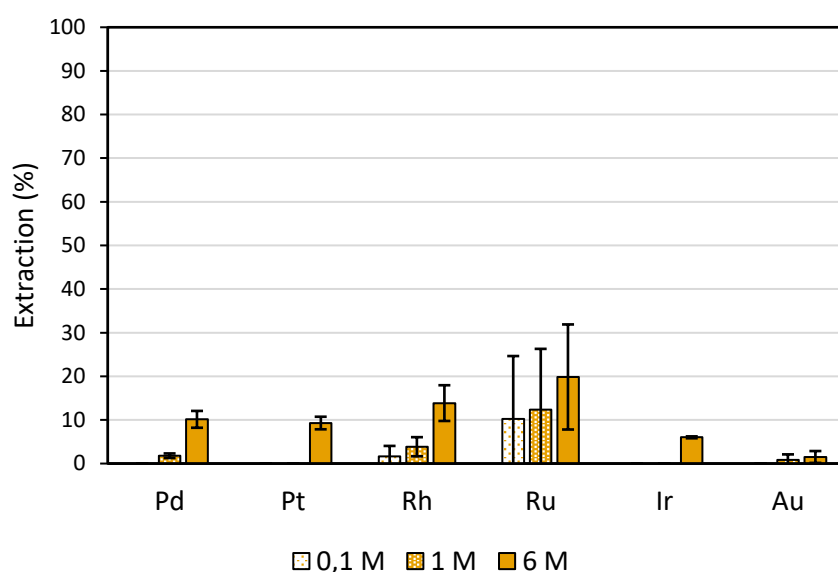


Figure III.11 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité de la silice non-imprégnée à piéger les platinoïdes et l'or. Les solutions sont toutes monoélémentaires. (C_0 : 0,45 mmol.L⁻¹ pour tous les métaux; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,1 – 1 - 6 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C; t = 24 h).

III.2.2 MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LA TRIOCTYLAMINE

Dans cette étude, la silice MCM-41 est imprégnée par la trioctylamine. La Figure III.12 rassemble les pourcentages d'extraction des six métaux nobles par le matériau à des concentrations d'acide chlorhydrique variables. Trois métaux sont piégés efficacement en solution par ce matériau : le palladium, le platine et l'or avec des taux de récupération qui peuvent atteindre 90 % ou plus. En solution acide (concentration en acide supérieure à 0,1 mol.L⁻¹), les espèces majoritaires de ces trois métaux sont PdCl₄²⁻, PtCl₄²⁻ (partiellement oxydé en PtCl₆²⁻) et AuCl₄⁻. Pour le palladium et le platine, le taux de récupération diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique, cette diminution est moins marquée pour l'or. Le comportement de ce matériau vis-à-vis du platine semble être similaire à celui du palladium avec une diminution conséquente dans un milieu plus concentré en acide. Concernant le rhodium, le ruthénium et l'iridium, ils sont faiblement piégés avec des taux de récupération compris entre 10 et 30 %.

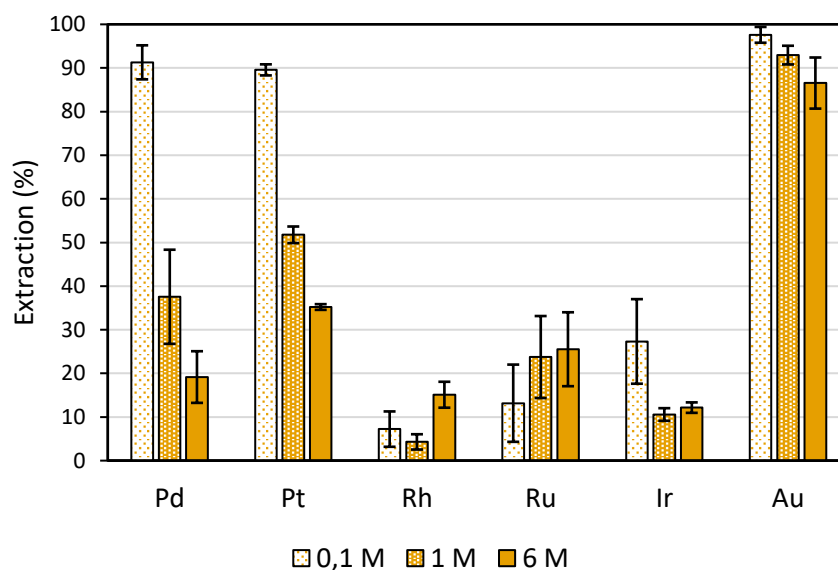
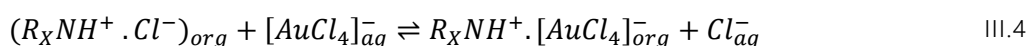
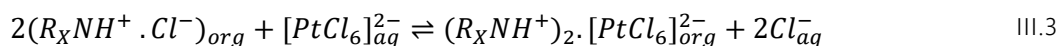
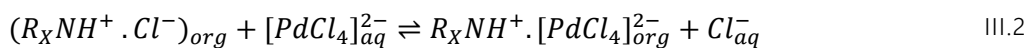


Figure III.12 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par la trioctylamine à piéger les platinoïdes et l'or. Les solutions sont toutes monoélémentaires. (C_0 : 0,45 mmol.L⁻¹ pour tous les métaux ; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,1 - 1 - 6 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 C; t = 24 h).

Cela a déjà été évoqué dans le premier chapitre, les amines sont des échangeurs d'anions pour les platinoïdes mais également pour l'or en milieu chlorures.^{34,87} Dans le cas particulier d'un complexe de palladium(II), de platine(IV) et d'or(III) les équilibres suivants sont observés en extraction liquide-liquide (équation III.2, équation III.3 et équation III.4):



La trioctylamine protonée est un échangeur d'anion fort. Ainsi, son coefficient de distribution est sensible à la concentration d'acide dans la phase aqueuse. En effet, on observe généralement pour les platinoïdes et l'or, une diminution du coefficient de distribution avec l'augmentation de la concentration en acide ou en chlorures.²⁴³ On retrouve ce comportement dans le cas d'une extraction solide-liquide avec le ligand trioctylamine supporté par une phase solide de type MCM-41. D'autre part, la charge et l'encombrement stérique des complexes métalliques peuvent avoir un effet important sur le taux d'extraction. En effet, en extraction liquide-liquide, on observe l'ordre empirique suivant pour les taux d'extraction des métaux nobles avec des échangeurs d'anion : $MCl_4^- > MCl_4^{2-} \approx MCl_6^{2-} > MCl_6^{3-}$ et plus particulièrement dans le cas des complexes de platinoïdes et d'or : $AuCl_4^- > PdCl_4^{2-} \approx PtCl_6^{2-} > RhCl_6^{3-}$.³⁴ Les espèces telles que $AuCl_4^-$ et $PdCl_4^{2-}$ seront plus facilement extraites que les espèces $RhCl_6^{3-}$ et $IrCl_6^{3-}$ par des systèmes d'extraction mettant en jeu des amines.³⁴ Ce phénomène peut expliquer pourquoi le matériau imprégné par la trioctylamine extrait mieux l'or à n'importe quelle concentration en acide comparé au palladium ou au platine. Les sels d'iridium, de rhodium et de ruthénium sont tous au degré d'oxydation (+III), les espèces majoritaires en milieu concentré étant $IrCl_6^{3-}$,

RhCl_6^{3-} et RuCl_6^{3-} . De ce fait, ces espèces ne sont pas facilement extraites par un système utilisant ce type de ligand.³⁴

III.2.3 MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR L'ALIQUAT® 336

Les taux d'extraction des six métaux par la silice MCM-41 imprégnée par l'Aliquat® 336 pour les trois concentrations en acide chlorhydrique sont présentés à la Figure III.13.

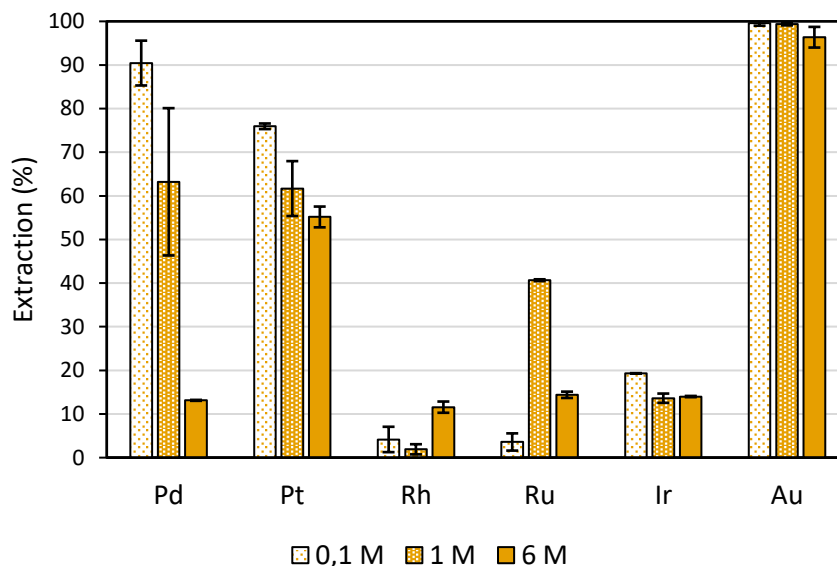


Figure III.13 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par l'Aliquat® 336 à piéger les platinoïdes et l'or. Les solutions sont toutes monoélémentaires. (C_0 : 0,45 mmol.L⁻¹ pour tous les métaux; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,1 – 1 – 6 mol.L⁻¹; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C; t = 24 h).

L'or est très bien extrait aux trois concentrations en acide chlorhydrique, avec des taux de récupération atteignant 99 %. L'extraction du palladium diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration en acide (passant de 90 % d'extraction en condition 0,1 mol.L⁻¹ à 13 % en condition 6 mol.L⁻¹). Les effets sur le platine sont légèrement différents puisque les taux d'extraction sont plus faibles mais diminuent de façon moins importante : on passe de 76 % en condition 0,1 mol.L⁻¹ à 62 % en condition 1 mol.L⁻¹ et jusqu'à 55 % en condition 6 mol.L⁻¹. De la même façon que pour le matériau précédent, le rhodium et l'iridium ne sont quasiment pas extraits. En revanche, une tendance distincte est observée pour le ruthénium. En effet, à 0,1 mol.L⁻¹, seulement 4 % du ruthénium est extrait, à 1 mol.L⁻¹, la valeur augmente jusqu'à 41 % d'extraction puis décroît à 14 % en conditions 6 mol.L⁻¹. Malik *et al.*²⁴⁴ ont observé le même phénomène lors de l'extraction liquide-liquide de Ru(III) et de Ru(IV) par un ligand de type amide en conditions HCl. Leur taux d'extraction est presque nul en conditions diluées, atteint un maximum (avec la concentration en acide croissante) puis diminue en conditions très concentrées (9 mol.L⁻¹). Les auteurs expliquent la diminution d'extraction observée en milieu HCl concentré par une probable compétition entre les espèces métalliques et HCl pour l'extraction. La spéciation du ruthénium en milieu HCl avec certaines espèces plus favorablement extraites pourrait expliquer ce phénomène mais trop peu de données sont disponibles sur la spéciation du ruthénium dans ce milieu. Il apparaît néanmoins que ce métal existe à différents degrés

d'oxydation en milieu acide chlorhydrique ((0), (+I), (+II), (+III) et (+IV)), ce qui ne facilite pas l'interprétation des résultats.⁸

III.2.4 MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LE CYPHOS® IL 101

Dans cette étude, la silice MCM-41 est imprégnée par le Cyphos® IL 101. Les résultats obtenus pour le palladium, le platine et l'or sont très similaires à ceux obtenus pour les deux matériaux précédents (Figure III.14). En effet, le Cyphos® IL 101 est un phosphonium, un échangeur d'anions pour les platinoïdes et l'or. L'extraction du palladium diminue très fortement avec l'augmentation de la concentration en acide (passant de 93 % d'extraction à 29 %). Cette diminution est plus faible pour le platine qui évolue de 80 % en conditions 0,1 mol.L⁻¹ à 56 % en conditions 6 mol.L⁻¹. L'or quant à lui est très bien extrait puisque son taux reste supérieur à 99 % à toutes concentrations en HCl. L'extraction du rhodium reste limitée, en dessous de 30 %. Comme pour le matériau imprégné avec l'Aliquat® 336, l'extraction du ruthénium passe par un maximum à 59 % en conditions 1 mol.L⁻¹. Ce résultat est intéressant et ce ligand peut être envisagé si l'on souhaite extraire le ruthénium. L'extraction de l'iridium est également significative avec 41 % extrait en conditions 0,1 mol.L⁻¹. Comme pour le palladium et le platine le taux d'extraction diminue avec l'augmentation de l'acidité. Ce comportement a déjà été observé par Papaiconomou *et al.*²⁴⁵ pour l'extraction liquide-liquide de Ir(IV) par des liquides ioniques de type ammonium. Mais dans ce cas, c'est Ir(III) qui est extrait et dans cette gamme de concentrations d'acide chlorhydrique, une multitude d'aqua-chloro-complexe co-existe.¹² Par conséquent il est difficile de conclure sur le mécanisme d'extraction de ce métal par le matériau imprégné par le Cyphos® IL 101.

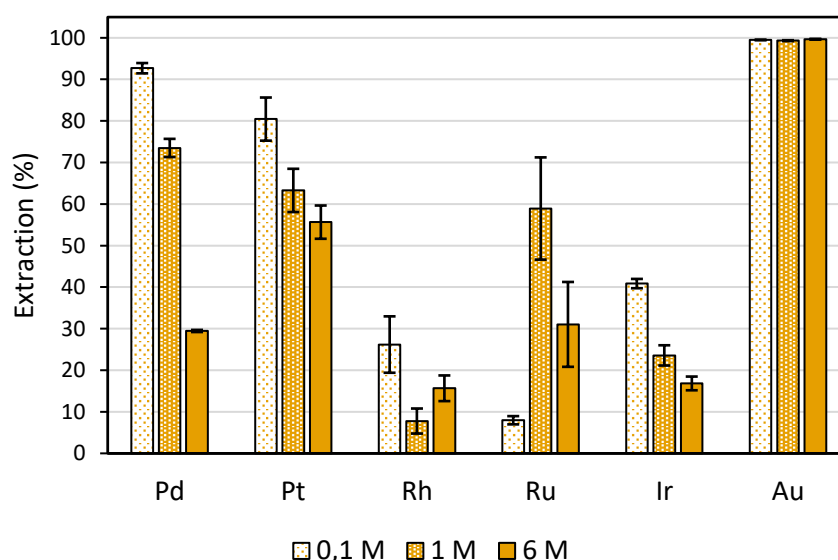


Figure III.14 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le Cyphos® IL 101 à piéger les platinoïdes et l'or. Les solutions sont toutes monoélémentaires. (C_0 : 0,45 mmol.L⁻¹ pour tous les métaux; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,1 - 6 mol.L⁻¹; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C; t = 24 h).

III.2.5 MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LE SULFURE DE DIOCTYLE

Dans cette étude, la silice MCM-41 est imprégnée par le sulfure de dioctyle. Les résultats obtenus à la Figure III.15 sont très différents des résultats précédents. L'extraction du palladium et de l'or est quasi-totale. Le palladium est extrait à plus de 99 % à toutes les concentrations en acide chlorhydrique. Dans les mêmes conditions, l'or est extrait à hauteur de 95 %. On sait que les sulfures ont une bonne affinité avec ces deux métaux⁹⁵ et Yuan *et al.*¹⁰⁰ ont montré en extraction liquide-liquide que la récupération de ces chloro-complexes était indépendante de la concentration en HCl dans une gamme de 0,1 à 1 mol.L⁻¹. Le platine, le rhodium et l'iridium sont peu extraits par ce matériau, les capacités mesurées étant comparables aux résultats obtenus avec une silice sans ligand (Figure III.11). La contribution du sulfure de dioctyle est quasiment nulle pour ces trois métaux. Ce matériau présente en revanche une faible affinité pour le ruthénium, avec des taux de récupération compris entre 20 et 30 %. Ces résultats sont très encourageants, notamment dans l'optique d'une extraction sélective du palladium dans des effluents industriels pour lesquels la concentration en HCl peut être très variable d'autant qu'il est difficile de séparer le palladium et le platine.²⁴⁶

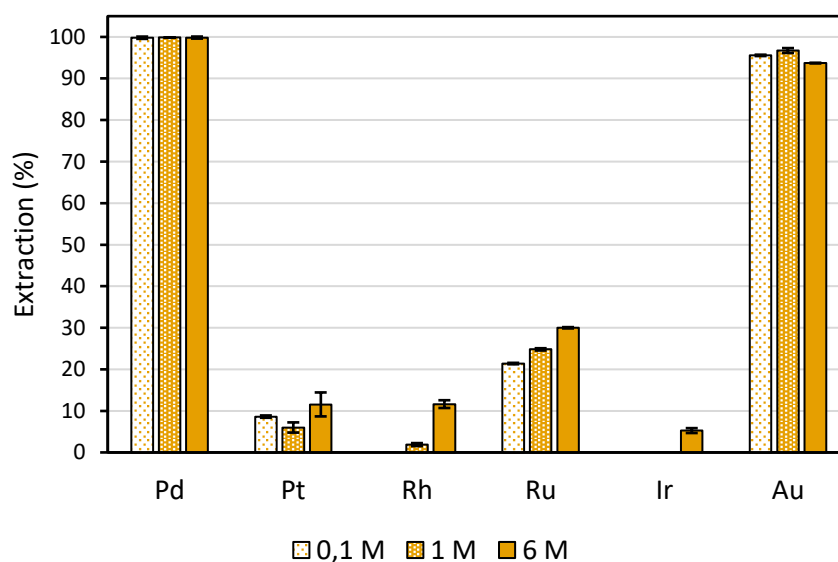


Figure III.15 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le sulfure de dioctyle à piéger les platinoïdes et l'or. Les solutions sont toutes monoélémentaires. (C_0 : 0,45 mmol.L⁻¹ pour tous les métaux; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,1 - 6 mol.L⁻¹; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C; t = 24 h).

III.2.6 MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LE CYANEX® 302

Dans cette étude, la silice MCM-41 est imprégnée par le Cyanex® 302. Les tendances observées sur la Figure III.16 sont quasiment identiques à celles de la Figure III.15 avec une extraction quasi-totale du palladium et de l'or. Ils sont extraits à plus de 90 % à toutes concentrations en HCl (entre 89 % et 99 % pour le palladium et à 100 % pour l'or). Des travaux ont déjà montré le potentiel du Cyanex® 302 pour l'extraction liquide-liquide de l'or et du palladium.^{107,247,248} Le point commun entre le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle est l'atome de soufre présent dans chacun de ces deux ligands aux structures très différentes. Selon le principe HSAB, le

soufre apporte un caractère mou à la molécule qui pourra s'associer aux acides mous que sont Au(III) et Pd(II).⁷⁴ De la même manière que la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle, ce matériau présente un intérêt certain pour la récupération sélective du palladium en solution. L'extraction des autres métaux que sont le platine, le rhodium, le ruthénium et l'iridium est faible et comprise entre 0 et 15 %.

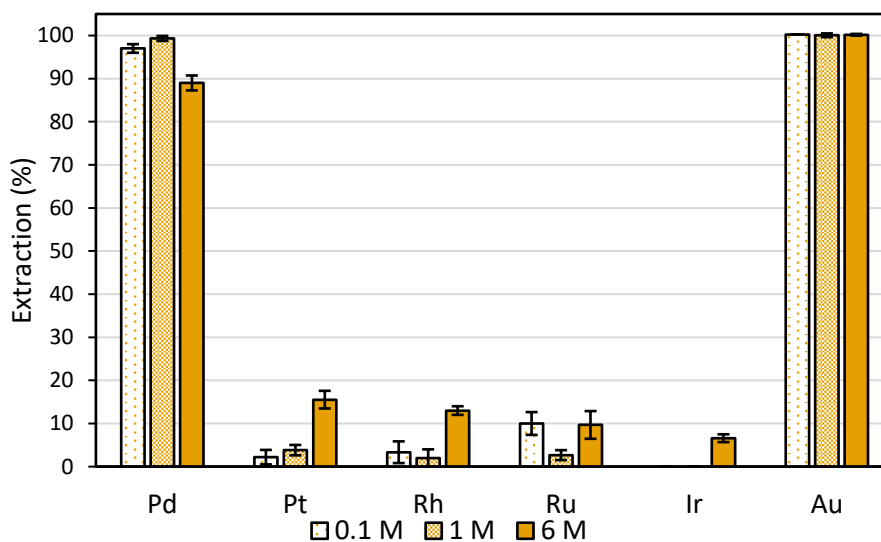


Figure III.16 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le Cyanex® 302 à piéger les platinoïdes et l'or. Les solutions sont toutes monoélémentaires. (C_0 : 0,45 mmol.L⁻¹ pour tous les métaux; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,1 - 6 mol.L⁻¹; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C; t = 24 h).

III.2.7 MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LE CYANEX® 272

L'idée principale de cette étude, où la silice MCM-41 est imprégnée par le Cyanex® 272, est de comprendre si la structure des acides phosphoniques est favorable à l'extraction des platinoïdes. En effet, la structure de ce ligand est très proche de celle du Cyanex® 302, l'atome de soufre étant remplacé dans le Cyanex® 272 par un atome d'oxygène. Les résultats obtenus à la Figure III.17 sont similaires à ceux observés avec la silice nue (Figure III.11) excepté pour l'or en milieu HCl très concentré ([HCl] = 6 mol.L⁻¹). Ainsi, le fait de remplacer l'atome de soufre par un atome d'oxygène rend le matériau inefficace et atteste de l'efficacité des ligands soufrés pour l'extraction sélective du palladium et de l'or en solution.

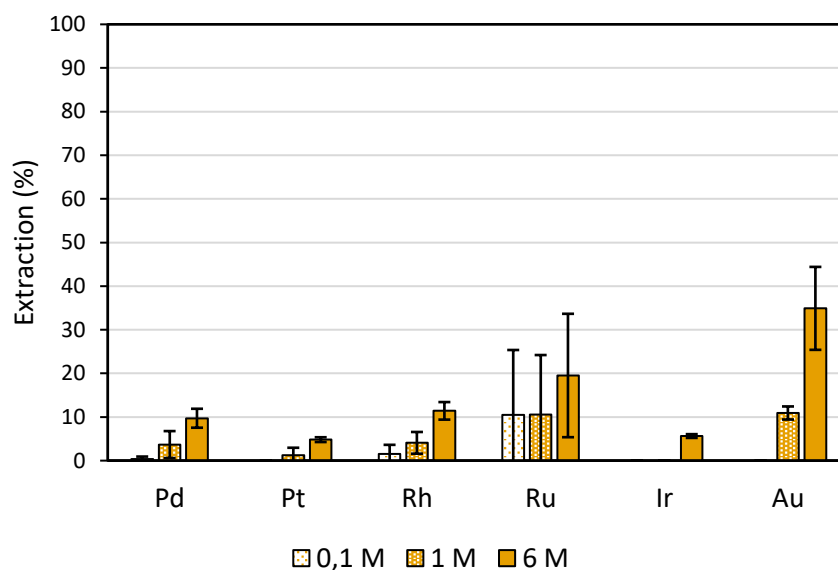


Figure III.17 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le Cyanex® 272 à piéger les platinoïdes et l'or. Les solutions sont toutes monoélémentaires. (C_0 : 0,45 mmol.L⁻¹ pour tous les métaux; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,1 - 1 - 6 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C; t = 24 h).

III.2.8 MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LE CYANEX® 923

Les résultats obtenus avec ce matériau sont présentés à la Figure III.18. Seul l'or est extrait efficacement avec un taux d'extraction compris entre 87 et 90 % selon la concentration en HCl. Le platine et le palladium présentent une affinité modérée avec ce matériau avec des taux de récupération qui peuvent dépasser 30 %. Concernant le ruthénium, on observe le même phénomène que pour les Figure III.13 et Figure III.14 à savoir une extraction faible (12 %) en conditions 0,1 mol.L⁻¹, puis une extraction maximale (53 %) en conditions 1 mol.L⁻¹ et enfin une diminution en conditions 6 mol.L⁻¹ (12 %). Enfin, l'extraction du rhodium et de l'iridium est très faible entre 5 et 15 %.

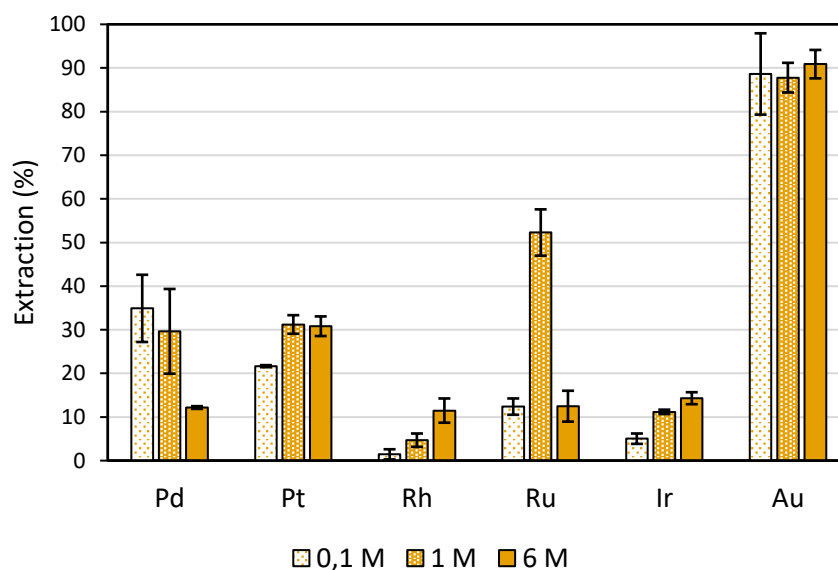


Figure III.18 : Effets de la concentration en acide chlorhydrique sur la capacité du matériau imprégné par le Cyanex® 923 à piéger les platinoïdes et l'or. Les solutions sont toutes monoélémentaires. (C_0 : 0,45 mmol.L⁻¹ pour tous les métaux; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,1 – 1 – 6 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C; t = 24 h).

À la suite de cette étude, deux matériaux se distinguent particulièrement : les silices imprégnées par des ligands contenant des atomes de soufre, le sulfure de dioctyle et le Cyanex® 302. En effet, la faculté de ces matériaux à extraire le palladium à n'importe quelles concentrations d'acide chlorhydrique est particulièrement intéressante pour l'application visée qui est l'extraction du palladium dans des effluents industriels complexes dont l'acidité peut être très élevée.

Par ailleurs, de tous les ligands étudiés, la trioctylamine est le ligand le moins soluble dans l'eau. Cette propriété est aussi très importante afin de limiter la lixiviation du ligand lors des cycles d'extraction/élution du matériau.

Par conséquent, une étude comparative sur ces trois matériaux est nécessaire afin de déterminer le plus adapté au traitement du palladium en solution.

III.3 ÉTUDE DE L'EXTRACTION DU PALLADIUM(II) ET DE L'OR(III)

Le paragraphe III.1 a identifié la silice mésoporeuse de type MCM-41 issue de la synthèse de Boos *et al.*¹⁶⁶ comme étant la plus prometteuse pour la récupération du palladium(II) en solution en raison notamment d'une cinétique rapide et d'une capacité d'extraction élevée. Le paragraphe III.2 a identifié trois ligands prometteurs : le sulfure de dioctyle, le Cyanex® 302 et la trioctylamine. Les deux premiers ligands se démarquent par leur capacité à extraire les palladium(II) et l'or(III) à trois concentrations en acide chlorhydrique (0,1 ; 1 et 6 mol.L⁻¹). Avec les données disponibles, la trioctylamine est le ligand le plus hydrophobe des ligands étudiés.

Les cinétiques et les capacités d'extraction du palladium(II) et de l'or(III) de ces trois matériaux vont être comparées dans ce chapitre afin de déterminer le ligand le plus performant.

III.3.1 EXTRACTION DU PALLADIUM

III.3.1.1 ASPECTS CINÉTIQUES

La Figure III.19 compare les cinétiques d'extraction du palladium(II) par la silice mésoporeuse MCM-41 imprégnée par les trois ligands. La concentration en acide chlorhydrique est $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ et dans ces conditions le chloro-complexe $PdCl_4^{2-}$ est largement majoritaire en solution. Pour chacun des matériaux la capacité d'extraction au temps donné (q) divisé par la capacité d'extraction à l'équilibre (q_f) mesurée pour chacun des matériaux est tracée en fonction du temps (en minutes). La cinétique d'extraction de la silice imprégnée par le Cyanex® 302 est plus lente que celles des silices imprégnées par la trioctylamine et par le sulfure de dioctyle. En effet, au bout de 10 minutes, $q/q_f = 0,05$ pour le premier matériau, tandis que pour les deux autres la valeur est plus élevée avec $q/q_f = 0,43$ pour la trioctylamine et $q/q_f = 0,59$ pour le sulfure de dioctyle (cinétique légèrement plus rapide). Avec le matériau imprégné par le Cyanex® 302, l'équilibre est atteint après 24 heures tandis que pour les deux autres matériaux l'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Gracia *et al.*²⁴⁹ ont également observé des cinétiques « lentes » pour l'extraction de Pd(II) par du Cyanex® 302 encapsulé dans des billes d'alginate. En conditions acides ($[HCl] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), et en fonction du matériau, leur équilibre est atteint entre 24 et 48 heures. Mimura *et al.*²⁵⁰ ont obtenu des résultats comparables (48 heures pour atteindre l'équilibre) avec des matériaux similaires (Cyanex® 302 encapsulé dans de l'alginate) en conditions acides ($[HNO_3] = 0,2-0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). On pourrait supposer que l'atome d'oxygène lié à l'atome de phosphore du Cyanex® 302 limite la cinétique de formation du complexe (l'affinité des ligands soufrés est généralement bonne avec le palladium). Mais les résultats de Vincent *et al.*²⁵¹ sur l'extraction de Pd(II) par du Cyanex® 301 (l'atome d'oxygène est remplacé par un deuxième atome de soufre) ne confortent pas cette hypothèse. En effet, leurs matériaux sont similaires (Cyanex® 301 encapsulé dans de l'alginate et de la gélatine), aucune cinétique n'est réalisée mais tous les essais durent minimum 36 heures ce qui atteste d'une extraction lente également.

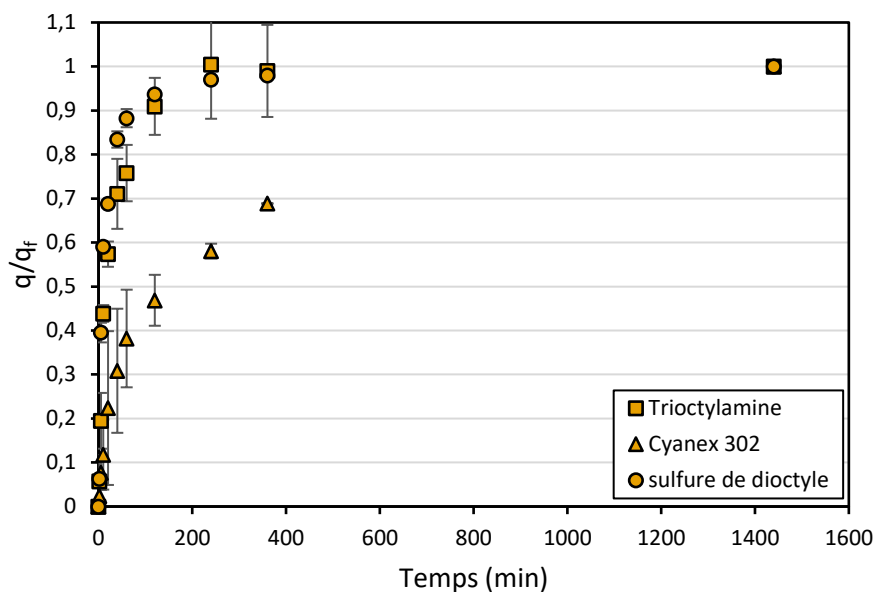


Figure III.19 : Comparaison des cinétiques d'extraction du palladium(II). Les trois matériaux sont des silices de type MCM-41 imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle. (C_0 : 0,93 mmolPd.L⁻¹; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹; agitation : 400 rpm ; température: 25 ± 1 °C).

Les cinétiques d'extraction des silices imprégnées par la trioctylamine et le sulfure de dioctyle se situent dans l'ordre de grandeur visé (significativement plus rapide que les résines polymériques qui nécessite de l'ordre de 24 heures avant d'atteindre la saturation)⁴⁷. En revanche, la silice imprégnée par le Cyanex® 302 n'atteint l'équilibre qu'après 24 heures.

III.3.1.2 ASPECTS MÉCANISTIQUES ET CAPACITÉ

La Figure III.20 compare les capacités d'extraction du palladium(II) et la modélisation de Langmuir associée des silices mésoporeuses imprégnées par les trois ligands. La capacité (mmol.Kg⁻¹) est tracée en fonction de la concentration de Pd(II) (mmol.L⁻¹) à l'équilibre. La silice imprégnée par la trioctylamine possède la capacité la plus importante ($q_m = 1122$ mmol.Kg⁻¹) ; la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle présente une capacité intermédiaire ($q_m = 836$ mmol.Kg⁻¹) ; la silice imprégnée par le Cyanex® 302 a la capacité la plus faible ($q_m = 618$ mmol.Kg⁻¹).

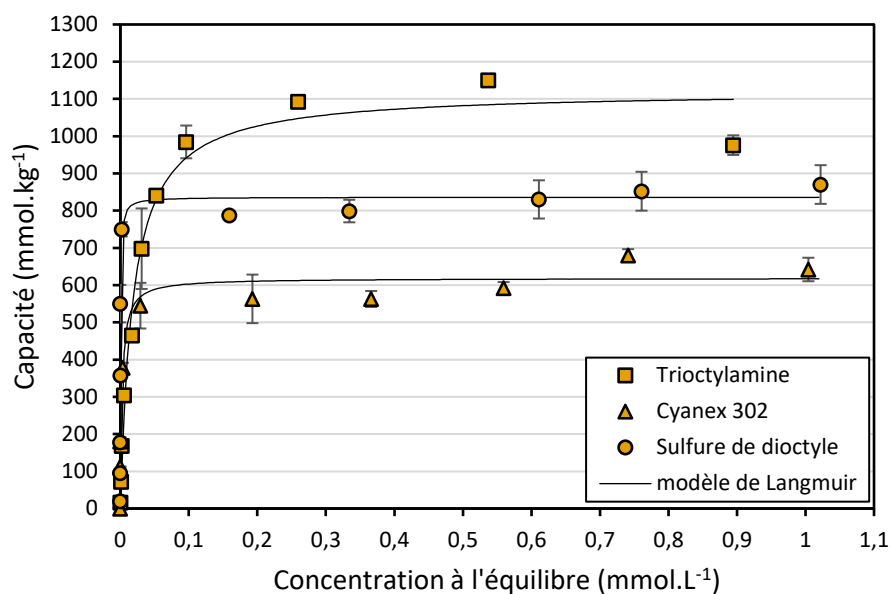


Figure III.20 : Comparaison des isothermes d'adsorption du palladium (II). Les trois matériaux sont des silices de type MCM-41 imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle. (C_0 : de 0,018 à 1,88 $\text{mmol}_{\text{Pd}}.\text{L}^{-1}$; [adsorbant] = 1 $\text{g}.\text{L}^{-1}$; [HCl] = 0,12 $\text{mol}.\text{L}^{-1}$; vitesse d'agitation : 400 rpm ; température : 25 ± 1 °C ; t = 24 heures).

Les capacités maximales d'extraction des trois matériaux se situent autour de 1000 $\text{mmol}.\text{kg}^{-1}$ ce qui correspond à la valeur attendue pour des silices fonctionnalisées (greffées ou imprégnées).⁴⁷ Par exemple Bai *et al.*¹⁸³ ont obtenu une capacité de 530 $\text{mmol}.\text{kg}^{-1}$ avec une silice greffée par des groupements amines ($[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$) et Volochkova *et al.*¹⁸⁰ ont déterminé une capacité de 400 $\text{mmol}.\text{kg}^{-1}$ avec une silice Silochrome® S-120 greffée par des groupements amines et ammoniums ($[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$). Afin de comparer les matériaux, les données issues de la modélisation de Langmuir sont rassemblées dans le Tableau III.6 et suggèrent que « l'adsorption » du palladium(II) est plutôt favorable pour les trois matériaux ($R_L < 1$).

Tableau III.6 : Comparaison de la capacité de Langmuir (q_m en $\text{mmol}_{\text{Pd}}.\text{kg}^{-1}$), de la constante de Langmuir b ($\text{L}.\text{mmol}^{-1}$), du facteur de séparation R_L et du test statistique χ^2 pour les silices mésoporeuses imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle pour l'extraction du palladium(II).

	Trioctylamine	Sulfure de dioctyle	Cyanex® 302
q_m ($\text{mmol}.\text{kg}^{-1}$)	1122	836	618
b ($\text{L}.\text{mmol}^{-1}$)	54	2280	390
R_L	0,05	0,02	0,02
R^2	0,99	0,80	0,95
χ^2	51	51	49

À partir de ces isothermes, il est possible de tracer l'évolution du rapport molaire de la quantité de ligand imprégnée [L] sur la quantité de palladium(II) [M] extraite en fonction de la concentration initiale en Pd(II) (mg.L^{-1}) (Figure III.21). Pour les premiers points de mesure, la quantité initiale de palladium(II) en solution est largement inférieure à la quantité de ligand imprégné dans la silice. Les chloro-complexes sont alors extraits totalement par le matériau. Aux faibles concentrations en Pd, la différence entre les rapports [L]/[M] obtenus pour les trois matériaux n'est due qu'à la concentration variable en ligand dans les solides. Au-delà d'une concentration initiale en Pd de 120 ppm, pour les trois matériaux, le rapport [L]/[M] n'évolue plus, la saturation est atteinte. Pour les silices imprégnées par le sulfure de dioctyle et le Cyanex® 302, le rapport [L]/[M] tend vers 2, tandis que pour la silice imprégnée par la trioctylamine, ce rapport tend vers 1. Ces courbes permettent d'accéder à la stœchiométrie des espèces formées : deux molécules de ligand (sulfure de dioctyle ou Cyanex® 302) participent à l'extraction d'un complexe de palladium(II) (PdCl_4^{2-}) alors que pour la trioctylamine une seule molécule de ligand participe à l'extraction d'un chloro-complexe de palladium comme nous l'avons déjà vu au paragraphe III.1.

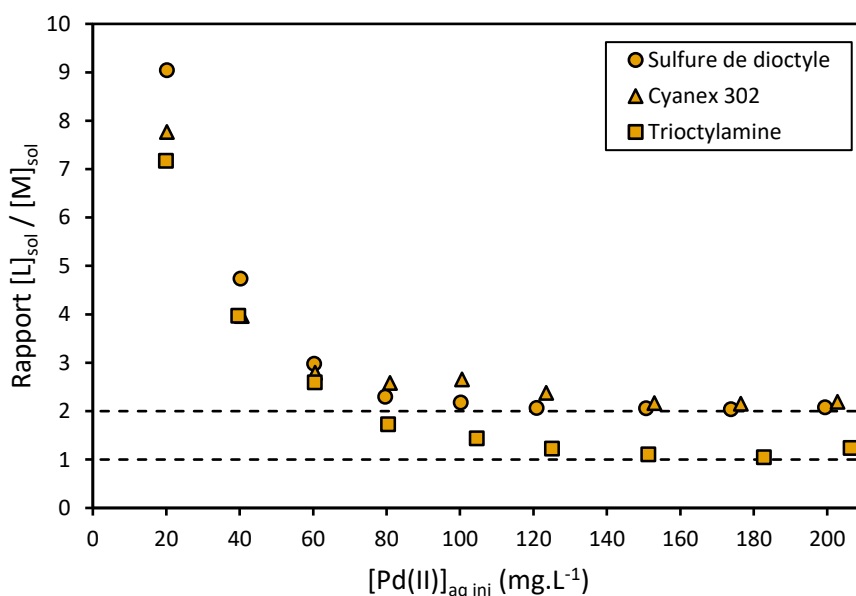
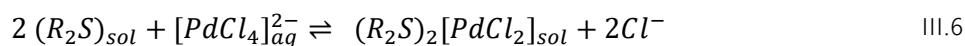
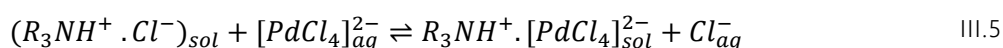


Figure III.21 : Évolution du rapport $\text{mol}_{\text{Ligand}} / \text{mol}_{\text{Pd}}$ en fonction de la concentration initiale en palladium(II) pour les trois matériaux étudiés.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la littérature en extraction liquide-liquide.^{34,100,107,248} Par conséquent, les équations de réaction suivantes peuvent être proposées pour les systèmes de silice mésoporeuses imprégnées par la trioctylamine, le sulfure de dioctyle et le Cyanex® 302 (équation III.5, équation III.6 et équation III.7) :



L'indice *sol*/signifie que l'espèce est immobilisée dans le solide poreux.

La silice imprégnée par la trioctylamine présente la plus grande capacité maximale d'extraction du palladium(II) en solution ($1,122 \text{ mmol.g}^{-1}$) avec un mécanisme impliquant une stœchiométrie 1:1 entre le métal et le ligand. Le sulfure de dioctyle présente une capacité maximale d'extraction intermédiaire ($0,836 \text{ mmol.g}^{-1}$) avec un mécanisme impliquant une stœchiométrie 1:2, tout comme la silice imprégnée par le Cyanex® 302 avec une capacité maximale plus faible ($0,618 \text{ mmol.g}^{-1}$) du fait de la quantité plus faible de ligand pouvant être imprégné dans la porosité. En effet, la masse volumique ainsi que la masse moléculaire du Cyanex 302 est plus élevée que celle du dioctyle sulfure, de ce fait moins de Cyanex 302 peut être imprégné dans la porosité ce qui limite la quantité maximale de métal qui peut être extraite. Les capacités théoriques peuvent être calculées assez rapidement à partir de la densité des ligands et du volume poreux de la silice imprégnée (Tableau III.7). On constate que ces capacités calculées sont très proches des capacités mesurées, excepté pour la silice imprégnée par le Cyanex® 302, certainement en raison de sa cinétique d'extraction plus lente.

Tableau III.7 : Calculs des capacités d'extraction théoriques des silices imprégnées par les trois ligands.

Ligand	Densité du ligand (g.cm^{-3})	Masse molaire du ligand (g.mol^{-1})	Volume poreux de la silice ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Quantité de ligand imprégnée (mmol.cm^{-3})	Concentration en ligand (mmol.g^{-1})	Stœchiométrie	Concentration de métal théorique (mmol.g^{-1})	Capacité théorique (mmol.g^{-1})
TOA	0,809	353,67	0,89	2,3	1,18	1	1,18	1,18
sulfure de dioctyle	0,842	258,51	0,89	3,3	1,66	2	0,83	0,83
Cyanex® 302	0,93	306	0,89	3,0	1,48	2	0,74	0,73

III.3.2 EXTRACTION DE L'OR

Le palladium(II) est l'élément ciblé pour la conception du matériau final. Toutefois, les silices imprégnées par le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle présentent un potentiel certain pour la récupération de Au(III) en milieu acide chlorhydrique (paragraphe III.2). Comme pour le palladium (II), les cinétiques et les capacités d'extraction de l'or(III) de ces trois matériaux vont être étudiées.

III.3.2.1 ASPECTS CINÉTIQUES

La Figure III.22 permet de comparer les cinétiques d'extraction de l'or(III) des silices mésoporeuses imprégnées par les trois ligands. La concentration en acide chlorhydrique est $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, le chloro-complexe AuCl_4^- est donc l'espèce majoritaire en solution. La cinétique d'extraction de l'or par la silice imprégnée par le Cyanex® 302 est, comme pour l'extraction du

palladium(II), plus lente que celles des silices imprégnées par la trioctylamine et par le sulfure de dioctyle. En effet, au bout de 10 minutes, $q/q_f = 0,24$ pour le premier matériau, tandis que pour les deux autres la valeur est plus élevée avec $q/q_f = 0,70$ pour la trioctylamine et $q/q_f = 0,99$ pour le sulfure de dioctyle. L'équilibre est atteint après 24 heures avec le matériau imprégné par le Cyanex® 302, au bout de 1 heure avec matériau contenant la trioctylamine et 10 minutes avec le matériau imprégné par le sulfure de dioctyle.

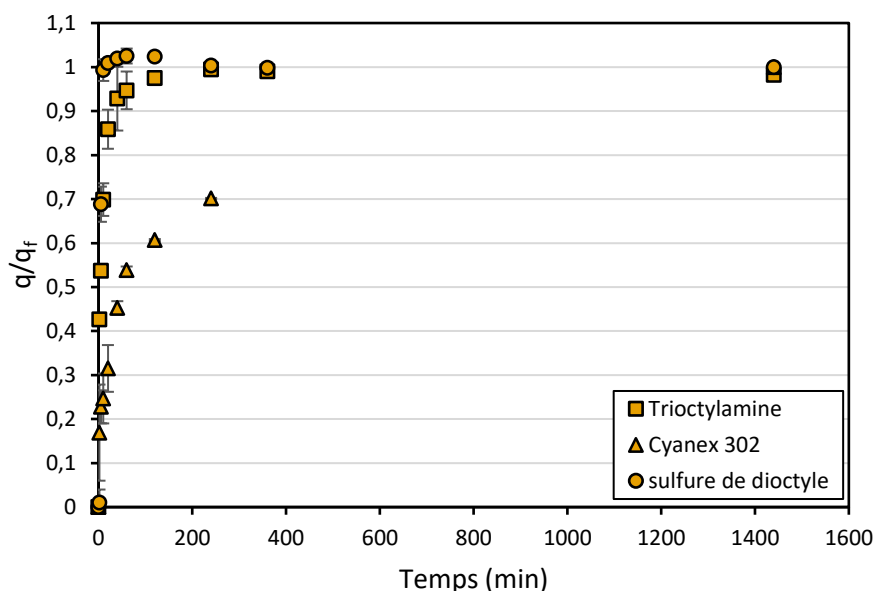


Figure III.22 : Comparaison des cinétiques d'extraction de l'or(III). Les trois matériaux sont des silices de type MCM-41 imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle. En ordonné est tracé la capacité sur la capacité maximale (q/q_f) en en abscisse le temps en minutes. (C_0 : $0,51 \text{ mmol}_{\text{Au}} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{adsorbant}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; agitation : 400 rpm; température: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

La situation pour l'extraction de l'or(III) est bien différente de celle observée pour l'extraction du palladium(II). Tendanciellement, les cinétiques d'extraction sont toutes plus rapides avec un matériau qui se démarque particulièrement, la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle qui atteint l'équilibre au bout de 10 minutes seulement.

III.3.2.2 ASPECTS MÉCANISTIQUES ET CAPACITÉ

La Figure III.23 permet de comparer les capacités d'extraction de l'or(III) et la modélisation de Langmuir associée des silices mésoporeuses imprégnées par les trois ligands. Les silices imprégnées par le sulfure de dioctyle et le Cyanex® 302 possèdent des capacités importantes avec respectivement $q_m = 1211 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $q_m = 1200 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. La silice imprégnée par la trioctylamine a la capacité la plus faible avec $q_m = 865 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (la capacité calculée par le modèle de Langmuir donne une valeur sous-estimée par rapport à la capacité expérimentale qui est de $960 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

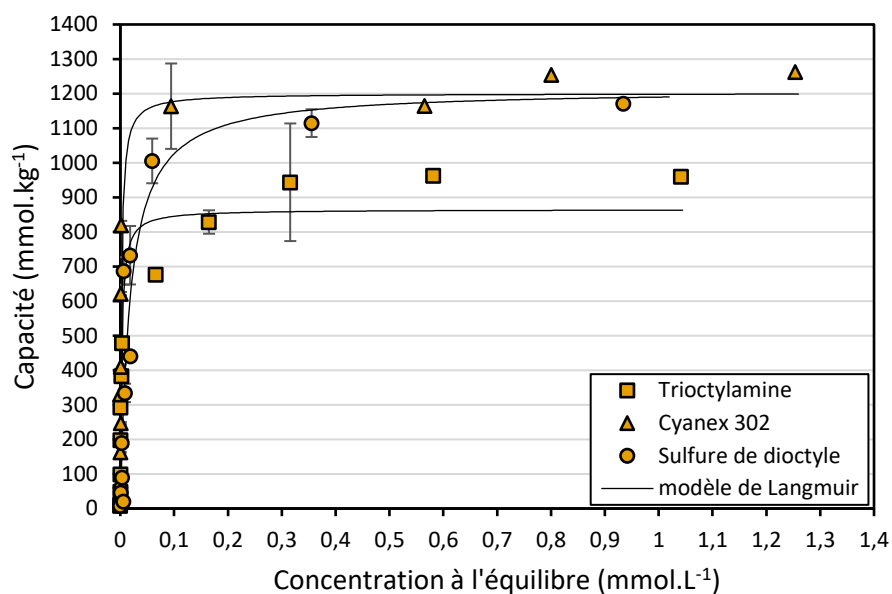


Figure III.23 : Comparaison des isothermes d'adsorption de l'or(III). Les trois matériaux sont des silices de type MCM-41 imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle. (C_0 : de 0,010 à 2,04 mmol_{Au}.L⁻¹ ; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹ ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; vitesse d'agitation : 400 rpm ; température : 25°C ± 1 ; t = 24 heures).

Les données issues de la modélisation de Langmuir sont rassemblées dans le Tableau III.9 et les facteurs de séparation suggèrent que l'extraction de l'or(III) est plutôt favorable pour les trois matériaux ($R_L < 1$).

Tableau III.8 : Comparaison de la capacité de Langmuir (q_m en mmol_{Au}.kg⁻¹), de la constante de Langmuir b (L.mmol⁻¹), du facteur de séparation R_L et du test statistique χ^2 pour les silices mésoporeuses imprégnées par la trioctylamine, le Cyanex® 302 et le sulfure de dioctyle pour l'extraction de l'or(III).

	Trioctylamine	Sulfure de dioctyle	Cyanex® 302
q_m (mmol.kg ⁻¹)	865	1211	1200
b (L.mmol ⁻¹)	431	55	508
R_L	0,02	0,67	0,02
R^2	0,94	0,87	0,93
χ^2	151	817	382

La Figure III.24 représente l'évolution du rapport molaire de la quantité de ligand imprégnée sur la quantité d'or(III) extraite en fonction de la concentration initiale en Au(III) (mg.L⁻¹). Comme pour le palladium, et au-delà de 200 mg.L⁻¹ pour les trois matériaux, le rapport [L]/[M] tend vers une valeur correspondant à la stœchiométrie de la réaction d'extraction. Dans le cas de l'or, le rapport [L]/[M] tend vers 1 pour les 3 matériaux, une seule molécule de ligand serait

ainsi nécessaire pour l'extraction d'un complexe d'or(III). Ce résultat pourrait expliquer les cinétiques d'extraction rapides observées dans le cas de l'or(III) par rapport à l'extraction du palladium (II). On peut supposer qu'il est plus difficile de former un complexe avec deux ligands (rapport [L]/[M] = 2 pour les ligands soufrés dans le cas de Pd(II)) qu'avec un seul ligand dans ce cas.

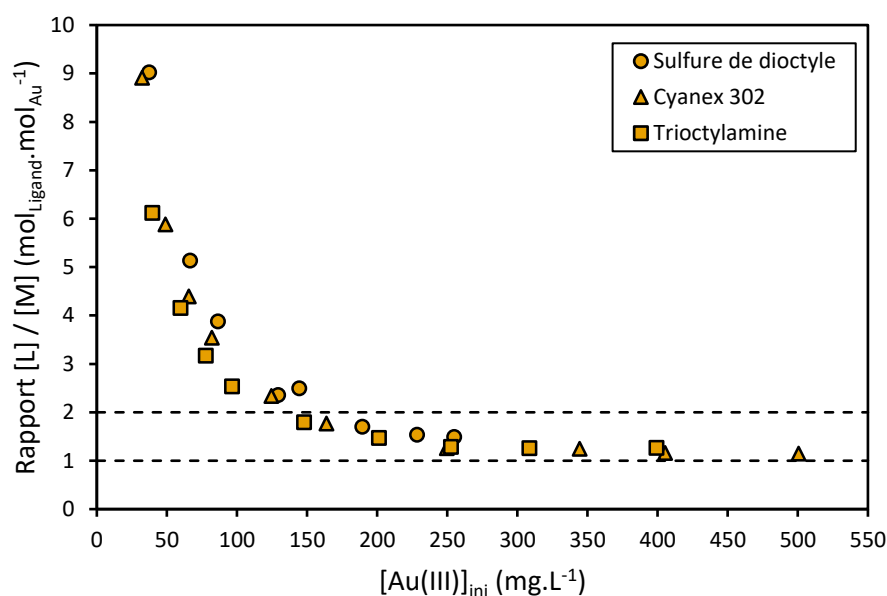
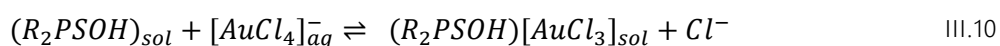
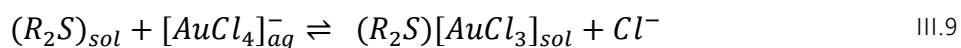
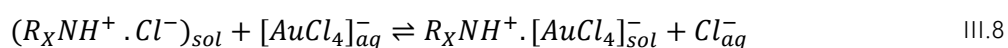


Figure III.24 : Évolution du rapport mol_{Ligand} / mol_{Au} en fonction de la concentration en or(III) initiale pour les trois matériaux étudiés.

Les résultats concernant l'extraction de l'or(III) par la trioctylamine et le sulfure de dioctyle sont cohérents avec les résultats de la littérature en extraction liquide-liquide puisque les mêmes rapports stœchiométriques sont observés.^{100,252} Par contre, concernant l'extraction de l'or(III) par le Cyanex® 302 en extraction liquide-liquide, le mécanisme en jeu implique une stœchiométrie 1:2 entre le métal et le ligand.²⁴⁷

Comme dans le cas du palladium, la totalité du ligand est accessible au complexe chloré de l'or. Les équations de réaction suivantes peuvent être proposées pour les systèmes de silice mésoporeuses imprégnées par la trioctylamine, le sulfure de dioctyle et le Cyanex® 302 (équation III.8, équation III.9 et équation III.10):



Ainsi, la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle présente la plus grande capacité maximale d'extraction de l'or(III) (1,211 mmol.g⁻¹) avec un mécanisme impliquant une stœchiométrie 1:1 entre le métal et le ligand. Le Cyanex® 302 présente une capacité maximale d'extraction similaire (1,200 mmol.g⁻¹) avec la même stœchiométrie 1:1, tout comme la silice imprégnée par la trioctylamine avec une capacité maximale plus faible (0,96 mmol.g⁻¹).

III.3.3 CONCLUSION DE L'ÉTUDE COMPARATIVE

Concernant l'extraction du palladium(II), toutes les silices imprégnées présentent une capacité satisfaisante autour de 1 mmol.g^{-1} . La silice imprégnée par la trioctylamine possède la capacité la plus élevée avec $1,122 \text{ mmol.g}^{-1}$. Les silices imprégnées par le sulfure de dioctyle et par la trioctylamine présentent une cinétique d'extraction assez rapide (2 heures), comparée à la silice imprégnée par le Cyanex® 302 dont la cinétique d'extraction est beaucoup plus lente (autour de 24 heures pour atteindre l'équilibre). Ce dernier matériau est donc écarté pour l'étude de l'extraction du palladium à partir de mélanges complexes en mode continu, objectif final de ce travail. En effet, l'une des justifications en faveur de l'utilisation de silice mésoporeuse comme support d'adsorption est l'amélioration de la cinétique d'extraction des métaux, les résines polymériques généralement utilisées dans les procédés de récupération des métaux présentent une cinétique d'environ 24 heures. La silice imprégnée par le Cyanex® 302 n'améliore pas cette caractéristique du matériau. Par ailleurs, même si cela n'a pas été constaté, les ligands soufrés de type Cyanex® sont particulièrement sensibles à l'oxydation et à la décomposition en présence d'acides inorganiques et en milieu fortement oxydant (HCl, HNO₃).^{78,253-255} Cela rend la silice imprégnée par le Cyanex® 302 inadaptée pour des solutions d'eau régale concentrées qui sont fréquemment utilisées pour solubiliser les métaux. Par contre les silices imprégnées par la trioctylamine et par le sulfure de dioctyle confirment leur bon potentiel pour la récupération du palladium(II) et de l'or(III) en solution.

III.4 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX RETENUS

III.4.1 SILICE MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LA TRIOCTYLAMINE

III.4.1.1 ÉTUDE DES GROUPES FONCTIONNELS PAR FTIR

Les modifications induites par les étapes de synthèse ou d'extraction ont été suivies par FTIR. La Figure III.25 présente les spectres en infra-rouge obtenus pour différents matériaux : silice MCM-41 non imprégnée, silice imprégnée par la trioctylamine (MCM@TOA), silice imprégnée par la trioctylamine après extraction du palladium(II) et d'or(III) (respectivement MCM@TOA@Pd et MCM@TOA@Au) et silice imprégnée par la trioctylamine après mise en contact avec une solution d'acide chlorhydrique (MCM@TOA@HCl).

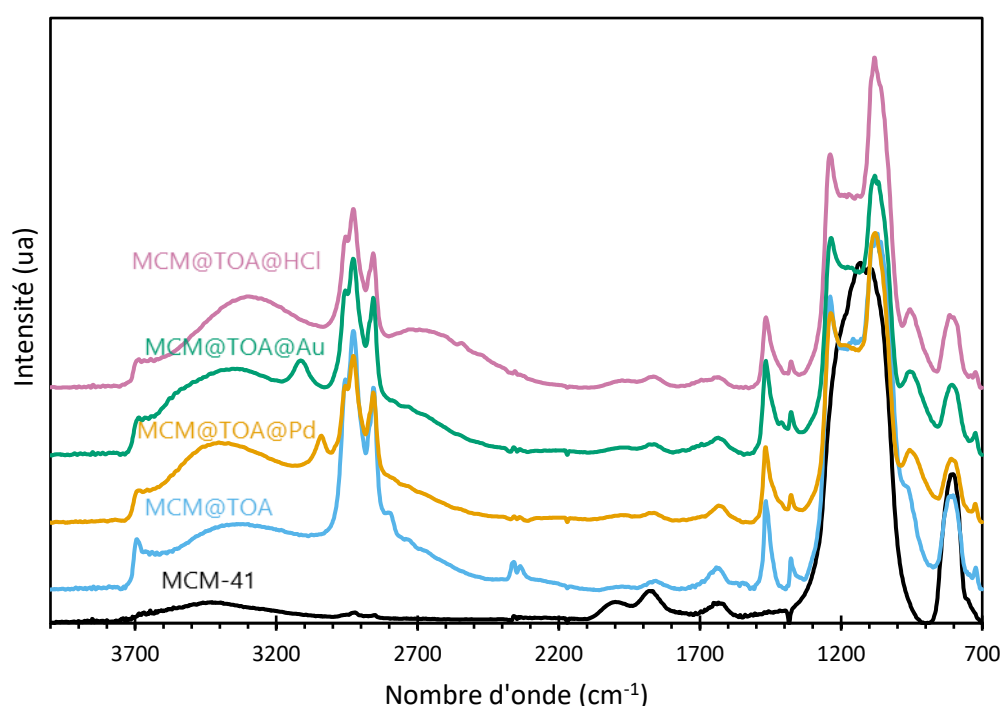


Figure III.25 : Spectres en infra-rouge de différents matériaux : silice MCM-41 non imprégnée, MCM-41 imprégnée par la trioctylamine (MCM@TOA), MCM-41 imprégnée par la trioctylamine après extraction de palladium(II) (MCM@TOA@Pd), MCM-41 imprégnée par la trioctylamine après extraction d'or(III) (MCM@TOA@Au) et MCM-41 imprégnée par la trioctylamine après mise en contact avec une solution d'acide chlorhydrique (MCM@TOA@HCl). Les matériaux sont préalablement séchés à 60 °C pendant 24 heures.

Tout d'abord, le spectre infra-rouge de la MCM-41 non imprégnée présente une bande très intense à 1150 cm^{-1} et une bande de plus faible intensité à 800 cm^{-1} . Ces bandes correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si et se retrouvent également sur les spectres en infra-rouges des quatre autres échantillons. La bande large de faible intensité à 3450 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation des groupements de surface de la silice Si-OH.^{256,257} Les pics autour de 2900 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} sont difficilement interprétables (possiblement des liaisons C-H) et pourraient révéler la présence de résidus de tensioactif post-synthèse.

Après l'imprégnation par la trioctylamine (MCM@TOA), plusieurs changements majeurs sont observés. Deux bandes très intenses apparaissent à 2820 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} et correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons CH_2 et CH_3 de la trioctylamine. Le pic très intense à 1150 cm^{-1} est maintenant dédoublé en deux pics avec un pic à 1100 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation Si-O-Si déjà identifiées sur la silice nue et un pic à 1250 cm^{-1} qui pourrait correspondre à une vibration d'élongation C-N. Les deux pics fins d'intensité moyenne à 1390 cm^{-1} et 1475 cm^{-1} correspondent certainement aux vibrations de cisaillement de CH_2 et CH_3 de la trioctylamine. L'épaule apparue à 920 cm^{-1} peut éventuellement provenir des vibrations d'élongation de la liaison C-C, et le pic très faible à 715 cm^{-1} d'une vibration de déformation (balancement) de la liaison CH_2 . La bande à 3450 cm^{-1} s'est déplacée à 3400 cm^{-1} et est plus intense ce qui pourrait être le signe d'une interaction des silanols de surface avec le ligand immobilisé dans la porosité ou d'eau adsorbée à la surface des pores.^{190,258}

Les deux spectres en infra-rouges obtenus après l'extraction du palladium (MCM@TOA@Pd) et de l'or (MCM@TOA@Au) sont très semblables et montrent des similitudes avec le spectre obtenu pour l'échantillon (MCM@TOA). On observe pour ces deux échantillons l'apparition d'une petite bande à 3000 cm^{-1} pour l'extraction du palladium(II) et 3100 cm^{-1} pour l'extraction de l'or(III). On pourrait formuler l'hypothèse que cette bande soit le marqueur de l'interaction métal ligand entre le palladium ou l'or et la trioctylamine. Cette hypothèse est confortée par l'absence de cette bande sur le spectre du matériau mis en contact avec une solution d'acide chlorhydrique (la bande aurait pu être le révélateur de l'interaction entre l'acide et le ligand).

III.4.1.2 DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ DE LIGAND IMPRÉGNÉE

Deux techniques ont été utilisées afin d'évaluer la quantité de ligand imprégnée dans la porosité de la silice mésoporeuse de type MCM-41 imprégnée par la trioctylamine (échantillon MCM@TOA) (Figure III.26). L'analyse thermogravimétrique permet de connaître la teneur en ligand imprégnée puisque les matières organiques se dégradent autour de 200 °C tandis que la silice conserve son intégrité bien au-delà de 1000 °C .²¹⁵ En parallèle, une analyse de spectroscopie infra-rouge Operando a été réalisée afin de suivre la dégradation des fonctions chimiques associées au ligand en fonction de la température.

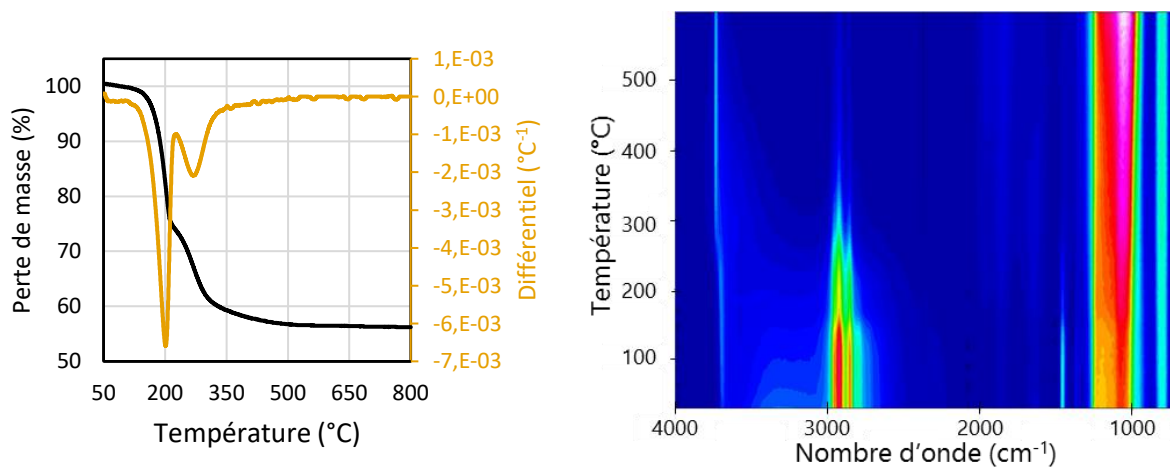


Figure III.26 : Courbe thermogravimétrique du matériau imprégné par la trioctylamine (gauche) et spectres en infra-rouges en fonction de la température de calcination de ce même matériau (droite). L'intensité

des pics infra-rouge est donnée par la couleur : les zones en rouge sont très intenses, les zones en jaune/vert ont une intensité intermédiaire, les zones bleues sont très peu intenses.

À basses températures (<100 °C), les matières organiques ne sont pas encore dégradées et les spectres en infra-rouge de la Figure III.25 sont identiques à celui de l'échantillon (MCM@TOA) de la Figure III.26. On identifie les bandes provenant de la silice notamment la bande très intense à 1150 cm⁻¹ (en rouge) et la bande de plus faible intensité à 800 cm⁻¹ (en vert). On retrouve également les bandes du ligand avec les deux bandes très intenses à 2820 cm⁻¹ et 2920 cm⁻¹ (en rouge) ainsi que la bande fine d'intensité moyenne à 1475 cm⁻¹ (en vert). Progressivement, avec l'augmentation de la température, les pics liés au ligand vont diminuer en intensité (à partir de 150 °C) puis disparaître complètement (autour de 375 °C). Dans le même temps, les bandes liées à la silice conservent leur intensité. Ainsi, il est certain que la perte de masse constatée lors de l'analyse thermogravimétrique est liée à la dégradation du ligand organique immobilisé dans la porosité de la silice mésoporeuse. Parallèlement à cela, la courbe thermogravimétrique présente une décomposition de la matière organique en deux étapes débutant à 150 °C et terminant autour de 330 °C. À la fin de l'analyse, la perte de masse est évaluée à 43,8 % (Tableau III.9).

Tableau III.9 : Étude par analyse thermogravimétrique de la quantité de trioctylamine imprégnée.

Silice MCM-41 (g)	Trioctylamine (g)	Teneur en ligand (%)	Perte de masse (%)
0,5012	0,3732	42,7	43,8

La comparaison des valeurs de la perte de masse liée à la dégradation du ligand (43,8 %) avec la part du ligand dans la masse totale du matériau lors de la synthèse (42,7 %), permet d'affirmer que le ligand est effectivement imprégné dans la porosité de la silice.

III.4.2 SILICE MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LE SULFURE DE DIOCTYLE

III.4.2.1 ÉTUDE DES GROUPES FONCTIONNELS PAR FTIR

La Figure III.27 présente les spectres en infra-rouge des matériaux silice MCM-41 non imprégnée, silice imprégnée par le sulfure de dioctyle (MCM@DOS), silice imprégnée par le sulfure de dioctyle après extraction du palladium(II) et silice imprégnée par le sulfure de dioctyle après extraction de l'or(III) (respectivement MCM@DOS@Pd et MCM@DOS@Au).

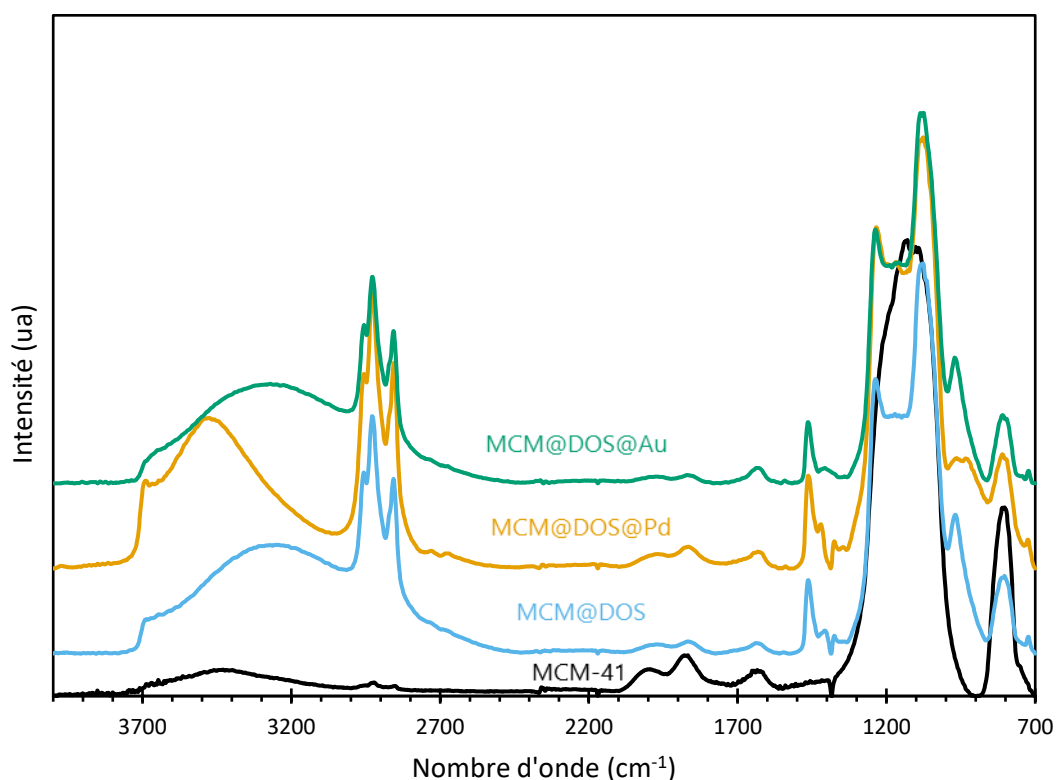


Figure III.27 : Spectres en infra-rouge de différents matériaux : MCM-41, MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle (MCM@DOS), MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle après extraction de palladium(II) (MCM@DOS@Pd) et MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle après extraction d'or(III) (MCM@DOS@Au). Les matériaux sont préalablement séchés à 60 °C pendant 24 heures.

Globalement, le spectre en infra-rouge après l'imprégnation par le sulfure de dioctyle (MCM@DOS) est très similaire à celui obtenu après l'imprégnation par la trioctylamine (MCM@TOA). De la même manière, on retrouve deux bandes très intenses à 2820 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons CH_2 et CH_3 du ligand. On retrouve également les deux bandes fines d'intensité moyennes à 1400 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} correspondant certainement aux vibrations de cisaillement de CH_2 et CH_3 du sulfure de dioctyle. Le pic à 960 cm^{-1} peut éventuellement provenir des vibrations d'élongation de la liaison C-C, et la bande très faible à 715 cm^{-1} soit d'une vibration de déformation de la liaison CH_2 , soit de vibrations de la liaison SC. La bande à 3450 cm^{-1} s'est déplacée à 3250 cm^{-1} et est également plus intense ce qui pourrait à nouveau être le marqueur d'une interaction des groupements silanols avec le ligand immobilisé dans la porosité ou d'eau adsorbée à la surface des pores.^{190,258,259}

Les deux spectres en infra-rouges après l'extraction du palladium (MCM@DOS@Pd) et de l'or (MCM@DOS@Au) sont très similaires entre eux et ressemblent également beaucoup au spectre obtenu pour l'échantillon MCM@DOS. Encore une fois, les mêmes bandes sont observées avec de légers déplacements et des intensités similaires. Le déplacement est cependant beaucoup plus marqué pour la bande large à 3500 cm^{-1} de l'échantillon MCM@DOS@Pd.

III.4.2.2 DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ DE LIGAND IMPRÉGNÉE

Une analyse thermogravimétrique et une analyse de spectroscopie infra-rouge Operando ont été réalisées en parallèle sur le même échantillon (MCM@DOS) afin de suivre la dégradation des fonctions chimiques et la perte de masse en fonction de la température (Figure III.28).

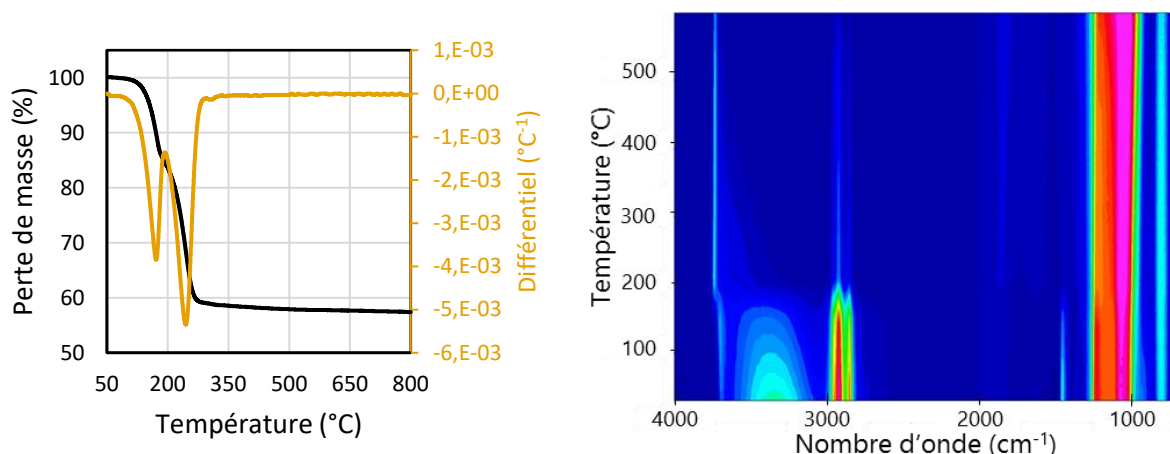


Figure III.28 : Courbe thermogravimétrique du matériau imprégné par le sulfure de dioctyle (gauche) et spectres en infra-rouges en fonction de la température de ce même matériau (droite). L'intensité des pics infra-rouge est donnée par la couleur : les zones en rouge sont très intenses, les zones en jaune/vert ont une intensité intermédiaire, les zones bleues sont très peu intenses.

À basse température ($<100\text{ °C}$), les spectres infra-rouge de la Figure III.27 sont identiques à celui de l'échantillon MCM@DOS de la Figure III.28. On retrouve les pics provenant de la silice notamment la bande très intense à 1150 cm^{-1} (en rouge) et la bande de plus faible intensité à 800 cm^{-1} (en vert). On retrouve également les pics du ligand avec les deux pics très intenses à 2820 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} (en rouge) ainsi que le pic fin d'intensité moyenne à 1430 cm^{-1} (en vert). Progressivement, avec l'augmentation de la température, les pics liés au ligand vont diminuer en intensité (à partir de 130 °C) puis disparaître complètement (autour de 350 °C). Dans le même temps, les bandes liées à la silice conservent leur intensité. La diminution d'intensité de la bande à 3200 cm^{-1} pourrait être associée à une perte d'eau présente en surface des pores de la silice (déshydroxylation) mais cela n'est pas bien visible au niveau de l'ATG car ce phénomène se produit en même temps que la décomposition du ligand. En considérant qu'il existe une interaction entre les silanols de surface et le ligand, cette diminution de la bande à 3200 cm^{-1} pourrait être le signe de la dégradation du ligand d'autant plus que les pics du ligand et des silanols disparaissent à peu près à la même température ($\sim 200\text{ °C}$). Parallèlement à cela, la courbe thermogravimétrique présente une décomposition de la matière organique en deux étapes débutant à 130 °C et terminant autour de 300 °C . À la fin de l'analyse, la perte de masse est évaluée à $42,6\%$ (Tableau III.10).

Tableau III.10 : Étude par analyse thermogravimétrique de la quantité de sulfure de dioctyle imprégné.

Silice MCM-41 (g)	Sulfure de dioctyle (g)	Teneur en ligand (%)	Perte de masse (%)
2,0639	1,6336	44,2	42,6

La comparaison des valeurs de la perte de masse liée à la dégradation du ligand (42,6 %) avec la part du ligand dans la masse totale du matériau lors de la synthèse (44,2 %), permet d'affirmer que la grande majorité du ligand est effectivement imprégnée dans la porosité de la silice.

III.5 INFLUENCE DU MILIEU

Les effluents industriels issus d'opérations de recyclage ou de raffineries contiennent la plupart du temps divers acides à des concentrations variables. Ces acides permettent de lixivier les métaux afin de les faire passer en solution sous forme de complexes. Parmi ces acides, l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO₃) jouent un rôle prépondérant car lorsqu'ils sont mélangés dans les bonnes proportions ils forment l'eau régale qui le plus souvent est le seul réactif capable de solubiliser les métaux nobles.⁸

Dans cet item, seront évalués les effets des concentrations en HCl et en HNO₃ sur les capacités d'extraction d'une silice non imprégnée, d'une silice imprégnée par la trioctylamine et d'une silice imprégnée par le sulfure de dioctyle. Les effets des concentrations en ions chlorures et en ions nitrates seront également évalués par ajout de NaCl et de NaNO₃.

III.5.1 LA SILICE MCM-41 SANS LIGAND

La Figure III.29 correspond à un diagramme de contour (obtenu avec le logiciel Minitab) représentant l'influence de la concentration en acide chlorhydrique et en acide nitrique sur l'extraction du palladium(II) par une silice non-imprégnée. Chaque point orange correspond à un point de mesure et le logiciel trace les différentes zones de contour en fonction des conditions d'entrée. Au total, dix points de mesure ont été réalisés en faisant varier les concentrations des différents acides (HCl et HNO₃) à concentration en Pd(II) constante (175 mg.L⁻¹). Pour chacun de ces points, la capacité d'extraction du matériau est mesurée. Concernant la silice sans ligand, on constate que sa capacité d'extraction du palladium(II) est nulle à toutes concentrations en acides ce qui est cohérent avec les résultats de la Figure III.11.

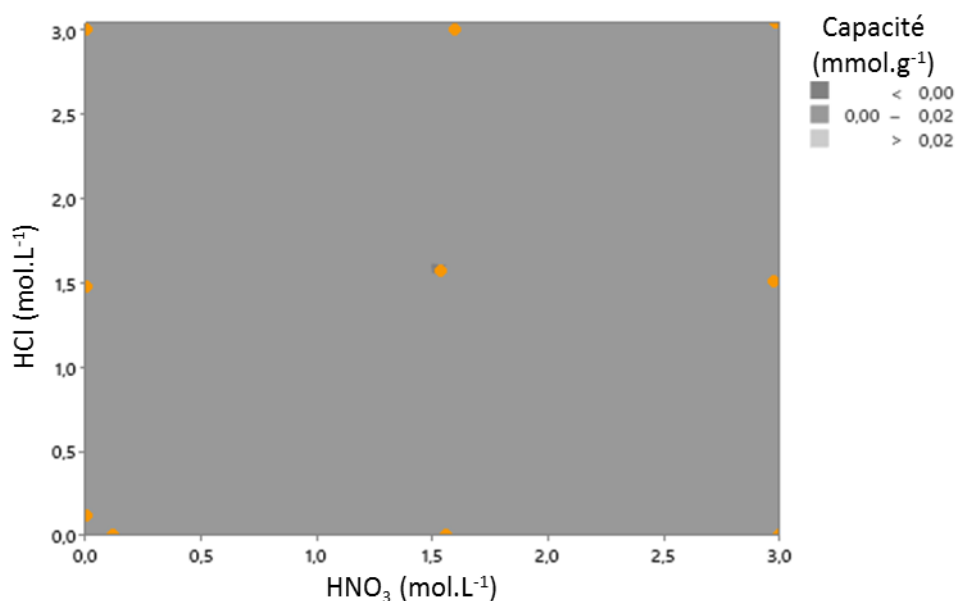


Figure III.29 : Influence de la concentration en HCl et HNO₃ sur les capacité d'extraction du palladium(II) par la silice MCM-41 non imprégnée. ($C_0 = 1,64 \text{ mmol}_{Pd}.L^{-1}$; [adsorbant] = $1 \text{ g}.L^{-1}$; [HCl] = $0-3 \text{ mol}.L^{-1}$; [HNO₃] = $0-3 \text{ mol}.L^{-1}$ vitesse d'agitation : 400 rpm ; température : $25 \pm 1 \text{ C}$; t = 24 heures). Graphique de contour réalisé à partir du logiciel Minitab (conditions par défaut ; méthode d'interpolation : méthode de distance ; puissance de distance = 2 ; maille de surface : automatique).

III.5.2 LA SILICE MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LA TRIOCTYLAMINE

La Figure III.30 met en évidence l'influence de la concentration en acide chlorhydrique et en acide nitrique sur l'extraction du palladium(II) par une silice imprégnée par la trioctylamine. À [HCl] = $0 \text{ mol}.L^{-1}$ et lorsque la concentration en acide nitrique augmente, on constate que la capacité d'extraction diminue. En conditions diluées, ([HNO₃] = $0,12 \text{ mol}.L^{-1}$), la capacité d'extraction est de $0,95 \text{ mmol}.g^{-1}$, en conditions plus concentrées ([HNO₃] = $3 \text{ mol}.L^{-1}$) elle diminue à $0,47 \text{ mmol}.g^{-1}$. Cette chute est encore plus forte lorsque [HNO₃] = $0 \text{ mol}.L^{-1}$ et que la concentration en acide chlorhydrique augmente. La capacité d'extraction passe de $0,97 \text{ mmol}.g^{-1}$ ([HCl] = $0,12 \text{ mol}.L^{-1}$) à $0,32 \text{ mmol}.g^{-1}$ ([HCl] = $3 \text{ mol}.L^{-1}$). Les capacités d'extraction de la zone la plus claire ($0,00 - 0,25 \text{ mmol}.g^{-1}$) de la Figure III.30 sont très proches de 0.

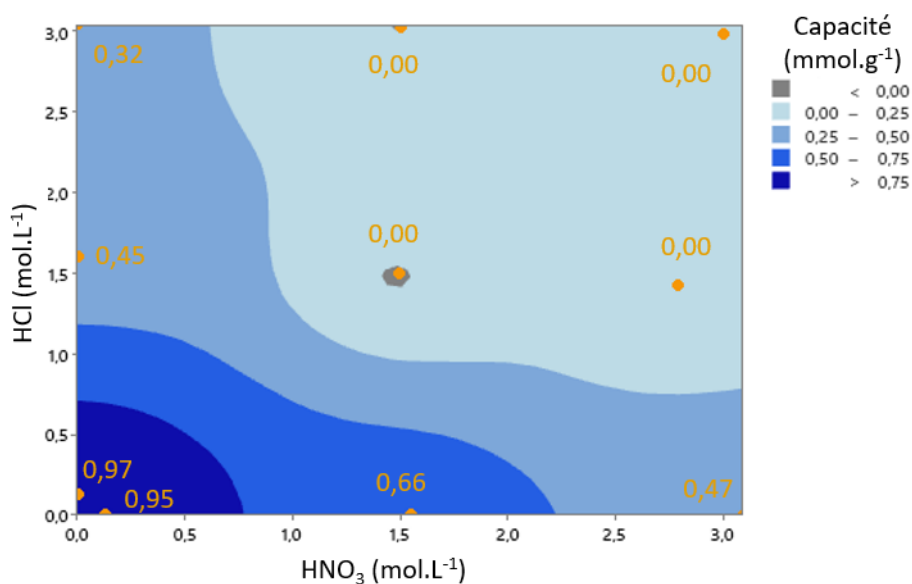


Figure III.30 : Influence de la concentration en HCl et HNO₃ sur les capacités d'extraction du palladium(II) par la silice imprégnée par la trioctylamine. ($C_0 = 1,64 \text{ mmol}_{Pd} \cdot L^{-1}$; [adsorbant] = $1 \text{ g} \cdot L^{-1}$; [HCl] = $0-3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; [HNO₃] = $0-3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; vitesse d'agitation : 400 rpm ; température : $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; t = 24 heures). Graphique de contour réalisé à partir du logiciel Minitab (conditions par défaut ; méthode d'interpolation : méthode de distance ; puissance de distance = 2 ; maille de surface : automatique).

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la Figure III.12 et avec le comportement d'échangeur d'anions du ligand trioctylamine. En effet, il a été montré au chapitre I que lorsque la concentration en ions chlorures augmente, une quantité plus faible de paires d'ions sont formées.²⁴³ D'après l'équation IV.2, l'équilibre va dans le sens de la formation de sels d'ammonium ($R_XNH^+ \cdot Cl^-$) et non pas dans le sens de la formation de la paire d'ions ($R_XNH^+ \cdot [PdCl_4]^{2-}$). Il semblerait que le phénomène soit similaire en milieu nitrique.

La Figure III.31 met en évidence l'influence des ions chlorures et des ions nitrates sur la capacité d'extraction du palladium(II) de ce même matériau. Les conditions opératoires sont quasiment les mêmes que celles de la Figure III.30 avec une concentration en Cl⁻ ou NO₃⁻ qui augmente par ajout du sel de sodium correspondant (NaCl ou NaNO₃). Les points à [NaCl] = $0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et [NaNO₃] = $0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ sont issus d'une solution de palladium(II) avec respectivement [HCl] = $0,12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et [HNO₃] = $0,12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Les autres points de mesure ont été obtenus par dissolution de la quantité adéquate de sel en solution. Pour comparaison, l'influence de [HCl] et de [HNO₃] est également représentée. Concernant l'effet des ions chlorures, la Figure III.31 met en évidence une diminution de la capacité d'extraction avec l'augmentation des ions Cl⁻ en solution. À [NaCl] = $0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ la capacité est maximale avec $1,09 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$, à [NaCl] = $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ la capacité diminue avec $0,27 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$. Les ions chlorures ont un effet similaire sur les capacités d'extraction que ce soit sous forme du sel NaCl ou sous forme d'ajout d'acide chlorhydrique. L'influence des ions nitrates est similaire à celle des ions chlorures avec une diminution de la capacité d'extraction. Cette dernière passe de $0,99 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$ ([NaNO₃] = $0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), à $0,21 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$ ([NaNO₃] = $2,96 \text{ mol} \cdot L^{-1}$). En conditions diluées ([NO₃⁻] = $0,12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), la capacité d'extraction est similaire que ce soit par ajout de sel (NaNO₃) ou par ajout d'acide nitrique, alors qu'en conditions concentrées ([NO₃⁻] = $3,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), la capacité d'extraction est deux fois plus importante en conditions acides qu'en conditions de sel dissous ($0,47 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$ contre $0,21 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$).

1). De manière générale, la compétition avec les ions nitrate est plus forte que la compétition avec les ions chlorures.

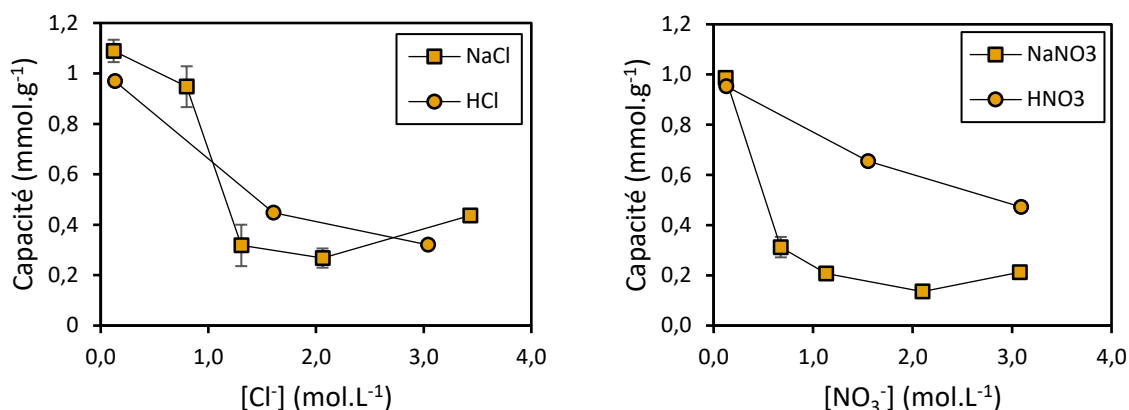


Figure III.31 : Influence de la concentration en ions chlorures (gauche) et en ions nitrates (droite) sur les capacités d'extraction du palladium(II) par la silice imprégnée par la trioctylamine. ($C_0 = 1,64 \text{ mmol}_{\text{Pd}} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{adsorbant}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; vitesse d'agitation : 400 rpm ; température : $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ heures}$).

En conséquence, la concentration en ions chlorures ou nitrates aura une grande influence sur la capacité finale d'extraction de la silice imprégnée par la trioctylamine.

III.5.3 LA SILICE MCM-41 IMPRÉGNÉE PAR LE SULFURE DE DIOCTYLE

La Figure III.32 met en évidence l'influence de la concentration en acide chlorhydrique et en acide nitrique sur l'extraction du palladium(II) par la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle. La concentration en HCl à concentration nulle en HNO₃ ($[\text{HNO}_3] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a un effet très limité sur la capacité d'extraction du palladium(II) : à $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la capacité est de $0,78 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ et à $[\text{HCl}] = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la capacité est de $0,75 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. L'augmentation de la concentration en HNO₃ améliore légèrement la capacité d'extraction : pour $[\text{HCl}] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ elle augmente de $1,18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ($[\text{HNO}_3] = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à $1,45 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ($[\text{HNO}_3] = 2,96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Cette augmentation doit être prise avec un certain recul au vu de l'aspect des essais en milieu nitrique.

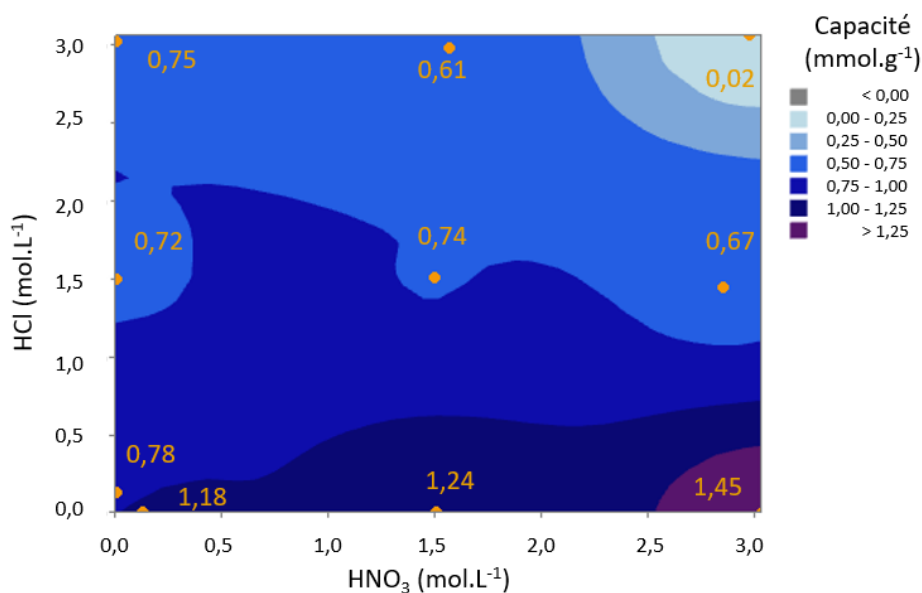

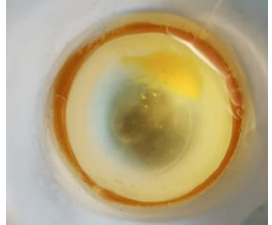


Figure III.32 : Influence de la concentration en HCl et HNO_3 sur les capacité d'extraction du palladium(II) par la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle. ($C_0 = 1,64 \text{ mmol}_{\text{Pd}}.\text{L}^{-1}$; [adsorbant] = $1 \text{ g}.\text{L}^{-1}$; [HCl] = 0-3 $\text{mol}.\text{L}^{-1}$; [HNO_3] = 0-3 $\text{mol}.\text{L}^{-1}$ vitesse d'agitation : 400 rpm ; température : $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; t = 24 heures). Graphique de contour réalisé à partir du logiciel Minitab (conditions par défaut ; méthode d'interpolation : méthode de distance ; puissance de distance = 2 ; maille de surface : automatique).

L'observation des « batch », à concentration en HCl nulle et concentration en HNO_3 variable, après la mise en contact, laisse suggérer qu'une partie au moins du ligand a été lessivée hors du solide (Tableau III.11). En effet, en milieu chlorhydrique, la solution se décolore et le solide se colore en orange à la suite de l'extraction par le solide du complexe chloré. En revanche, en milieu nitrique, un produit orange se dépose sur les parois des tubes dans lesquels l'extraction est effectuée. Les dépôts ont été observés uniquement en milieu nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0,12 - 3 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$), en milieu mixte (HCl et HNO_3) ce phénomène n'a pas été constaté. Il semblerait qu'en milieu nitrique, le ligand se solubilise dans la phase aqueuse, et forme ensuite des complexes insolubles avec le palladium(II) qui se déposent sur la paroi des tubes.

Tableau III.11 : Rendu visuel des essais en mode batch avec les conditions opératoires et les observations associées (silice MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle).

Images	Conditions	Commentaires
	$[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{HNO}_3] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	La poudre se colore en orange
	$[\text{HCl}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{HNO}_3] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$	Une substance orange se dépose sur les bords du tubes

Afin de vérifier cette hypothèse, une quantité de ligand a été agitée (400 rpm ; $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant 24 heures dans une solution d'acide chlorhydrique ($[\text{HCl}] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$) et dans une solution d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$). Après cette mise en contact, la structure des molécules organiques résultantes a été analysée par spectrométrie de masse (Figure VI.1 et Figure VI.2 en annexe). En milieu chlorhydrique le ligand ne subit aucune modification. En milieu nitrique cependant, le ligand s'est décomposé en un mélange de sulfoxyde et de di-sulfure (Figure III.33). Ces tests de stabilité ont également été menés avec la trioctylamine. Ni en milieu acide chlorhydrique, ni en milieu acide nitrique, la structure de ce ligand n'a été altérée. Les ligand N-donneurs ont de manière générale une meilleure stabilité que les ligands S-donneurs en milieux acides et oxydants.¹⁴³ Des altérations de structures de ligands soufrés pour l'extraction de palladium(II) ont également été rapportées par Torgov *et al.*²⁶⁰ : le ligand (le thioéther calix[4]arène) s'est complètement dégradé à ($[\text{HNO}_3] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$).

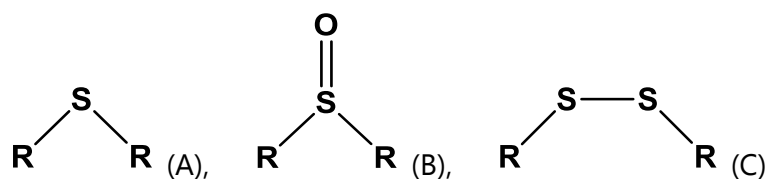


Figure III.33 : (A) Structure du sulfure de dioctyle. (B) et (C) Structure des composés détectés après dégradation. R = octyle.

En revanche, malgré la dégradation du ligand en milieu nitrique, du Pd(II) est extrait au vu des capacités mesurées. Il semblerait donc que les produits de dégradation soient capables d'extraire ce métal. En effet, il a été montré que les sulfoxydes et les di-sulfures sont également capables d'extraire Pd(II) en milieu acide ($[\text{HNO}_3] = 1 - 8 \text{ mol.L}^{-1}$).^{105,261}

La Figure III.32 montrent également que lorsque les deux acides sont mélangés et concentrés, la capacité d'extraction diminue nettement. Par exemple, elle n'est plus que de $0,61 \text{ mmol.g}^{-1}$

en conditions $[\text{HNO}_3] = 1,56 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{HCl}] = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Au dernier point ($[\text{HNO}_3] = [\text{HCl}] = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$, la capacité d'extraction est quasiment nulle.

La Figure III.34 met en évidence l'influence des ions chlorures et des ions nitrates sur la capacité d'extraction du palladium(II) du matériau imprégné par le sulfure de dioctyle. Concernant l'effet des ions chlorures, une légère diminution puis une stabilisation de la capacité d'extraction avec l'augmentation des ions Cl^- est observée. À $[\text{NaCl}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ la capacité est maximale avec $0,86 \text{ mmol.g}^{-1}$, à $[\text{NaCl}] = 2,93 \text{ mol.L}^{-1}$, la capacité est de $0,64 \text{ mmol.g}^{-1}$. Les ions chlorures ont un effet similaire sur les capacités d'extraction que ce soit sous forme du sel NaCl ou sous forme d'ajout d'acide chlorhydrique. L'influence des ions nitrates est très limitée puisque la capacité d'extraction reste du même ordre de grandeur à toutes concentrations en nitrate de sodium. Elle passe de $1,30 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($[\text{NaNO}_3] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$), à $1,21 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($[\text{NaNO}_3] = 3,11 \text{ mol.L}^{-1}$). Les valeurs se situent dans le même ordre de grandeur que celles avec l'ajout d'acide nitrique.

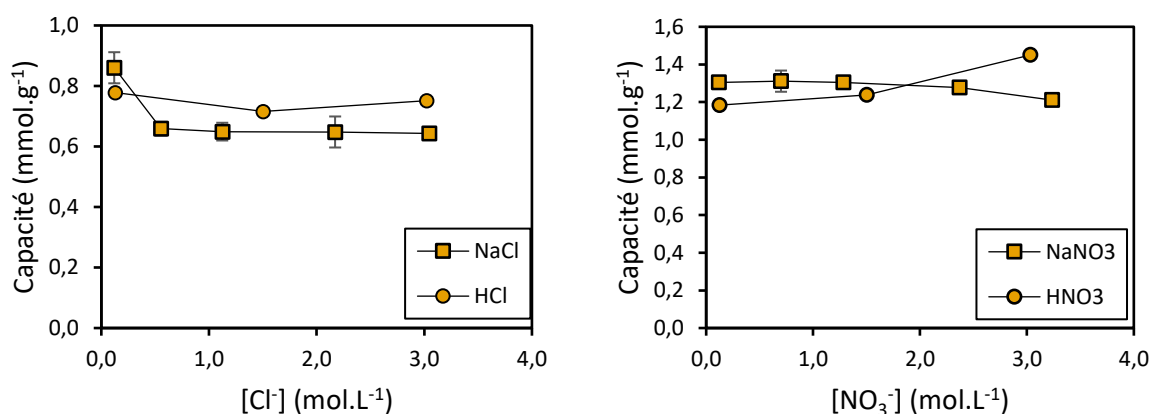


Figure III.34 : Influence de la concentration en ions chlorures (gauche) et en ions nitrates (droite) sur les capacités d'extraction du palladium(II) par la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle. ($C_0 = 1,64 \text{ mmol}_{\text{Pd}}.\text{L}^{-1}$; [adsorbant] = 1 g.L^{-1} ; $[\text{NaCl}] = 0\text{-}3 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaNO}_3] = 0\text{-}3 \text{ mol.L}^{-1}$ vitesse d'agitation : 400 rpm ; température : $25^\circ\text{C} \pm 1$; $t = 24 \text{ heures}$).

La silice imprégnée par le sulfure de dioctyle subit moins fortement l'influence du milieu sur les capacités finales d'extraction du palladium(II) mais le ligand imprégné dans sa porosité se dégrade au cours des essais en mode « batch » en présence d'acide nitrique. Les produits de dégradation (des sulfures et des sulfoxydes) seraient également capables d'extraire Pd(II).

III.6 CONCLUSION SUR LE DÉVELOPPEMENT DU MATÉRIAU

L'extraction du palladium(II) avec différentes silices mésoporeuses a permis de mettre en évidence la forte dépendance entre le volume poreux des supports et la quantité maximale de ligand qui peut y être imprégnée et donc la capacité d'extraction du matériau. Les cinétiques d'extraction de Pd(II) par les matériaux de type MCM-41 sont plus rapides que celles des matériaux de type SBA-15 quand la porosité est totalement remplie. C'est pourquoi la silice de type MCM-41 avec le volume poreux le plus important a été choisie comme support pour la suite de ce travail (matériau Boos). Les autres caractéristiques de ces matériaux (taille des pores, surface spécifique, forme des particules) n'ont pas d'impact sur l'extraction du palladium(II).

Parmi les sept ligands étudiés pour l'extraction de chloro-complexes de platinoïdes et en particulier de Pd(II) en solution, trois se sont avérés particulièrement intéressants. La trioctylamine est le ligand le moins soluble dans l'eau et le plus stable dans les milieux concentrés en acide nitrique, acide oxydant. Ces caractéristiques sont déterminantes pour que la lixiviation du ligand lors des cycles extraction/élution réalisés en mode continu avec le matériau soit minimisée et pour assurer une durée de vie maximale de ce matériau. Les silices imprégnées par les deux ligands soufrés, le sulfure de dioctyle et le Cyanex® 302, présentent l'avantage d'extraire le palladium(II) dans un très large domaine de concentrations en acide chlorhydrique.

Les capacités et les cinétiques d'extraction de ces trois matériaux ont ensuite été mesurées. La cinétique d'extraction de Pd(II) par la silice imprégnée par le Cyanex® 302 est beaucoup plus lente (environ 24 heures) que celles des silices imprégnées par la trioctylamine et le sulfure de dioctyle (environ 2 heures). Ces deux derniers matériaux ont donc été sélectionnés pour la suite de l'étude. La silice imprégnée par la trioctylamine a une capacité d'extraction de Pd(II) plus importante ($1,12 \text{ mmol.g}^{-1}$ avec une stœchiométrie 1:1) que lorsqu'elle est imprégnée par le sulfure de dioctyle ($0,836 \text{ mmol.g}^{-1}$ avec une stœchiométrie 2:1). Concernant l'extraction de l'or, c'est la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle qui a une capacité d'extraction plus importante ($1,20 \text{ mmol.g}^{-1}$ avec une stœchiométrie 1:1) alors que celle imprégnée par la trioctylamine est plus faible ($0,865 \text{ mmol.g}^{-1}$ avec une stœchiométrie 1:1).

Enfin, l'influence de la concentration en acide chlorhydrique et en acide nitrique a été évaluée sur les capacités d'extraction de ces deux matériaux. Comme attendu, la silice imprégnée par la trioctylamine a une forte dépendance à la concentration en acides. Plus la concentration est élevée moins ce matériau extrait Pd(II). Au contraire, la silice imprégnée par le sulfure de dioctyle conserve une très bonne capacité d'extraction à de fortes concentrations en acides ($[\text{HCl}] = [\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$). Cependant, une dégradation du sulfure de dioctyle en milieu nitrique a été constatée, ce qui n'est pas le cas pour la trioctylamine.

Les deux matériaux développés présentent chacun leurs avantages. La trioctylamine est peu soluble dans l'eau, ne se dégrade pas en milieu acide et oxydant, de plus elle possède une capacité d'extraction très importante pour Pd(II) en solution. Le sulfure de dioctyle est capable d'extraire Pd(II) à n'importe quelle concentration en acide avec une cinétique rapide. Le chapitre suivant permettra de discriminer ces deux matériaux.

IV. MISE EN FORME DU MATÉRIAU

Comme précisé dans les chapitres précédents, la granulométrie des silices mésoporeuses est fine, de l'ordre de 0,1 à 10 μm .¹⁷⁰ Afin d'envisager une utilisation de ce matériau en mode continu dans une colonne à lit fixe, la mise en forme de la silice est nécessaire. Cela permet d'éviter le colmatage de la colonne ainsi qu'une perte de charge trop élevée du système. De plus, le matériau obtenu, de dimension millimétrique, doit être capable d'opérer en milieu acides et oxydants (HCl et HNO_3), que ce soit en mode batch ou continu, et de résister à plusieurs cycles d'extraction / élution tout en conservant sa capacité d'adsorption.

Ce chapitre décrit les différentes approches testées pour la mise en forme des silices mésoporeuses qui auront permis d'obtenir un matériau potentiellement intéressant. Les différentes étapes d'optimisation de ce matériau (conditions de préparation, composition et tenue lors des cycles extraction / élution) seront détaillées. Le potentiel de régénération du matériau répondant aux mieux aux critères définis pour son application sera par la suite évalué. Le matériau retenu sera caractérisé et les éventuelles dégradations qu'il aura subies lors des cycles d'extraction / élution seront mesurées.

IV.1 LES DIFFÉRENTES APPROCHES TESTÉES

Différentes approches ont été étudiées pour la mise en forme des silices mésoporeuses synthétisées. La première approche est adaptée des travaux de Chandrasekar *et al.*¹⁹² sur la préparation de granulés de silice. La deuxième approche s'appuie sur les travaux de Mohammadi *et al.*²²¹ concernant la synthèse de billes composites silice / alginate. La troisième approche qui permet d'obtenir des billes de silice calcinées est une approche originale développée au laboratoire combinant les deux approches précédentes.

Les travaux de Chandrasekar *et al.*¹⁹² sur la préparation de granulés de silice de type SBA-15 ont inspiré l'élaboration d'un premier matériau. Cette approche de mise en forme permet d'obtenir de la silice mésoporeuse de forme cylindrique et de dimension millimétrique ($\sim 0,4\text{mm} \times 0,3\text{mm}$). L'avantage de cette méthode est sa simplicité car peu de réactifs sont nécessaires.

Les granulés ont été obtenus en mettant en contact de la silice mésoporeuse (MCM-41), un liant (la méthylcellulose), un agent durcissant (l'orthosilicate de tétraéthyle) et de l'eau. Après homogénéisation, une pâte est obtenue dont la nature malléable permet alors de lui donner une forme. L'étape de séchage a pour objectif de figer la mise en forme et la calcination de retirer le liant et d'obtenir le granulé de silice. Il est alors possible d'imprégner les granulés par un ligand comme pour la poudre de silice. Dans notre cas, il a été très difficile de reproduire les résultats décrits dans les travaux de Chandrasekar *et al.*¹⁹² : la plupart du temps, les pâtes de silice obtenues étaient soit trop liquides soit trop sèches pour permettre l'extrusion. Une vingtaine de formulations a été testée en modifiant la quantité d'eau ou la quantité de TEOS (Tableau VI.11 en annexe). La composition comprenant 1 gramme de silice mésoporeuse, 0,32 gramme de TEOS, 0,38 gramme de méthylcellulose et 3,14 grammes d'eau distillée a permis d'obtenir une pâte de texture adéquate pour former des granulés. Ce matériau a été imprégné après calcination par de la trioctylamine et mis en contact avec une solution de Pd(II) (Figure IV.1).

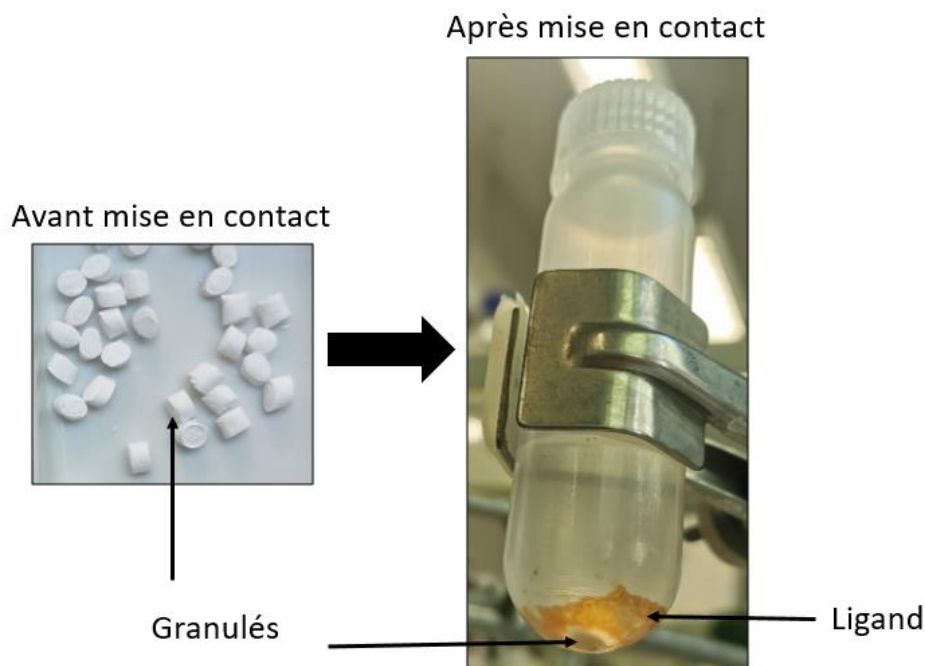


Figure IV.1 : Granulés avant et après mise en contact d'une solution de palladium ($C_0Pd = 1,88 \text{ mmol.L}^{-1}$; [extractant] = 3 g.L^{-1} ; [HCl] = $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 600 rpm; température: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; t = 24 h).

Le lessivage du ligand a été observé visuellement par un dépôt orange sur les parois du tube. La mesure de porosimétrie à l'azote a permis de constater une diminution de 87 % du volume poreux par rapport à la poudre de silice mésoporeuse (Tableau IV.1), perte qui se serait traduite par une moindre capacité d'extraction du matériau. De plus, une fragmentation progressive des granulés a été constatée sous l'effet de l'agitation ce qui compromet la durabilité de ce matériau sur plusieurs cycles d'extraction / élution. Il est possible que la différence de résultat observée avec les travaux de Chandrasekar provienne du choix de la silice mésoporeuse, la silice de type SBA-15 étant connue pour sa plus grande stabilité thermique en raison d'une épaisseur des parois de silice importante.

Tableau IV.1 : Propriétés poreuses d'une silice mésoporeuse de type MCM-41, des granulés calcinés et des billes calcinées.

Type de solide	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Taille des pores (Å)
MCM-41	1032	0,93	27,9
Granulés calcinés	106	0,12	38,1
Billes calcinées	1014	0,86	26,9

La seconde approche de mise en forme de la silice est inspirée des travaux de Mohammadi *et al.*²⁰³ et permet l'obtention de billes composites silice/alginate de forme sphérique et de di-

mension millimétrique (diamètre = 2 mm). Les propriétés de l'alginate sont utilisées pour effectuer la mise en forme par gélification ionotropique et obtenir ainsi les billes composites. La préparation de ces billes a été réalisée à partir de la silice MCM-41 déjà fonctionnalisée par la trioctylamine et mélangée à une solution d'alginate à 2 %m. Le matériau synthétisé a un rapport silice imprégnée / alginate de 80 %m / 20%_m. Les capacités d'extraction et d'élution de Pd(II) en mode batch de ce matériau ainsi que celles de billes d'alginate sans ajout de silice sont représentées à la Figure IV.2. Les pourcentages affichés pour les étapes d'élution représentent la part de palladium élué par rapport à la quantité extraite.

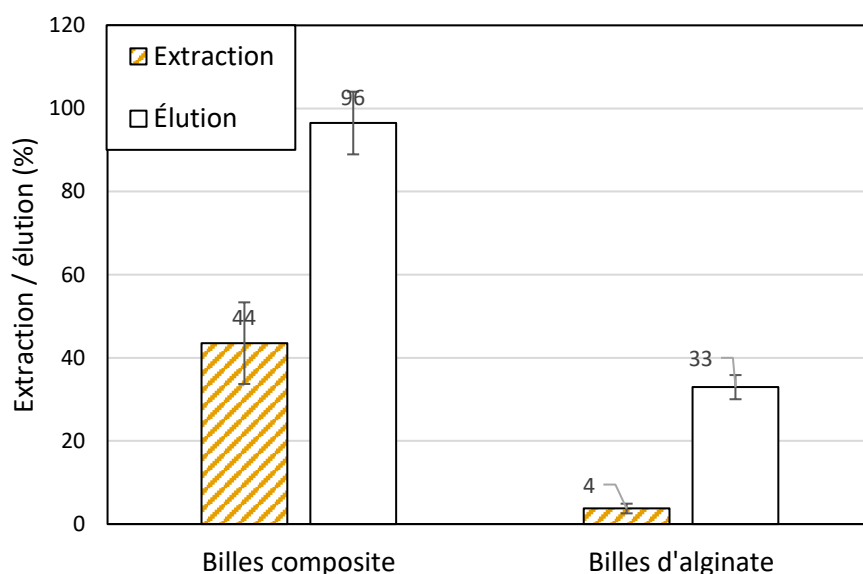
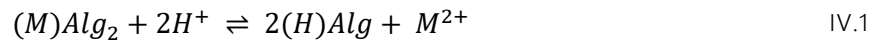


Figure IV.2 : Extraction du palladium en mode batch par des billes d'alginate et par des billes composites silice / alginate. ($CoPd = 1,88 \text{ mmol.L}^{-1}$; [extractant] = 1 g.L^{-1} ; [HCl] = $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 600 rpm ; température: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$). Élué du palladium par un mélange d'acide chlorhydrique et de thiourée ([HCl] = 2 mol.L^{-1} , [thiourée] = 1 mol.L^{-1}).

Les billes composites extraient plus de 10 fois plus de Pd(II) que les billes d'alginate (soit 8×10^{-3} millimoles de métal comparé à $0,8 \times 10^{-3}$ millimoles de métal). Wang *et al.*²⁶² ont étudiés l'extraction de Pd(II) par des billes d'alginate (Protanal 200S) en milieu acide (de [HCl] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH = 5). Ils ont constaté une augmentation de l'extraction du palladium avec l'augmentation du pH, en conditions [HCl] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ l'extraction du métal est nulle. D'après les auteurs, au-delà de pH = 3, des espèces cationiques du palladium(II) sont présentes comme $PdCl^+$ et les groupements carboxyliques du bio-polymère commencent à perdre leur proton ce qui permet la complexation de cations métalliques. En dessous de pH = 3, ces réactions ne sont pas possibles car les groupements carboxyliques sont protonés et l'espèce majoritaire est $PdCl_4^{2-}$. Dans le composite silice/alginate la participation de l'alginate à l'extraction du palladium est donc probablement négligeable et c'est la silice imprégnée qui permet l'extraction du métal.

Concernant l'étape d'élution, les billes composites libèrent la quasi-totalité du palladium extrait (96 %) alors que les billes d'alginate ne libèrent que le tiers de la quantité de métal qui a été piégé à l'étape d'extraction. La silice imprégnée par la trioctylamine et immobilisée par l'alginate est donc efficace pour la récupération de Pd(II) en solution. Cependant, une importante

perte de masse des matériaux est observée à l'issue de cette expérience. La bille d'alginate perd 42 % de sa masse après extraction et la bille composite 37 %. Cela s'explique par la mauvaise tenue de l'alginate en milieu acide ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$) où des échanges entre les protons H^+ du milieu acide et les cations divalents Ca^{2+} utilisés pour la gélification ionotropique de l'alginate peuvent s'opérer selon l'équation IV.1.^{263,264} Ce phénomène conduit généralement à une dégradation de la forme des particules d'alginate.²⁶⁵



Un essai en mode continu a tout de même été réalisé avec les billes composites pour l'extraction du palladium(II) (Figure IV.3). Les résultats de cet essai confirment la dégradation des billes composites. Avec 7,2 g de billes, on obtient un lit fixe de 8 cm de hauteur dans une colonne de 1,2 cm de diamètre interne. Au fur et à mesure que le flux de solution acide et chargé en palladium ($1,88 \text{ mmol.L}^{-1}$) passe à travers la colonne, on observe très rapidement la dégradation du lit : la solution se trouble et des espaces se forment entre les billes composites du fait de la dissolution du gel d'alginate. Après 22 heures d'essai dans ces conditions, une diminution d'un tiers de la hauteur initiale du lit est constatée.

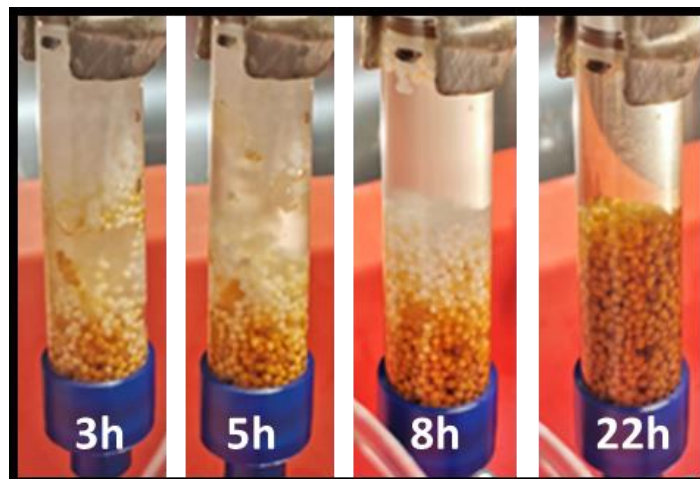


Figure IV.3 : Extraction du palladium en mode continu par des billes composites silice/alginate. ($C_{0Pd} = 1,88 \text{ mmol.L}^{-1}$; masse d'extractant = 7,2 g ; hauteur de l'extractant = 8,0 cm ; $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; température = $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; débit = $0,3 \text{ mL.min}^{-1}$).

Cette mise en forme permet bien l'extraction de Pd(II) en solution mais l'acidité du milieu conduit à la dégradation de ce matériau composite. Cela compromet totalement l'utilisation du matériau pour le traitement d'effluents réels. Par ailleurs, la sélectivité pour le palladium de la silice fonctionnalisée par les ligands serait probablement perdue du fait de l'affinité de l'alginate pour les cations métalliques divalents comme Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ou Mn^{2+} ,²⁰⁶ pouvant être présents dans les effluents des DEEE.⁶⁷⁻⁶⁹ Ainsi, ce type de mise en forme a été définitivement abandonné.

Les deux premières mises en forme envisagées et testées n'ont pas apporté de résultats concluants et attendus. Une combinaison des deux mises en forme a donc été développée et mise en œuvre pour coupler les caractéristiques avantageuses des deux matériaux : la simplicité

d'élaboration des granulés et les bonnes capacités d'extraction/élution des billes composites. Les premières étapes du processus de la mise en forme sont inspirées de l'approche des billes composites avec l'obtention dans un premier temps de billes de dimension millimétrique composées d'alginate et de silice. Dans un deuxième temps, comme pour la formation des granulés de silice, des étapes de séchage puis de calcination permettent d'obtenir des billes calcinées uniquement composées de silice MCM-41. Les propriétés poreuses de ce nouveau matériau sont présentées à la Figure IV.4 et dans le Tableau IV.1 et comparées à celles d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 et de granulés.

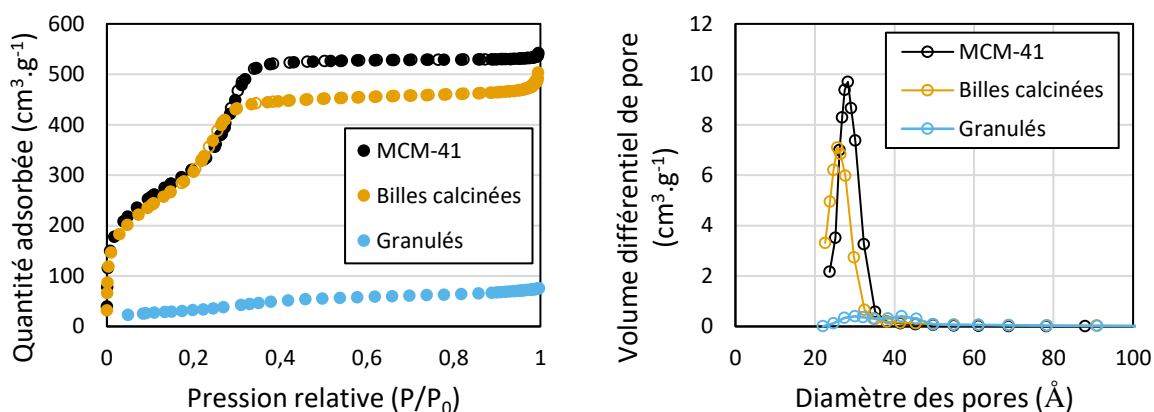


Figure IV.4 : Isothermes d'adsorption et de désorption par la méthode BET d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 et de billes calcinées (gauche) ; Distribution de la taille des pores par la méthode BJH d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 et de billes calcinées (droite). Les résultats obtenus pour les granulés sont présentés pour comparaison.

Les isothermes d'adsorption-désorption de la MCM-41 et des billes calcinées sont de type IV(b) selon la classification de l'IUPAC et sans hystérésis.²³² Les propriétés poreuses des billes calcinées sont proches de celles de la poudre (Tableau IV.1) : la surface spécifique et le volume poreux sont très peu impactés diminuant respectivement de 1,7 et 7,5 %. La taille des pores de la silice mésoporeuse mise en forme sont plus petits que ceux de la silice initiale mais la diminution reste limitée (-4 %). En comparaison des billes calcinées, les granulés de silice ont des propriétés poreuses très faibles.

Les isothermes d'adsorption de l'azote et les distributions de taille de pores BJH sont très similaires pour la poudre et pour les billes calcinées ce qui laisserait suggérer que les billes forment un agrégat de particules de poudre de silice MCM-41 dont le réseau poreux est interconnecté. En effet, la très légère diminution des propriétés poreuses montre que la quasi-entièreté de la porosité de la poudre reste accessible.

Ce matériau a ensuite été placé dans une solution acide ($[HCl] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$) pendant une semaine sans qu'aucune dégradation ne soit observée visuellement. En revanche, une fois la fonctionnalisation par la trioctylamine effectuée, on observe la fragmentation des billes qui retrouvent leur état granulaire initial. Cette méthode de mise en forme, particulièrement prometteuse, nécessite une étape de renforcement pour obtenir un matériau fonctionnel.

Afin d'améliorer la résistance mécanique des mises en forme à base de poudre de silice, plusieurs stratégies sont envisageables (Figure IV.5). L'approche la plus directe est d'appliquer un

traitement thermique aux matériaux siliciques. Au-delà de 200 °C, les premiers ponts siloxanes (Si-O-Si) apparaissent ; entre 400 et 900 °C ils occupent progressivement toute la surface des silices.²¹⁵ L'idée est d'utiliser ce phénomène pour créer des liaisons entre les particules de poudre de silice afin d'apporter du renfort mécanique. La deuxième approche est d'ajouter un agent de réticulation, comme le TEOS, un silane susceptible de jouer le rôle de réticulant pontant et précurseur de synthèse des silices de type MCM-41. Cette molécule a déjà été utilisée dans une étude antérieure en tant qu'additif pour renforcer les propriétés mécaniques de granules de silice dans des proportions allant de 30 % à 160 % massique par rapport à la masse de silice mésoporeuse.¹⁹² Dans la même idée, la bentonite a également déjà été utilisées comme liant afin d'élaborer des granulés ou des pastilles de silice.^{192,193,195,214} La bentonite est une argile colloïdale principalement composée de montmorillonite de formule $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. Yildiz *et al.*²¹⁴ ont montré qu'aux alentours de 850 °C s'opère le frittage de la poudre de bentonite, les grains de poudre se collent à leurs voisins pour donner un matériaux présentant une cohésion globale.

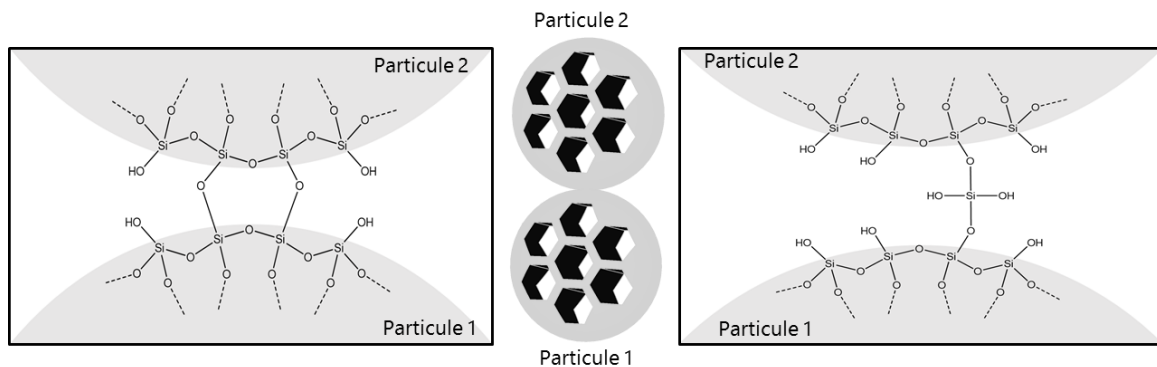


Figure IV.5 : Stratégies de renforcement des liaisons siloxanes entre deux particules de silice mésoporeuse, liaison directe par calcination (à gauche) et liaison par ajout de TEOS (à droite).

IV.2 RENFORCEMENT DES BILLES CALCINÉES : ESSAIS PRÉLIMINAIRES

Les essais préliminaires ont été réalisés sur une vingtaine de compositions différentes de billes composites silice / alginate renforcées par divers liants et calcinées à différentes températures (Tableau VI.12 en annexe). Six de ces compositions, parmi les plus résistantes, ont été étudiées pour l'extraction du palladium(II) sur deux cycles consécutifs d'extraction / élution (Tableau IV.2). Les billes sans ajout de liant et non imprégnées, calcinées à 550 et 800 °C (appelée matériaux A et A'), figurent également dans le tableau à titre de comparaison. Les autres matériaux ont été imprégnés à 100% de leur volume poreux.

Tableau IV.2 : Composition, traitement thermique, volume poreux, résistance à la pression et perte de masse des billes calcinées imprégnées par la trioctylamine. Pour comparaison, A et A', les matériaux non imprégnés.

Matériau	Ratio Silice/alginate	Liant	Température de calcination (°C)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Force avant rupture (N)	Diamètre (mm)	Variation de masse après 2 cycles (%)
A	80 / 20	-	550	0,86	1,56	2,57	Non imprégné
B	80 / 20	TEOS	550	0,93	0,78	2,21	-66,1
C	80 / 20	Bentonite	550	0,57	7,50	2,20	-52,5
D	60 / 40	-	550	0,51	1,32	2,05	-87,3
A'	80 / 20	-	800	0,43	3,04	1,98	Non imprégné
B'	80 / 20	TEOS	800	0,67	2,44	2,07	-12,1
C'	80 / 20	Bentonite	800	0,36	12,04	1,98	42,3
D'	60 / 40	-	800	0,12	5,73	1,41	-25,0

Pour tous les matériaux imprégnés, trois caractéristiques sont suivies au cours de deux cycles d'extraction / élution :

- Les pourcentages d'extraction d'une solution de palladium(II) (0,75 mmol.L⁻¹) et les pourcentages d'élution par une solution de thiourée et d'acide chlorhydrique ([HCl] = 2 mol.L⁻¹, [thiourée] = 1 mol.L⁻¹)
- La masse des billes après chaque étape
- L'aspect du matériau avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2').

Les résultats obtenus pour le matériau B, synthétisé en ajoutant comme liant le TEOS sont présentés Figure IV.6.

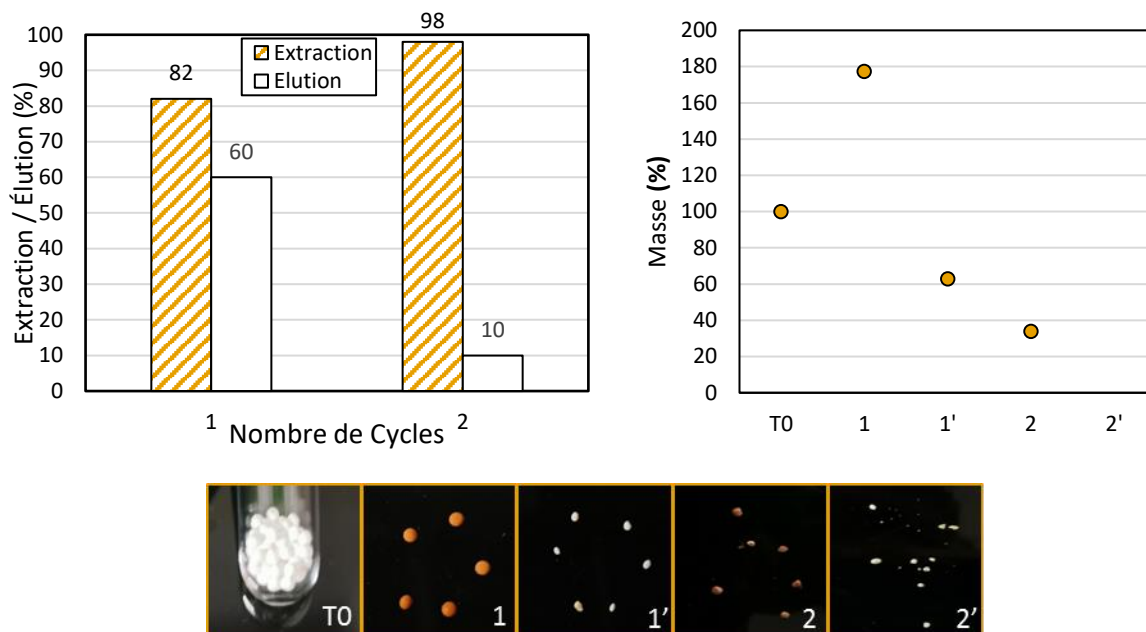


Figure IV.6 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice calcinées puis imprégnées par la trioctylamine (matériau B). Suivi des pourcentage d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite) ; suivi visuel du matériau (en bas). Composition du matériau : Rapport silice / alginate 80 / 20 ; liant : TEOS (ajout de 50 % massique par rapport à la silice) ; séchage à 80 °C pendant 48h ; calcination à 550 °C pendant 8h, diamètre = $2,21 \pm 0,07$ mm. ($C_{Pd} = 0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{extractant}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm ; température: 25 ± 1 °C ; t =24 h). Éluion du palladium par un mélange d'acide chlorhydrique et de thiourée ($[\text{HCl}] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{thiourée}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Lors du premier cycle, ce matériau extrait 82 % du palladium(II), et le mélange $[\text{HCl}] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{thiourée}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ permet d'éluer 60 % du Pd(II) extrait. Lors du deuxième cycle, le taux d'extraction augmente pour atteindre 98 % mais le taux d'élution n'est que de 10 %. Lors de la première extraction, une augmentation de la masse du matériau est observée certainement du fait du remplissage des pores par la solution de Pd(II). Mais ensuite les billes se fragmentent et une perte de masse de 66,1 % par rapport à la masse initiale est mesurée. De plus, la force avant rupture de ce matériau ($F = 0,78 \text{ N}$) est la plus faible comparé aux autres matériaux. Ainsi, les conditions d'élaboration du matériau B et l'ajout de TEOS ne donnent pas la résistance nécessaire à une utilisation fonctionnelle.

Le matériau (B') contenant le même liant que B mais calciné à 800 °C présente un volume poreux moins important et a montré une perte de masse beaucoup moins grande que B (-12,1 %). En revanche, la résistance à la rupture a été considérablement améliorée ($F = 2,44 \text{ N}$).

Des billes contenant de la bentonite comme liant et calcinées à 800 °C ont également été testées (Matériau C'). Comparé aux autres matériaux, C' est caractérisé par un volume poreux faible ($0,36 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) et par une force avant rupture très grande ($F = 12,04 \text{ N}$). Les résultats de la Figure IV.7 présentent les deux cycles d'extraction / élution du palladium(II) par ce matériau imprégné par la trioctylamine.

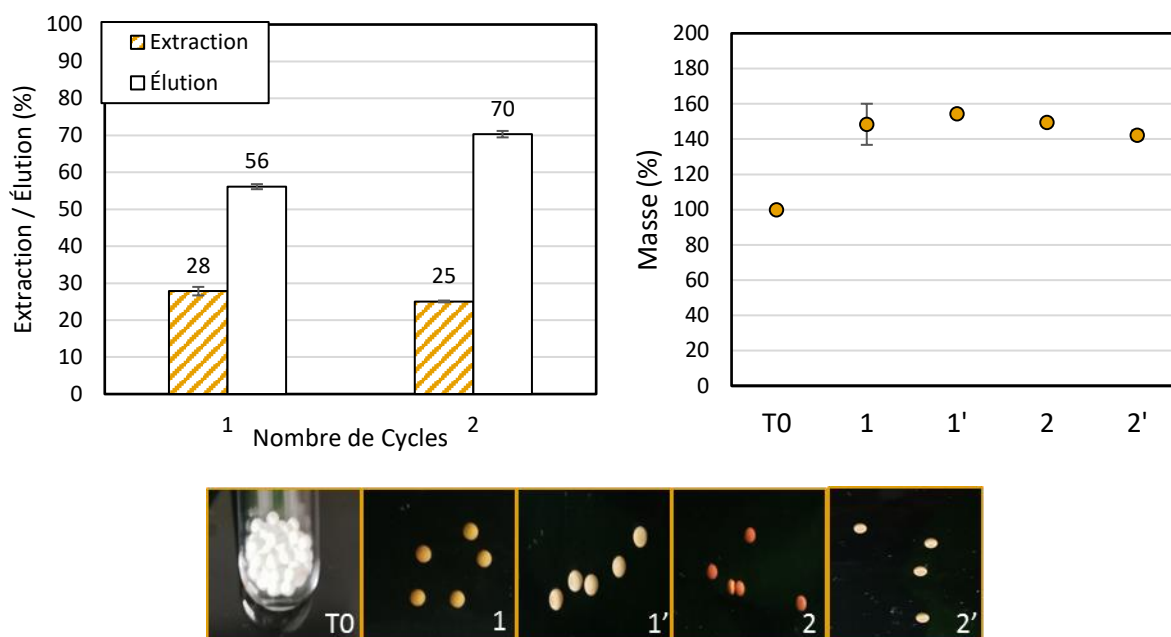


Figure IV.7 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice calcinées imprégnées par la trioctylamine (Matériau C'). Suivi des pourcentages d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite) ; suivi visuel du matériau (en bas). Composition du matériau : Rapport silice / alginate 80 / 20 ; liant : Bentonite (ajout de 30 % massique par rapport à la silice) ; séchage à 80 °C pendant 48h ; calcination à 800 °C pendant 8h, diamètre = $1,98 \pm 0,05$ mm. ($C_0Pd = 0,75$ mmol.L⁻¹ ; [extractant] = 1 g.L⁻¹ ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm ; température: 25 ± 1 °C ; t = 24 h). Éluition du palladium par un mélange d'acide chlorhydrique de thiourée ([HCl] = 2 mol.L⁻¹ , [thiourée] = 1 mol.L⁻¹).

Lors du premier cycle, ce matériau extrait 28 % du palladium(II) dont seulement 56 % sont élués lors de la phase d'élution. Lors du deuxième cycle, le taux d'extraction est de 25 % et le taux d'élution est de 70 %. Une augmentation de la masse du matériau est observée lors de la première extraction comme pour le matériau renforcé par le TEOS (matériau B), masse qui reste ensuite stable. À la fin des deux cycles, la masse des billes est 42,3 % plus importante que la masse initiale. Visuellement, les billes ne sont pas dégradées lors des cycles d'extraction / élution. Ainsi, les conditions d'élaboration et le liant bentonite confèrent à ce matériau une résistance compatible avec l'application à de cycles d'extraction / élution et potentiellement favorable pour une utilisation en mode continu. Cependant, l'amélioration de la résistance mécanique des billes s'est faite au dépend des capacités d'extraction qui ont diminué entre les billes renforcées par le TEOS et ce matériau contenant de la bentonite. Ceci peut s'expliquer par le volume poreux faible qui limite la charge en ligand dans les billes.

Le matériau (C) de même composition que C' mais calciné à plus basse température (500 °C) est celui présentant la deuxième plus importante résistance avant rupture ($F = 7,50$ N). Par contre, une perte de masse importante de ce matériau (- 52,5 %) a été observée après deux cycles d'extraction/élution.

Par conséquent, la force avant rupture n'est pas le seul paramètre permettant la tenue des billes au cours des cycles d'extraction / élution. La température de calcination joue assurément un rôle prépondérant puisque les 3 matériaux présentant les plus faibles pertes de masse sont

ceux qui ont été calcinés à 800 °C. Les liaisons créées avec la bentonite ou avec le TEOS à 550 °C ne sont pas suffisamment nombreuses pour résister aux milieux d'extraction très acides. Dans la littérature, dans le cas de la mise en forme de poudre de silices mésoporeuses, une température de calcination plus élevée produit un matériau avec une résistance mécanique plus grande au détriment de ses propriétés poreuses.^{146,192,193,195-200} Cependant la tenue en milieux acides des matériaux développés n'est pas évaluée dans ces articles qui concernent pour l'essentiel des applications en phase gaz pour lesquelles la résistance mécanique ou chimique est moins critique.

Les matériaux (D) et (D') sont réalisés avec un rapport silice/alginate de 60/40, sans ajout de liant et calcinés respectivement à 550 et 800 °C. Il apparaît clairement que la résistance mécanique est améliorée par la calcination ($F = 1,32 \text{ N}$ à 550 °C et $F = 5,73 \text{ N}$ à 800 °C). En revanche, l'aspect de la bille calcinée à 800°C était très hétérogène : certaines billes étaient de couleur noire comme si des matières carbonées étaient restées après calcination. La proportion plus importante d'alginate dans cette composition pourrait expliquer ces observations. Ces deux compositions ont présenté d'importantes pertes de masse à l'issue des cycles d'extraction/élution avec respectivement 87,3 et 25 % de masse perdue.

IV.3 OPTIMISATION DE LA COMPOSITION DES BILLES

Seul le matériau C' a montré une bonne tenue mécanique sur deux cycles extraction/élution sans perte de masse. Cependant, il est nécessaire d'optimiser ces billes pour améliorer leur capacité d'extraction du palladium. Plusieurs paramètres ont ainsi été optimisés : le diamètre des billes (de 1 mm à 3 mm), le taux de bentonite (de 10 à 30 %), les modalités de séchage (durée et température) des billes avant calcination et la température de calcination (de 550 à 800 °C). La stabilité des matériaux siliciques dans les milieux acides a également été étudiée.

IV.3.1 EFFET DU DIAMÈTRE DES BILLES

Le diamètre des billes peut être modifié en changeant le diamètre de la buse avec laquelle les gouttes de la suspension d'alginate sont formées avant d'être introduites dans la solution de gélification (CaCl_2). Chaque bille a été imprégnée par de la trioctylamine à 100 % de son volume poreux. Le Tableau IV.3 rassemble les caractéristiques obtenues pour des billes de diamètres compris entre 1,3 et 2,7 mm. Deux cycles extraction/élution sont réalisés sur chacun des matériaux. La masse est mesurée à chaque étape de ces cycles (Figure IV.8) et la perte de masse finale (T_f , %) est déterminée après une phase de séchage des billes (80 °C pendant 48h).

Tableau IV.3 : Propriétés mesurées pour des billes de différents diamètres. (Part de la bentonite : 30 % ; Température de séchage : 80 °C pendant 48h; température de calcination : 800 °C).

Matériau	Diamètre (mm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Force avant rupture (N)	Perte de masse Tf (%)
E	1,3 ± 0,1	0,31	4,5 ± 0,5	-11,1
F	1,9 ± 0,1	0,38	8 ± 3	-9,7
G	2,70 ± 0,05	0,41	13 ± 3	-9,1

La perte de masse à l'issue des deux cycles suit un ordre décroissant avec le diamètre des billes (Tableau IV.3). La valeur de la force avant rupture quant à elle augmente lorsque la taille des billes augmente. Ainsi, plus les billes ont un diamètre élevé, plus leur résistance mécanique est importante et moins la perte de masse est conséquente. Ces pertes de masse sont cependant relativement similaires : -11,1 % pour le matériau E, -9,7 % pour le matériau F et -9,1 % pour le matériau G.

La Figure IV.8 permet de comparer les résultats de deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium(II) et l'évolution de la masse des billes à chacune des étapes des deux cycles. Sur le premier cycle, des pourcentages d'extraction du Pd(II) ont été mesurés à 57 % pour le matériau E et 35 % et 38 % pour les matériaux F et G. En phase d'élution, la récupération de Pd(II) est quasi-totale (90 à 96 %). Sur le deuxième cycle, les taux d'extraction sont du même ordre de grandeur que ceux du premier cycle et la récupération du métal extrait est comprise entre 82 et 100 %. Concernant les propriétés d'extraction, plus le diamètre de la bille augmente, plus le taux d'extraction diminue. Ce constat n'est pas cohérent avec les valeurs des volumes poreux données dans le Tableau IV.3. En effet, le matériau G a un volume poreux de 0,41 cm³.g⁻¹ et le matériau E de 0,31 cm³.g⁻¹. Or ces billes sont imprégnées à 100 % de leur volume poreux, ainsi G contient plus de TOA que E. Nous savons que dans le cas des silices MCM-41 sous forme de poudre, l'extraction du palladium(II) est proportionnelle à la quantité de ligand imprégnée et donc au volume poreux des matériaux : le matériau G devrait donc présenter des taux d'extraction supérieurs au matériau E. La mise en forme semble modifier le comportement à l'extraction de Pd(II) de la silice.

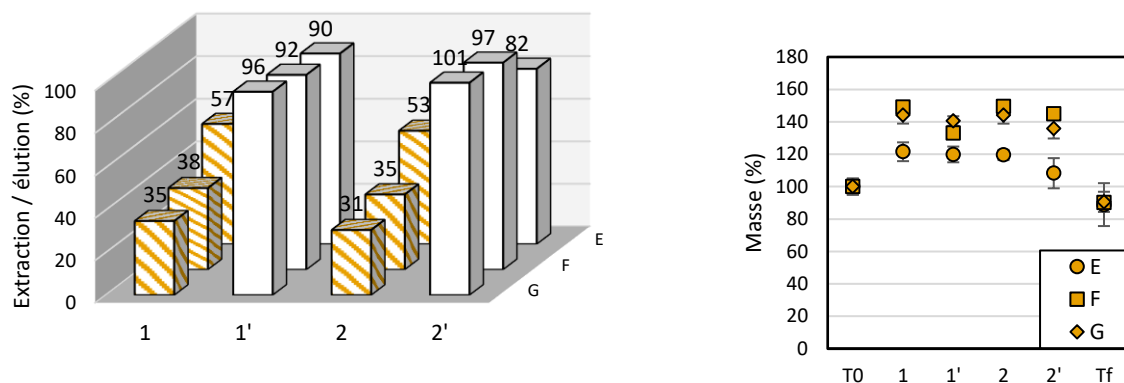


Figure IV.8 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice calcinées de différents diamètres puis imprégnées par la trioctylamine. Suivi des pourcentages d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite). Composition des matériaux : Rapport silice / alginate 80 / 20 ; liant : Bentonite (ajout de 30 % massique par rapport à la silice) ; séchage à 80 °C pendant 48h ; calcination à 800 °C pendant 8h, diamètres variables ($1,05 \pm 0,06$ mm, $1,98 \pm 0,10$ mm et $2,67 \pm 0,05$ mm). ($C_0Pd = 0,47$ mmol.L⁻¹ ; [extractant] = 1 g.L⁻¹ ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm ; température: 25 ± 1 °C ; t =24 h). Élué du palladium par un mélange d'acide chlorhydrique de thiourée ([HCl] = 2 mol.L⁻¹ , [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹).

La Figure IV.9 présente les cinétiques d'extraction de ces trois matériaux sur 7 jours. Le matériau E atteint la saturation plus rapidement que les matériaux F et G. En effet, au bout de 8 heures, le matériau E atteint 60 % de sa capacité d'extraction maximale alors que 34 heures sont nécessaires pour atteindre le même niveau d'extraction pour les deux autres matériaux. La saturation est atteinte après 48 heures pour le matériau E et après 7 jours pour les matériaux F et G. De manière générale, la cinétique d'extraction est plus lente pour des billes de diamètre plus important. Ce comportement a également été observé pour l'adsorption de vapeur d'eau par des oxydes d'aluminium (Reshetnikov *et al.*²⁶⁶) ou d'eau liquide par des MOF (Metal-Organic Frameworks) (Fan *et al.*²⁶⁷). On peut supposer que pour des billes plus petites, les chemins de diffusions du métal dans la porosité sont plus courts, ce qui favorise une cinétique plus rapide.

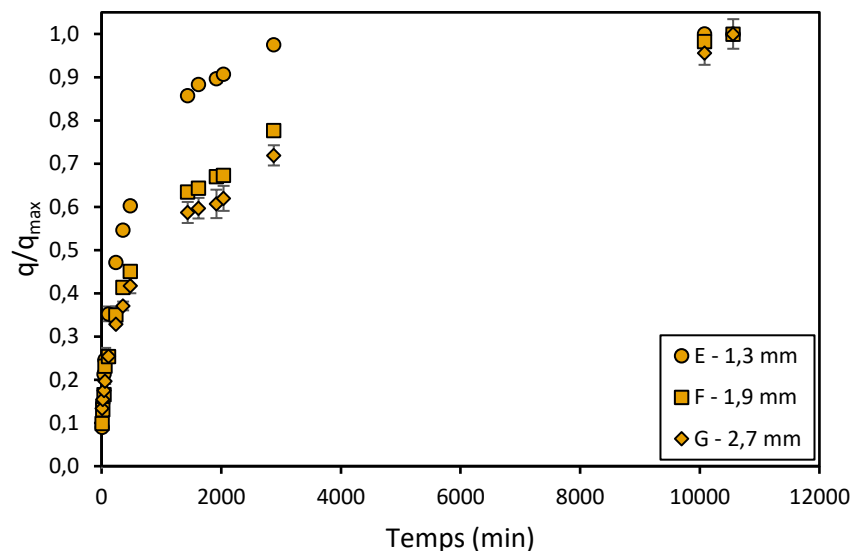


Figure IV.9 : Cinétiques d'extraction du palladium(II) mesurées sur des billes calcinées de diamètres variables imprégnées par la trioctylamine. En ordonnée la capacité sur la capacité maximale (q/q_{max}). (C_0 : 0,47 mmol $_{\text{Pd}}$.L $^{-1}$; [adsorbant] = 1 g.L $^{-1}$; [HCl] = 0,12 mol.L $^{-1}$; agitation : 400 rpm ; température: 25 \pm 1 °C).

En conclusion, il est préférable de réduire la granulométrie des billes pour améliorer à la fois le taux d'extraction et la cinétique. Le matériau E serait donc le plus adapté pour l'extraction du palladium(II) en solution.

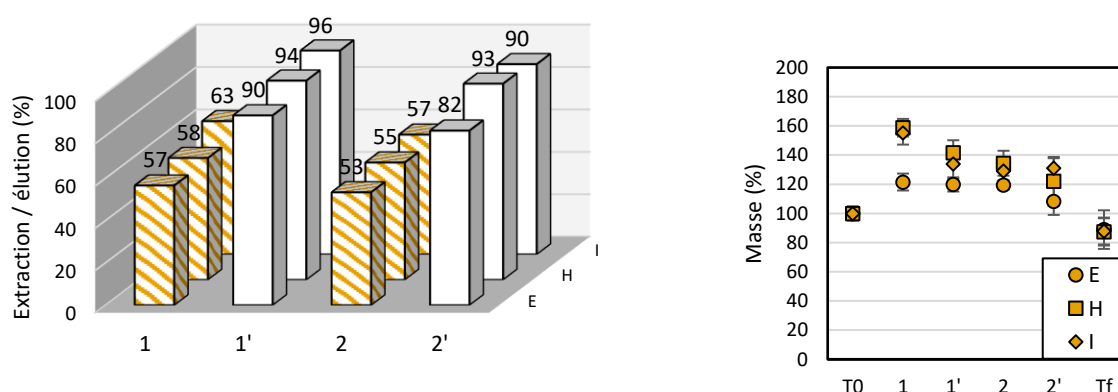
IV.3.2 OPTIMISATION DU TAUX DE BENTONITE

Le Tableau IV.4 rassemble les matériaux notés E, H et I correspondant aux billes élaborées selon le même protocole mais avec un taux de bentonite de respectivement 30 %, 20 % et 10 %. Pour rappel, le liant bentonite apporte de la résistance mécanique aux matériaux mis en forme mais cela au détriment du volume poreux et donc de la capacité finale des matériaux. Les diamètres des billes sont de l'ordre de 1 mm. On constate que le volume poreux est plus important pour le matériau I (0,42 cm 3 .g $^{-1}$) qui a le taux de bentonite le plus faible, et que le matériau E, avec une proportion massique de 30 % en bentonite a le volume poreux le plus faible (0,31 cm 3 .g $^{-1}$). Les pertes de masse sont du même ordre de grandeur pour les trois matériaux (perte de masse finale autour de 12 %). Cependant, plus la teneur en bentonite est importante plus la force avant rupture est élevée et moins la bille se dégrade. Ce même constat est fait dans la littérature pour les mises en forme de poudres de silices mésoporeuses : plus le matériau contient de bentonite plus la résistance avant rupture est élevée et plus les propriétés poreuses sont faibles (Chapitre I, paragraphe I.6).^{146,192,198,214}

Tableau IV.4 : Propriétés mesurées pour des billes contenant différents taux de bentonite. (Température de séchage : 80 °C pendant 48h; température de calcination : 800 °C ; diamètre des billes : 1 mm).

Matériaux	Bentonite (%)	Diamètre (mm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Force avant rupture (N)	Perte de masse Tf (%)
E	30	1,3 ± 0,1	0,31	4,5 ± 0,5	-11,1
H	20	1,10 ± 0,07	0,40	2,9 ± 0,2	-12,1
I	10	1,10 ± 0,05	0,42	1,5 ± 0,4	-12,3

La Figure IV.10 présente les résultats de deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium(II) et l'évolution de la masse des billes à chacune des étapes des deux cycles. Lors des tests en mode batch la présence de silice a été observée en solution pour les matériaux H et I. Ce constat est corroboré par la diminution de la masse à la suite de la première extraction pour ces matériaux, tandis que pour le matériau E, la masse reste plutôt stable après la première extraction. Quant aux taux d'extraction et d'élution du palladium(II), ils sont relativement proches pour ces trois matériaux lors des deux cycles consécutifs alors que la teneur en ligand est moindre pour la bille E. Les taux d'extraction se situent autour de 60 % lors du premier cycle et 55 % lors du deuxième cycle. Les taux d'élution sont compris entre 82 % et 96 %.



En conclusion, le taux de bentonite dans le matériau a peu d'influence sur la récupération du palladium(II). En revanche, la bille contenant la plus forte teneur en bentonite, 30%, est le matériau le plus résistant mécaniquement et donc le mieux adapté pour l'extraction de ce métal en solution.

IV.3.3 OPTIMISATION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

Dans la sous-partie IV.2 , nous avons mis en évidence qu'une augmentation de la température de calcination (de 550 à 800 °C) améliorerait la résistance mécanique des billes mais cela au détriment du volume poreux. C'est ce qui est observé dans la littérature pour les mises en forme à base de silices mésoporeuses (chapitre I, paragraphe I.6).^{197,198,214} L'objectif de ce paragraphe est de trouver un optimum à la valeur de la température de calcination.

Le Tableau IV.5 rassemble les caractéristiques des matériaux E, J et K correspondant aux billes élaborées selon le même protocole mais avec des températures de calcination respectivement de 800, 700 et 550 °C. Globalement, on observe une très faible variation du volume poreux pour les températures de 550°C et de 700°C, ce volume poreux diminuant à la suite d'une calcination à 800°C. Comme attendu, la force avant rupture est bien plus importante à haute température (F = 4,5N pour E et 1,9 N pour K).

Tableau IV.5 : Propriétés mesurées des billes à différentes températures de calcination (Part de la bentonite : 30 % ; Température de séchage : 80 °C pendant 48h ; diamètre des billes : 1 mm).

Matériaux	Température de calcination (°C)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Force avant rupture (N)	Diamètre (mm)	Perte de masse Tf (%)
E	800	0,31	4,5 ± 0,5	1,3 ± 0,1	-11,1
J	700	0,44	1,6 ± 0,2	1,10 ± 0,05	-60,4
K	550	0,41	1,9 ± 0,3	1,0 ± 0,1	-87,3

Les résultats de deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium(II) et l'évolution de la masse des billes à chacune des étapes des deux cycles (Figure IV.11) montrent que la température de calcination joue un rôle majeur dans la capacité des matériaux à enchaîner plusieurs cycles d'extraction / élution sans dégradation. Plus la température de calcination est élevée (matériau E), moins la perte de masse est importante. La perte de masse diminue significativement entre 700 °C (-60,4 %) et 800°C (-11,1 %). Cette diminution de la masse des matériaux J et K a été progressive lors des tests en mode batch avec libération de particules de silice à chacune des étapes du cycle.

Les taux d'extraction et d'élution du palladium(II) sont plus importants (premier cycle) pour les matériaux J et K (respectivement 63 % et 64 %) que pour E (57 %) ce qui est cohérent avec les valeurs des volumes poreux des différents matériaux. Une température de calcination plus basse limite la fermeture des pores, cela permet de conserver le volume poreux et par conséquent la capacité d'extraction du matériau. Cependant, lors du deuxième cycle d'extraction, le taux d'extraction déterminé pour la bille calcinée à 550 °C est plus faible (38 %) du fait de la perte de matière dans le test batch. En revanche, la bille calcinée à 800 °C conserve une capacité d'extraction très proche de celle du cycle 1 lors du deuxième cycle.

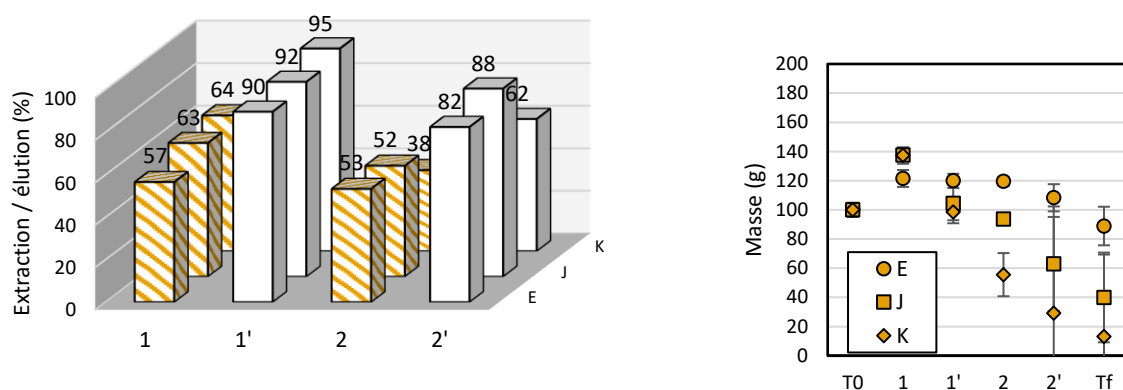


Figure IV.11 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice calcinées à différentes températures puis imprégnées par la trioctylamine. Suivi des pourcentages d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite). Composition des matériaux : Rapport silice / alginat 80 / 20 ; liant : Bentonite (ajout de 30% massique par rapport à la silice) ; séchage à 80 °C pendant 48h ; calcination à 800 °C, 700°C et 550°C pendant 8h, diamètres ~ 1mm. ($C_0Pd = 0,47 \text{ mmol.L}^{-1}$; [extractant] = 1 g.L⁻¹ ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm ; température: 25 ± 1 °C ; t =24 h). Élué du palladium par un mélange d'acide chlorhydrique de thiourée ([HCl] = 2 mol.L⁻¹ , [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹).

En conclusion, la mise en forme avec une température de calcination de 800 °C permet d'assurer la résistance mécanique des billes lors des cycles extraction / élution.

IV.3.4 OPTIMISATION DE LA PHASE DE SÉCHAGE

Le Tableau IV.6 rassemble les matériaux E, L, M et N correspondant aux billes élaborées selon le même protocole mais avec des étapes de séchage différentes : les matériaux E et L ont été séchés respectivement pendant 48 et 24 heures et à 80 °C ; le matériau M a été séché pendant 2 heures à 40 °C ; le matériau N est directement calciné sans étape de séchage. Les valeurs de perte de masse, de volume poreux et de force avant rupture sont également données. La plus grande différence pour ces matériaux se situe au niveau de la perte de masse.

Tableau IV.6 : Propriétés mesurées pour des billes à différentes températures de séchage (Part de la bentonite : 30 % ; Température de calcination : 800 °C, diamètre des billes : 1 mm).

Référence	Séchage (°C)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Force avant rupture (N)	Diamètre (mm)	Perte de masse Tf (%)
E	80 (48h)	0,31	4,5 ± 0,5	1,3 ± 0,1	-11,1
L	80 (24h)	0,31	4,4 ± 0,6	1,4 ± 0,1	-13,4
M	40 (2h)	0,32	3,7 ± 0,6	1,2 ± 0,1	-9,1
N	Pas de séchage	0,34	3,7 ± 0,7	1,2 ± 0,1	-31,8

Dans la Figure IV.12, on observe que le taux d'extraction est peu influencé par le mode de séchage, certainement parce que le volume poreux est homogène pour les 4 matériaux. En revanche la perte de masse est nettement plus importante pour le matériau qui n'a pas été séché avant calcination (matériau N). C'est le séchage à 40 °C pendant 2 h (matériau M) qui conduit à la perte de masse la plus faible et à la meilleure stabilité du taux d'extraction entre les deux cycles. Les taux d'élution sont excellents pour tous les matériaux dans le premier cycle (de 82 % à 90 %) et satisfaisants dans le deuxième cycle (de 67 % à 82 %).

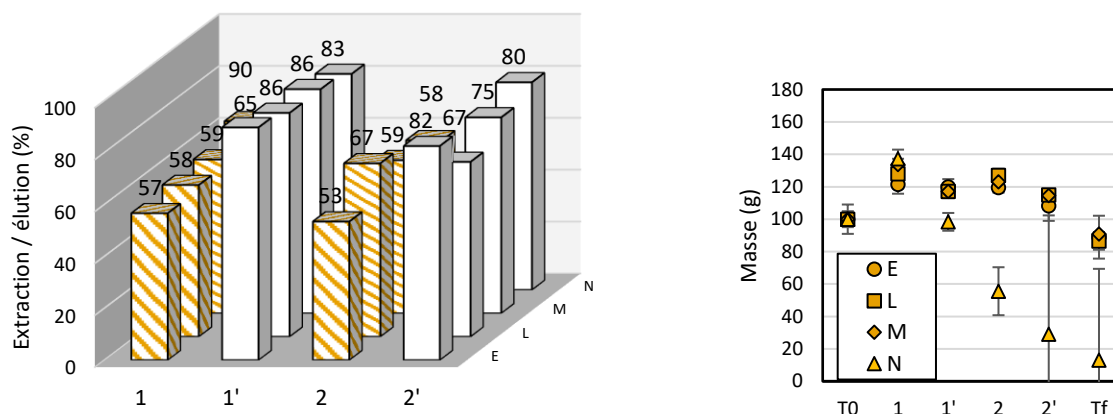


Figure IV.12 : Deux cycles consécutifs d'extraction / élution du palladium en mode batch par des billes de silice ayant subi différents modes de séchage, calcinées puis imprégnées par la trioctylamine. Suivi des pourcentages d'extraction et d'élution (gauche) ; évolution du pourcentage de masse avant (T0) et après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2') (droite). Composition des matériaux : Rapport silice / alginate 80 / 20 ; liant : Bentonite (ajout de 30% massique par rapport à la silice) ; séchage à 80 °C pendant 48h et 24h, séchage à 40 °C pendant 2h et pas de séchage ; calcination à 800 °C pendant 8h, diamètres ~ 1mm. ($C_0Pd = 0,47 \text{ mmol.L}^{-1}$; [extractant] = 1 g.L^{-1} ; [HCl] = $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm ; température: $25 \pm 1 \text{ C}$; t =24 h). Éluant du palladium par un mélange d'acide chlorhydrique de thiourée ([HCl] = 2 mol.L^{-1} , [thiourée] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

En conclusion, les billes seront séchées à 40°C pendant 2h avant calcination.

IV.3.5 STABILITÉ DES BILLES CALCINÉES

Les milieux alcalins conduisent à la solubilisation de la silice,²¹⁶⁻²¹⁸ il existe également un équilibre de dissolution de la silice dans l'eau.²¹⁹ Grandjean *et al.*²²⁰ ont observé la diminution des volumes poreux et des surfaces spécifiques des silices mésoporeuses (MCM-41 et SBA-15) en milieu acide concentré ([HCl] = 6 mol.L^{-1}). Afin de suivre la perte de silice, la teneur en silicium a été mesurée en solution par MP-AES lors de chacune des étapes d'extraction et d'élution pour quatre matériaux (E, J, M et N) (Figure IV.13).

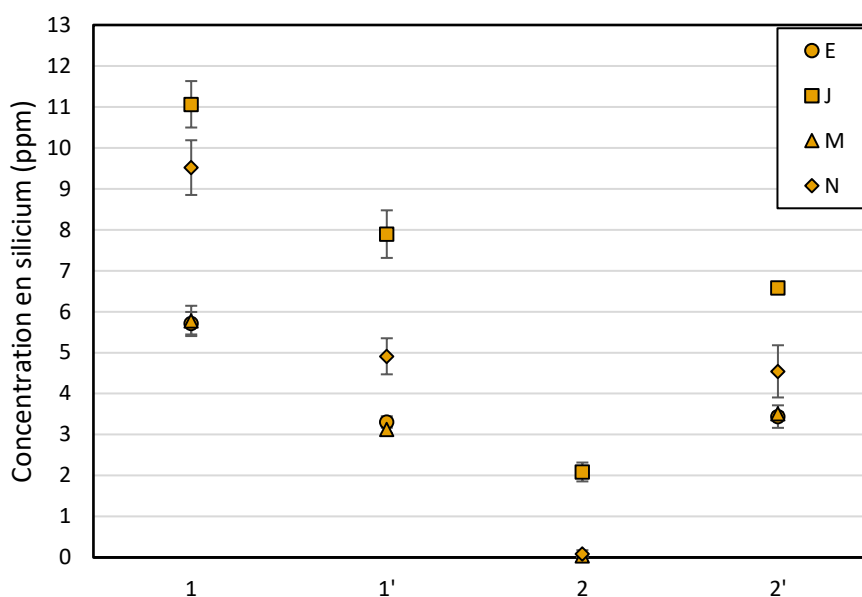


Figure IV.13 : Perte du silicium lors des cycles d'extraction / élution des billes de silice calcinées (matériaux E, J, M et N ayant tous des diamètres de l'ordre de 1 mm et contenant 30% de bentonite – T de calcination : 800°C sauf pour J calciné à 700°C – Temps de séchage : 80°C pendant 24h pour E et J, 40°C pendant 2h pour M et aucun séchage pour N). ($C_0Pd = 0,47 \text{ mmol.L}^{-1}$; [extractant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C; t = 24 h). Élu­tion du palladium par un mélange d'acide chlorhydrique de thiourée ([HCl] = 2 mol.L⁻¹, [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹). Résultats après chacun des deux cycles d'extraction (1 et 2) et d'élution (1' et 2').

Les quatre matériaux présentent le même comportement : la concentration en silicium en solution est maximale après la première extraction, elle diminue dans la première solution d'élution pour atteindre un minimum lors de la deuxième extraction et enfin, elle augmente après la deuxième élution. Cette tendance est observée pour tous les essais réalisés. Les valeurs des concentrations diffèrent en fonction des matériaux : les matériaux plutôt résistants (E et M) libèrent moins de silice que les matériaux moins résistants (J calciné à 700°C). Par exemple, la concentration en silicium du matériau M est à 5,8 ppm après la première extraction, puis 3,1 ppm après la première élution, atteint pratiquement 0 ppm après la deuxième extraction et remonte à 3,5 ppm après la deuxième élution. Pour le matériau J, les valeurs successives sont 11 ppm, 7,9 ppm, 2,1 ppm et 6,6 ppm. Il semblerait que la perte de silice soit en partie liée au milieu. En effet, les solutions d'extraction (1 et 2) sont constituées d'acide chlorhydrique dilué ([HCl] = 0,12 mol.L⁻¹) et de palladium(II) ($C_0Pd = 0,47 \text{ mmol.L}^{-1}$). Tandis que les solutions d'élution (1' et 2') sont constituées d'acide chlorhydrique plus concentré et de thiourée ([HCl] = 2 mol.L⁻¹, [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹). En 1 la concentration en silicium est maximale, les zones les plus « fragiles » des billes sont dissoutes dans la solution ; en 1' les zones « fragiles » ont déjà été dissoutes mais la concentration en acide chlorhydrique est plus élevée et une partie du silicium passe dans la solution ; en 2 la concentration en acide est plus faible et les zones « fragiles » ont été retirées, très peu de silicium passe en solution ; en 2' la concentration est à nouveau élevée, une partie du silicium des billes passe dans la solution. Ces observations pourraient également s'expliquer par le mode de préparation des billes.

Cette interprétation est plutôt cohérente avec les résultats de la Figure IV.14 qui montrent l'évolution de la concentration de silicium en solution après mise en contact des billes de silice

calcinées M pendant 24 heures dans différents milieux. L'objectif de ces essais est de déterminer les milieux les moins « agressifs » pour les billes de silice. Des milieux basiques (solution à $\text{pH} = 12,04$, solution $[\text{NaOH}] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$), acides ($[\text{HCl}] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$) et neutre (H_2O : $\text{pH} = 5,79$) ont été sélectionnés. Comme attendu, les milieux basiques conduisent à une forte concentration de silicium en solution indiquant une dégradation importante des billes de silice calcinées : 236,1 ppm et 191,9 ppm de silicium sont mesurés respectivement dans la solution de soude à 2 mol.L^{-1} et dans la solution à $\text{pH} = 12,04$. Même dans la solution d'eau distillée ($\text{pH} = 5,79$), le silicium passe en solution (41,5 ppm). Finalement, le matériau se dégrade de façon moins importante dans les milieux acides chlorhydrique : entre 3,0 ppm et 7,9 ppm de silicium en solution.

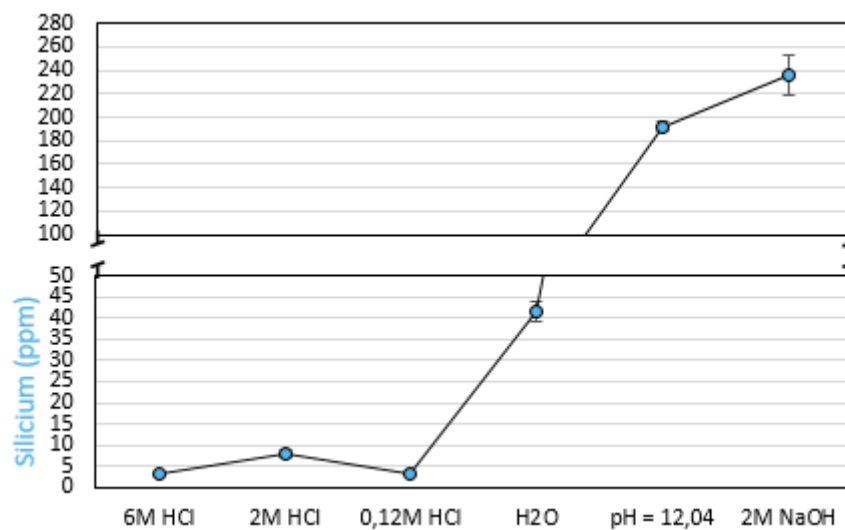


Figure IV.14 : Stabilité des billes en fonction du milieu. ($[\text{HCl}] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ H_2O : eau distillée de $\text{pH} = 5,79$, solution de $\text{pH} = 12,04$ et $[\text{NaOH}] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm ; température: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$). Matériau M : rapport silice / alginate 80 / 20 ; liant : Bentonite (ajout de 30% massique par rapport à la silice) ; séchage à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h ; calcination à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8h, diamètres = $1,16 \pm 0,04$.

Ainsi, les billes calcinées sont particulièrement adaptées à l'extraction métallique en milieux acide chlorhydrique car leur dégradation est moindre dans ces milieux plutôt que dans des milieux neutres ou basiques. D'autre part, il est préférable que ces milieux soient dilués afin de limiter la dégradation des matériaux et d'améliorer leur durabilité.

IV.4 ÉTUDE DE LA RÉGÉNÉRATION DES MATERIAUX ET CYCLES EXTRACTION / ÉLUTION

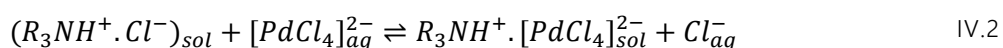
L'objectif de l'étude est de réaliser un maximum de cycles d'extraction / élution sans perte de capacité et sans dégradation du matériau. Dans les études d'optimisation, il a été montré que le matériau M serait le support de silice qui apparaît comme le plus stable pour extraire le palladium(II) en solutions acides sur plusieurs cycles. Par défaut, et si aucune mention n'indique le contraire, on considère que les résultats sont obtenus à partir de ce matériau que nous dénommerons MCM-BENT (rapport silice / alginate 80 / 20 ; liant : Bentonite (ajout de 30% massique par rapport à la silice) ; séchage à 40 °C pendant 2h ; calcination à 800 °C pendant 8h, diamètre = 1,16 ± 0,04 mm). Cette bille composite silice / bentonite est imprégnée par deux ligands, la trioctylamine (matériau MCM-BENT@TOA) et le sulfure de dioctyle (matériau MCM-BENT@DOS). Les performances des deux matériaux seront comparées.

Dans un premier temps, la solution d'élution capable de récupérer le palladium(II) sans entraîner de dégradation au niveau du matériau sera optimisée. Par la suite la tenue dans le temps de ces matériaux sera étudiée en réalisant 10 cycles d'extraction / élution.

IV.4.1 OPTIMISATION DE LA SOLUTION D'ÉLUTION

Différentes solutions d'élution ont été sélectionnées à partir des données de la littérature.^{88,92,152,268,269} L'eau distillée a été utilisée comme référence et ne devrait pas éluer le palladium(II). Les essais se déroulent en deux étapes : tout d'abord une phase d'extraction de Pd(II) suivie d'une phase d'élution en faisant varier l'éluant. Ce dernier doit à la fois permettre la récupération efficace du Pd(II) et limiter les dégradations au niveau du matériau.

Dans un premier temps, deux acides minéraux (HCl et HNO₃) ont été sélectionnés pour l'élution de Pd(II) (principalement pour le matériau imprégné par la trioctylamine). En effet la réaction qui se produit au cours de l'extraction a été établie lors de l'étude sur les poudres (chapitre III). Dans le cas de la trioctylamine, le chlorure d'ammonium peut échanger son chlorure avec celui du chloro-complexe de palladium présent en phase aqueuse ($[PdCl_4]_{aq}^{2-}$) (équation IV.2).



Cet équilibre peut être déplacé dans le sens de la libération du chloro-complexe de palladium par la formation d'un sel d'ammonium en augmentant la concentration en chlorures.¹⁸ De cette manière le palladium(II) serait élué.

Dans un second temps, une solution ammoniacale a été envisagée pour l'élution du palladium(II). Les constantes de stabilité des complexes du palladium avec NH₃ sont élevées (équations IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6)¹⁸ et laisse suggérer qu'une quantité significative de complexes pourraient se former en solution.¹⁴





Dans un troisième temps, une solution de thiourée a été retenue. Associées à l'acide chlorhydrique, les solutions de thiourée ont été couramment utilisées pour l'éluion du palladium(II).^{47,88,152,268,269} En milieu acide, Pd(II) se coordonne avec la thiourée et forme le complexe ((NH₂)₂CS-PdCl₂) où deux ligands thiourée entrent dans la formation du complexe (en se coordonnant par l'atome de soufre).²⁷⁰

IV.4.1.1 BILLES CALCINÉES IMPRÉGNÉES PAR LA TRIOCTYLAMINE

La Figure IV.15 présente le pourcentage de Pd(II) élué après extraction par le matériau MCM-BENT@TOA ainsi que la concentration en silicium en solution pour chaque solution d'éluion.

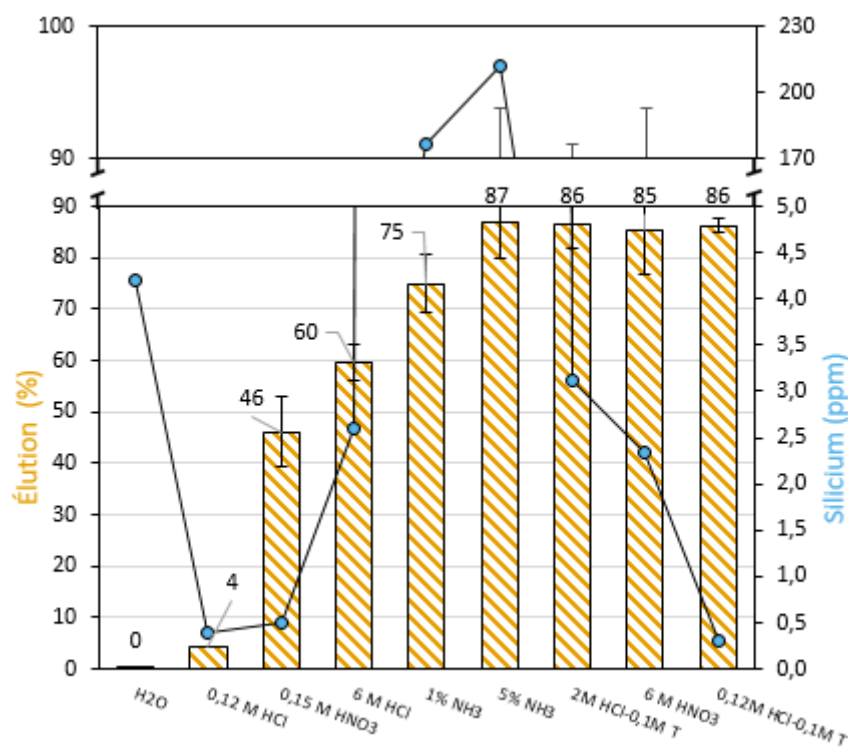


Figure IV.15 : Pourcentage d'éluion de Pd(II) des billes MCM-BENT@TOA selon le réactif d'éluion et concentration de silicium présent en solution. H₂O (eau distillée, pH = 5,79) ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; [HNO₃] = 0,15 mol.L⁻¹ ; ([HCl] = 6 mol.L⁻¹ ; 1 % NH₃ (solution à 1 % massique d'une solution ammoniacale, pH = 11,30) ; 5 % NH₃ (solution à 5 % massique d'une solution ammoniacale, pH = 11,99) ; 2M HCl – 0,1M T ([HCl] = 2 mol.L⁻¹ , [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹) ; [HNO₃] = 6 mol.L⁻¹ ; 0,12M HCl – 0,1M T ([HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ , [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹). (Extraction : C₀Pd = 0,47 mmol.L⁻¹ ; [extractant] = 1 g.L⁻¹ ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm ; température: 25 ± 1 °C ; t = 24 h).

Le Pd(II) est élué à plus de 80 % pour quatre solutions : 5 % NH₃, 6 M HNO₃ et les deux mélanges acide chlorhydrique/thiourée. Parmi ces quatre solutions, celle dont la concentration en silicium en solution est la plus faible est le mélange HCl/thiourée le plus dilué en acide chlorhydrique avec 0,3 ppm de silicium en solution. Cette solution d'éluion serait donc la plus adaptée car d'une part le palladium est élué efficacement (86 %) et d'autre part la dégradation du

matériau est limitée. Concernant le mélange 2 M HCl-0,1 M thiourée, une concentration de 3,13 ppm de silicium a été mesurée dans la solution, signe d'une dégradation du matériau plus importante. La solution concentrée en acide nitrique ([6 M HNO₃) permet une bonne élution du Pd(II) mais avec une dissolution du silicium plus importante (2,3 ppm) qu'avec la solution mixte HCl/thiourée moins concentrée en HCl. Les deux solutions ammoniacales (1 % et 5 % NH₃) permettent une très bonne élution du palladium(II) (respectivement 75 % et 87 %) mais une dissolution importante du silicium a lieu (175 ppm et 211 ppm) en raison du pH élevé de ces deux solution (pH = 11,30 et pH = 11,99). Dans le cas des autres solutions, la récupération du palladium(II) est beaucoup moins efficace voire quasiment nulle pour la solution d'acide chlorhydrique diluée ([HCl] = 0,12 mol.L⁻¹). L'eau distillée ne permet pas l'élution du Pd(II).

IV.4.1.2 BILLES CALCINÉES IMPRÉGNÉES PAR LE SULFURE DE DIOCTYLE

La Figure IV.16 présente le pourcentage de Pd(II) élué après extraction par le matériau MCM-BENT@DOS ainsi que la concentration en silicium pour chaque solution d'élution.

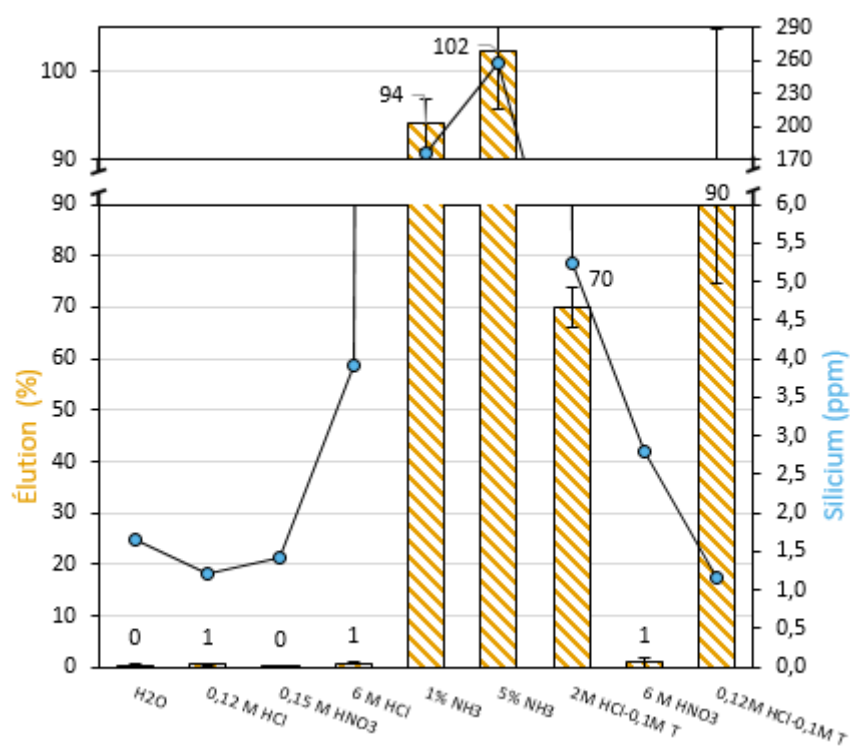


Figure IV.16 : Pourcentage d'élution de Pd(II) des billes MCM-BENT@DOS selon le réactif d'élution et concentration de silicium présent en solution. H₂O (eau distillée, pH = 5,79) ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; [HNO₃] = 0,15 mol.L⁻¹ ; ([HCl] = 6 mol.L⁻¹ ; 1 % NH₃ (solution à 1 % massique d'une solution ammoniacale, pH = 11,30) ; 5 % NH₃ (solution à 5 % massique d'une solution ammoniacale, pH = 11,99) ; 2M HCl – 0,1M T ([HCl] = 2 mol.L⁻¹ , [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹) ; [HNO₃] = 6 mol.L⁻¹ ; 0,12M HCl – 0,1M T ([HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ , [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹). (Extraction : C₀Pd = 0,47 mmol.L⁻¹ ; [extractant] = 1 g.L⁻¹ ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm ; température: 25 ± 1 °C ; t = 24 h).

Le Pd(II) est élué à plus de 90 % par trois solutions : solutions ammoniacales à 1 % et 5 % et du mélange HCl/thiourée ([HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ , [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹). Cependant, avec les solutions ammoniacales, la solubilisation de la silice est importante. Celle dont la concentration en silicium est la plus faible est le mélange HCl/thiourée (1,1 ppm de silicium en solution). Comme pour le matériau imprégné par la trioctylamine, le mélange 0,12 M HCl-0,1 M thiourée

serait le plus adapté pour la récupération de Pd(II) sur plusieurs cycles sans perte de matériau. Concernant l'autre mélange HCl/thiourée avec $[HCl] = 2 \text{ mol. L}^{-1}$, seulement 70 % du palladium extrait. Les autres solutions d'élution ont une efficacité nulle ou quasiment nulle.

À la différence de MCM-BENT@TOA, les acides minéraux concentrés ne permettent pas de libérer Pd(II) de MCM-BENT@DOS. Cela est cohérent avec les résultats du chapitre III qui montrent que les silices imprégnées par le sulfure de dioctyle parviennent à extraire le palladium(II) à n'importe quelle concentration en acide ($[HNO_3] = 0-3 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HCl] = 0-6 \text{ mol.L}^{-1}$) et pratiquement sans perte de capacité.

En conclusion, pour les deux matériaux, la solution d'élution présentant le meilleur compromis entre un bon pourcentage d'élution et une faible quantité de silicium dissoute est le mélange acide chlorhydrique / thiourée ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, $[thiourée] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

IV.4.2 ÉTUDE DES CYCLES D'EXTRACTION / ÉLUTION

Afin d'évaluer la potentielle réutilisation des billes de silice imprégnées, 10 cycles d'extraction / élution du palladium(II) en mode batch ont été réalisés successivement. Les deux matériaux, MCM-BENT@TOA et MCM-BENT@DOS, sont comparés. Le résultat de cette étude permettra de choisir le matériau le plus adapté pour la suite des travaux de thèse.

Les étapes d'extraction ont été menées dans deux milieux différents : $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HNO_3] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. En effet, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique sont souvent associés afin de lixivier les métaux nobles.⁸ Il est donc nécessaire de comprendre davantage les effets de HCl et de HNO_3 sur les billes imprégnées lors de 10 cycles successifs d'extraction / élution.

Les étapes élutions ont été réalisées avec la solution d'élution optimale déterminée précédemment : le mélange acide chlorhydrique / thiourée ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, $[thiourée] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). En milieu chlorhydrique, Pd(II) est élué efficacement (entre 80 % et 100 %) alors qu'en milieu nitrique l'élution est moins efficace (entre 60 % et 77 %). Ces résultats ne seront pas présentés sur les figures.

IV.4.2.1 CYCLES D'EXTRACTION / ÉLUTION EN MILIEU CHLORHYDRIQUE

La Figure IV.17 représente les pourcentages d'extraction des deux billes de silice imprégnées sur 10 cycles d'extraction / élution (C1 à C10) en milieu acide chlorhydrique ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$). MCM-BENT@DOS (en orange) extrait tout au long des 10 cycles plus de palladium(II) que MCM-BENT@TOA (en bleu). Par exemple lors de la première extraction, MCM-BENT@DOS extrait 85 % du Pd(II) alors que MCM-BENT@TOA n'en extrait que 70 %. Au fur et à mesure des cycles, la capacité d'extraction des deux matériaux diminue. Lors du dernier cycle, MCM-BENT@DOS n'extrait plus que 40 % du palladium et MCM-BENT@TOA 27 %. Cette diminution de la capacité d'extraction pourrait s'expliquer par deux phénomènes :

- L'attrition progressive des billes
- La perte du ligand

En mode batch, les billes de silice sont soumises à de nombreux chocs (agitation à 400 rpm) qui peuvent abimer la bille et ainsi entrainer une diminution de sa taille et une perte de masse conduisant à une perte de capacité (Tableau IV.7).

La perte du ligand est un autre phénomène bien connu dans le domaine des résines ou des membranes imprégnées. Par exemple, Turanov *et al.*²⁶⁹ ont constaté une perte de ligand (du 2-diphénylthiophosphoryl)acétamide) après 6 cycles adsorption/désorption sur une résine imprégnée (Amberlite® XAD-7). La perte de capacité était de 7,3 % à l'issue des 6 cycles. Zante *et al.*²⁷¹ ont développé des membranes (polyfluorure de vinylidène) qui supportent des liquides ioniques pour l'extraction du lithium. Après une heure de mise en contact dans l'eau, ils ont observé une perte de près de 80 % du liquide ionique ([C₄mim] [NTf₂]). Ce phénomène de lessivage pourrait certainement se produire avec les billes de silice imprégnées.

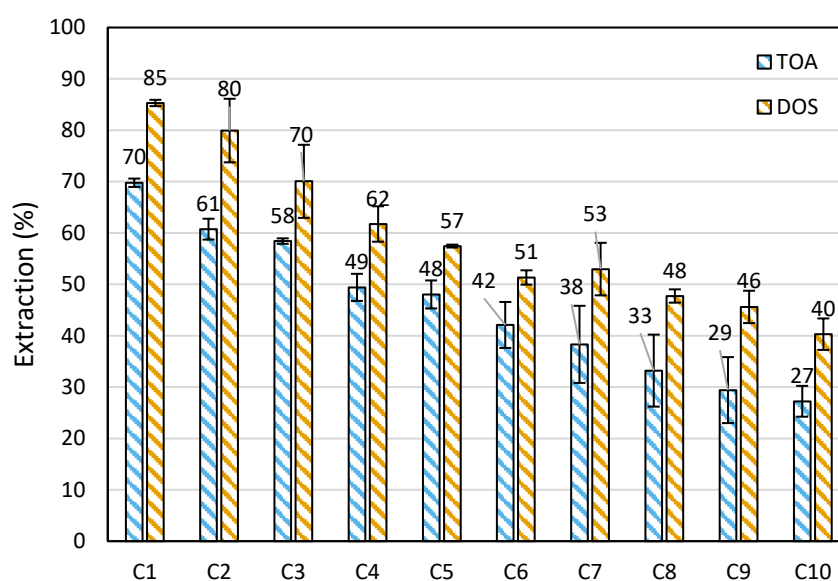


Figure IV.17 : Pourcentages d'extraction du palladium(II) par les billes MCM-BENT@TOA (en bleu) et par les billes MCM-BENT@DOS (en orange) en milieu chlorhydrique obtenus sur 10 cycles d'extraction / élution (C1 à C10). ($C_0Pd = 0,47 \text{ mmol.L}^{-1}$; [extractant] = 1 g.L^{-1} ; [HCl] = $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm; température : $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$). Élu-tion ([HCl] = $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, [thiourée] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Le Tableau IV.7 permet une comparaison des caractéristiques des deux matériaux à l'issue des 10 cycles. Le volume des billes diminue au cours des essais (-12,4 % pour le MCM-BENT@TOA et -13,6 % pour le MCM-BENT@DOS). Si la perte de capacité est liée à un phénomène d'attrition progressive, la diminution du volume devrait être égale à la diminution de la masse. On constate pour les deux matériaux une perte de masse supérieure à la perte du volume ce qui pourrait être attribué à une perte de ligand vers la solution. Le volume des billes diminuant, il est probable que le phénomène d'attrition se produise également.

Tableau IV.7 : Caractéristiques des billes MCM-BENT@TOA et MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction/élution et séchage.

Matériau	Teneur en ligand (% m/m)	Perte de masse (%)	Diminution du rayon (%)	Diminution du volume (%)	Diminution de la capacité (%)
MCM-BENT@TOA	23	-24,4	-4,3	-12,4	-65,4
MCM-BENT@DOS	21	-19,1	-4,8	-13,6	-52,3

Il est difficile de quantifier le ligand qui a été lessivé dans la solution. En effet, ce dernier se dépose préférentiellement sur les parois des tubes utilisés pour les essais en batch. Des mesures de porosimétrie à l'azote ont été effectuées sur les billes à l'issue des 10 cycles d'extraction / élution (Figure IV.18). Il semblerait bien qu'une partie de la porosité soit « libérée » mais la surface mesurée étant trop petite, il n'est pas possible de présenter une valeur quantitative. En général, lorsqu'un matériau poreux est saturé en ligand, il n'est pas possible de réaliser une mesure de porosité (les mesures ont des valeurs négatives pour la quantité adsorbée). Après les 10 cycles, les valeurs sont positives ce qui conforte l'hypothèse d'une libération des pores.

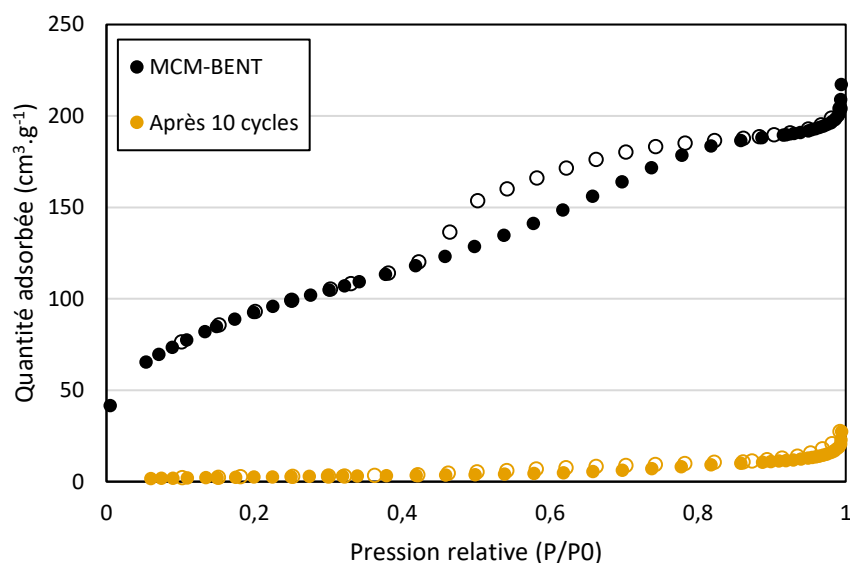


Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption et de désorption par la méthode BET d'une bille MCM-BENT et MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction / élution.

En conclusion, la capacité d'extraction du palladium(II) des deux matériaux se dégrade au cours des 10 cycles d'extraction / élution probablement en raison de deux phénomènes concomitants : l'attrition progressive des billes et la perte du ligand. Néanmoins, il apparaît qu'en milieu chlorhydrique ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$), le matériau imprégné par le sulfure de dioctyle soit plus résistant avec une perte de masse moindre par rapport à celui imprégné par la trioctylamine (-21%) et plus performant avec une capacité plus élevée (+21 % au 1^{er} cycle, +48 % au 10^{ème} cycle).

IV.4.2.2 CYCLES D'EXTRACTION / ÉLUTION EN MILIEU NITRIQUE

Comme précédemment dans le milieu HCl, les pourcentages d'extraction des deux matériaux ont été mesurés au cours de cycles d'extraction / élution en milieu nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) et sont donnés dans la Figure IV.19.

Pour la bille MCM-BENT@TOA, seulement deux cycles ont été réalisés : les billes deviennent noires, une forte attrition est constatée et les billes se sont rapidement fragmentées. Ceci explique la très forte diminution de la capacité entre le premier et le deuxième cycle (87,4 %).

En revanche, MCM-BENT@DOS extraient le palladium(II) tout au long des 10 cycles et le pourcentage d'extraction est bien meilleur dès la première extraction avec 82 % pour les billes imprégnées par le DOS contre 76% pour les billes imprégnées par la TOA. Au fur et à mesure des cycles, la capacité d'extraction de MCM-BENT@DOS diminue progressivement alors que celle de MCM-BENT@TOA chute brutalement à 11 % dès le deuxième cycle. Lors du dernier cycle, MCM-BENT@DOS n'extrait plus que 54 % du palladium(II).

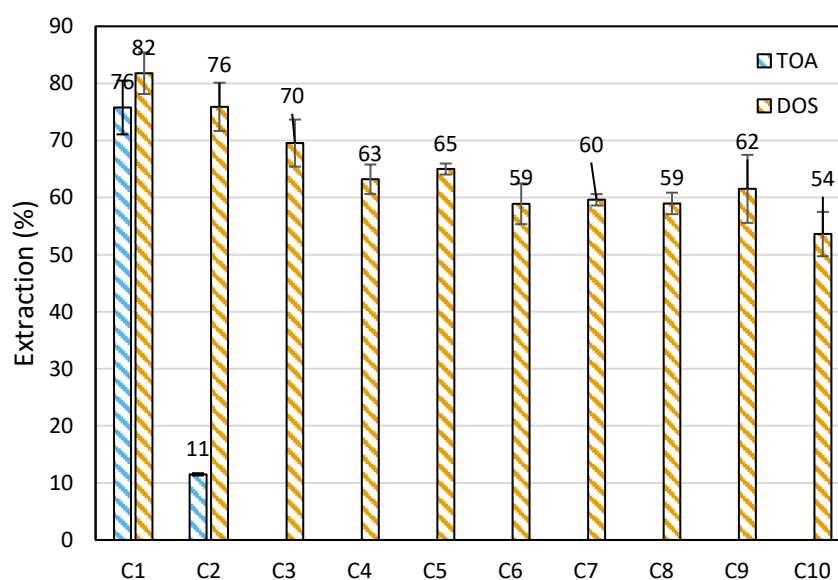


Figure IV.19 : Pourcentages d'extraction du palladium(II) par les billes MCM-BENT@TOA (en bleu) et par les billes MCM-BENT@DOS (en orange) en milieu nitrique obtenus sur 10 cycles d'extraction / élution (C1 à C10). ($C_0\text{Pd} = 0,47 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{extractant}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{HNO}_3] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm ; température: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$). Élué ($[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{thiourée}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Ainsi, le matériau MCM-BENT@DOS est capable de rester performant durant 10 cycles avec une perte de capacité de seulement 29,2 %. Les phénomènes d'attrition progressive des billes (diminution du volume de 8,3 %) et de perte du ligand sont également présents mais de façon moins marquée qu'en milieu chlorhydrique (paragraphe IV.4.2.1). La perte de masse étant supérieure à la perte de volume on peut supposer qu'il y ait un lessivage du ligand vers la solution (

Tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Caractéristiques des billes MCM-BENT@TOA après 2 cycles d'extraction/élution et séchage et des billes MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction/élution et séchage. La part du ligand est obtenue par mesure de la masse avant et après imprégnation.

Matériaux	Part du li- gand (%)	Perte de masse (%)	Diminution du rayon (%)	Diminution du volume (%)	Diminution de la capa- cité (%)
MCM-BENT@TOA	23	-11,4	-11,2	-30,0	-87,4
MCM-BENT@DOS	21	-32,4	-2,9	-8,3	-29,2

L'incapacité de MCM-BENT@TOA d'opérer en milieu nitrique, sur plusieurs cycles, le rend inapproprié pour l'extraction du palladium(II) dans des effluents réels. Le matériau imprégné par le sulfure de dioctyle résiste aux conditions acides (nitrique et chlorhydrique) et conserve une bonne capacité au cours des cycles. Par conséquent, c'est le matériau MCM-BENT@DOS qui sera retenu dans la suite de cette thèse.

IV.5 CAS DE LA RÉSINE LEWATIT® MONOPLUS TP 214

Actuellement, WEEECycling, le partenaire industriel de la thèse, utilise la résine Lewatit® MonoPlus TP 214 pour l'extraction du palladium(II) de ses effluents de DEEE. Le palladium(II) est ensuite récupéré par calcination de la résine.²⁷²

Il est donc intéressant à ce stade de pouvoir connaître le comportement de cette résine sur plusieurs cycles d'extraction /élution du Pd(II).

Ces résines sont greffées par des groupements thiourées bien connus pour leur bonne capacité complexante du palladium mais également pour le mercure, pour l'or et pour d'autres platinoïdes.^{47,88,152,268,273-275,276-278} La résine Lewatit® MonoPlus TP 214 (Figure IV.20) est l'une de ces résines et elle se présente sous la forme de petites billes de polystyrène ($D < 1$ mm).

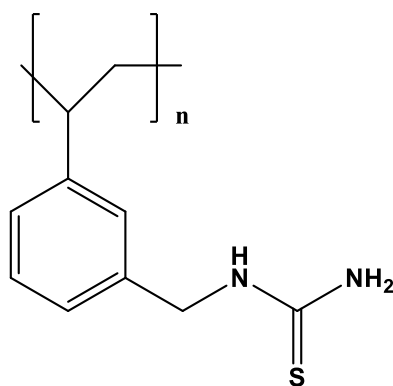


Figure IV.20 : Structure moléculaire de la résine polymérique Lewatit® MonoPlus TP 214 : des groupements thiourées greffés sur une matrice polystyrène.

Cette partie se concentrera sur les capacités d'extraction de Pd(II) de la résine Lewatit® MonoPlus TP 214 dans différents milieux acides (chlorhydrique et nitrique). Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour le matériau MCM-BENT@DOS.

IV.5.1 CYCLES D'EXTRACTION / ÉLUTION EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE

La Figure IV.21 présente les pourcentages d'extraction et d'élution de la résine Lewatit® MonoPlus TP 214 lors de 10 cycles d'extraction / élution en milieu acide chlorhydrique ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$). La résine polymérique extrait le palladium(II) en solution tout au long des 10 cycles (extraction comprise entre 77 et 100 %) et les élutions sont également très performantes (généralement au-dessus de 74 %).

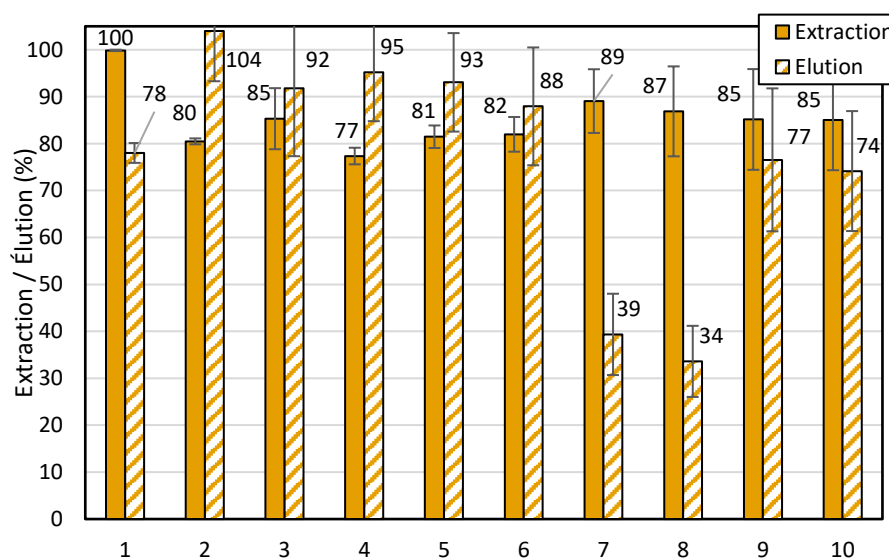


Figure IV.21 : Cycles d'extraction / élution du palladium(II) par la résine polymérique Lewatit® MonoPlus TP 214 en milieu acide chlorhydrique. ($C_0Pd = 0,47 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[extractant] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm; température: $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$; $t = 24 \text{ h}$). (Solution d'élution : $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ / [thiourée] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm; température: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$).

IV.5.2 CYCLE D'EXTRACTION / ÉLUTION EN MILIEU ACIDE NITRIQUE

La Figure IV.22 présente les pourcentages d'extraction et d'élution de la résine Lewatit® MonoPlus TP 214 lors de 10 cycles d'extraction / élution en milieu acide nitrique ($[HNO_3] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$). La résine polymérique extrait efficacement le palladium(II) en solution lors des 10 cycles (extraction comprise entre 70 % et 100 %). Par contre, les phases d'élution sont beaucoup moins performantes : la première élution permet de récupérer 68 % du Pd(II) ; lors du deuxième cycle on n'en récupère plus que 29 %. Pour les cycles suivants le taux d'élution est compris entre 15 % et 20 %. Visuellement, les billes de résine deviennent noires et une poudre noire se décroche des billes après chaque mise en contact.

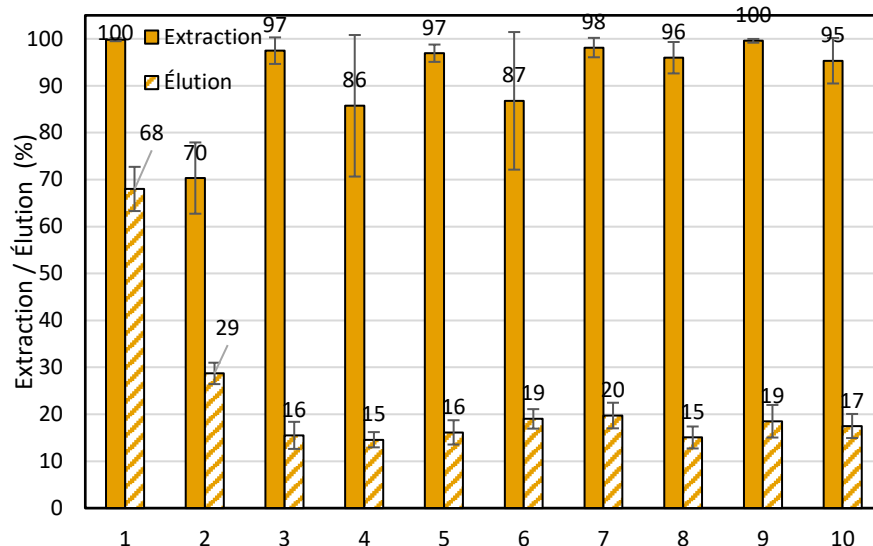


Figure IV.22 : Cycles d'extraction / élution du palladium(II) par la résine polymérique Lewatit® MonoPlus TP 214 en milieu acide nitrique. ($C_0Pd = 0,47 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[extractant] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $[HNO_3] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm; température: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$). (Solution d'élution : $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ / [thiourée] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm; température: $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$; $t = 24 \text{ h}$).

Contrairement aux billes imprégnées par le sulfure de dioctyle, la résine Lewatit® n'est pas régénérable en milieu nitrique.

IV.5.3 INFLUENCE DU MILIEU

La Figure IV.23 met en évidence l'influence de la concentration en acide chlorhydrique et en acide nitrique sur l'extraction du palladium(II) par la résine polymérique Lewatit® MonoPlus TP 214. Plus la concentration en acide chlorhydrique est élevée (en conditions $[HNO_3] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$), plus la capacité d'extraction du palladium(II) est faible : à $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ la capacité est de $1,49 \text{ mmol.g}^{-1}$ et à $[HCl] = 3,01 \text{ mol.L}^{-1}$, la capacité diminue à $1,01 \text{ mmol.g}^{-1}$. En revanche, il apparaît que la concentration en acide nitrique (à $[HCl] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$) impacte faiblement la capacité d'extraction. La capacité d'extraction passe de $1,49 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($[HNO_3] = 0,13 \text{ mol.L}^{-1}$), à $1,39 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($[HNO_3] = 2,98 \text{ mol.L}^{-1}$). Lorsque les deux acides sont mélangés et concentrés, la capacité d'extraction diminue nettement. Au dernier point ($[HNO_3] = 3,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ($[HCl] = 2,96 \text{ mol.L}^{-1}$), la capacité d'extraction est nulle.

Comme pour la poudre imprégnée par le sulfure de dioctyle (chapitre III), l'aspect des solutions après la mise en contact laisse suggérer une dégradation de la résine au cours des essais (Tableau IV.9).

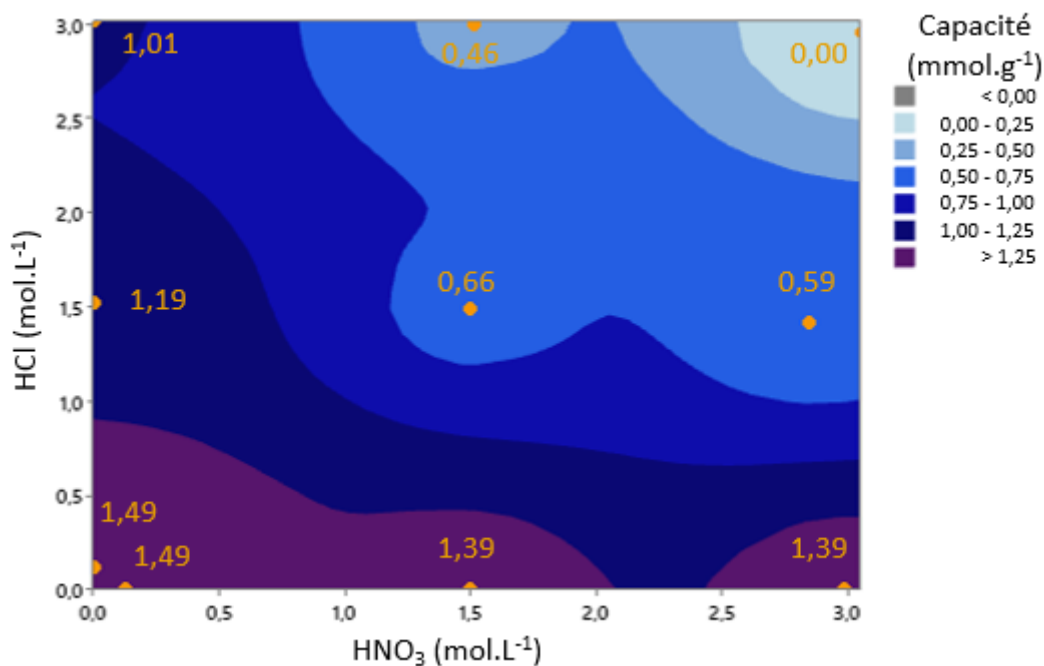





Figure IV.23 : Influence de la concentration en HCl et HNO₃ sur les capacité d'extraction du palladium(II) par la résine Lewatit® MonoPlus TP 214. ($C_0 = 1,64 \text{ mmol}_{Pd} \cdot L^{-1}$; [adsorbant] = $1 \text{ g} \cdot L^{-1}$; [HCl] = $0-3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; [HNO₃] = $0-3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ vitesse d'agitation : 400 rpm ; température : $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ heures}$). Graphique de contour réalisé à partir du logiciel Minitab (conditions par défaut ; méthode d'interpolation : méthode de distance ; puissance de distance = 2 ; maille de surface : automatique).

En milieu chlorhydrique ($[\text{HNO}_3] = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), la résine se colore en orange ce qui laisse suggérer une extraction du palladium(II) (comme pour les poudres de silice imprégnées). Par contre, en milieu nitrique ($[\text{HCl}] = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), les billes de résine prennent une coloration noire. Il semblerait que dans ces conditions, une dégradation de la résine ou du moins une modification de ses propriétés ait lieu (de la même manière que pour la poudre imprégnée par le sulfure de dioctyle).

Tableau IV.9 : Rendu visuel des essais en mode batch avec les conditions opératoires et les observations associées pour la résine Lewatit® MonoPlus TP 214.

Images	Conditions	Commentaires
	$[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $[\text{HNO}_3] = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$	La résine se colore en orange / $q = 1,49 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$
	$[\text{HCl}] = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $[\text{HNO}_3] = 0,13 \text{ mol} \cdot L^{-1}$	La résine se colore en noir / $q = 1,49 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$
	$[\text{HCl}] = 2,96 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $[\text{HNO}_3] = 3,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$	La résine reste blanche / $q = 0 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$

A priori, il n'existe pas de données sur l'oxydation de la résine Lewatit® MonoPlus TP 214 en conditions acides et oxydantes (acide nitrique). Par contre, de nombreux travaux ont été menés sur l'oxydation de la molécule de thiourée.²⁷³ En conditions oxydantes, cette molécule a tendance à se recombinaison et conduit à la formation d'un disulfure de formamidine (Figure IV.24).

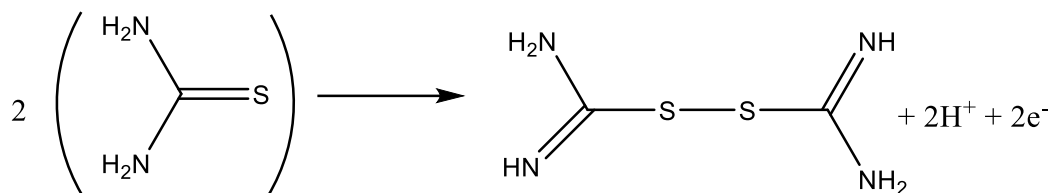


Figure IV.24 : Réaction globale de l'oxydation de la molécule de thiourée en disulfure de formamidine.²⁷³

Il est tout à fait possible que cette réaction se produise entre les molécules de thiourée greffées dans la résine Lewatit® et que des ponts disulfures soient apparus entre les chaînes du polymère. Cette supposition est en tout cas cohérente avec les résultats du chapitre III (paragraphe III.5.3) où une oxydation du sulfure de dioctyle a été constatée en milieu nitrique conduisant notamment à la formation de ponts disulfures. De la même façon que pour la résine Lewatit, la dégradation des fonctions soufrées n'empêchait pas l'extraction du Pd(II) en solution.

Ainsi, la résine Lewatit® MonoPlus TP 214 est parfaitement capable d'opérer en milieu chlorhydrique ($[\text{HCl}] = 0,12\text{-}3,01 \text{ mol.L}^{-1}$) et il est également possible de réaliser des phases de régénération. Par contre, cette résine présente des limites pour un fonctionnement en milieu nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0,12\text{-}2,98 \text{ mol.L}^{-1}$). Il est possible que des dégradations interviennent (oxydation des groupements fonctionnels) et au bout de 3 cycles, la régénération est difficile ce qui explique le taux d'élution inférieur à 20 %.

IV.6 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES BILLES CALCINÉES

Cette partie concerne l'étude de la composition chimique, des propriétés mécaniques et des propriétés poreuses de la bille MCM-BENT@DOS. L'objectif est ici de comprendre la nature du matériau développé (structure, composition chimique, structure poreuse) et de comprendre les éventuelles dégradations qui peuvent survenir lors des cycles d'extraction / élution.

IV.6.1 MORPHOLOGIE ET COMPOSITION INTERNE DES BILLES

La Figure IV.25 montre des clichés de microscopie électronique à balayage d'une bille MCM-BENT (bille non imprégnée de ligand) à différents grossissements (A, B, C et D). La bille a préalablement été coupée en deux afin d'obtenir des images de l'intérieur du matériau.

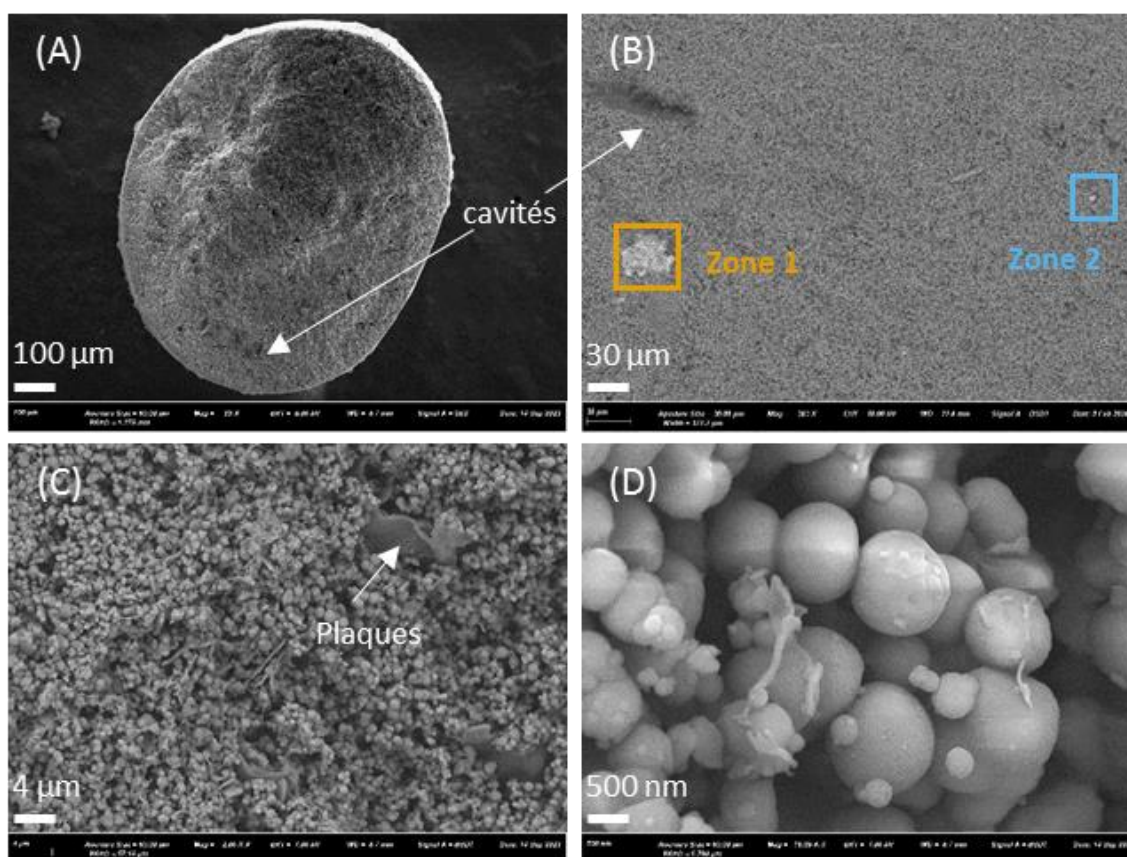


Figure IV.25 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une bille MCM-BENT sous 4 grossissements.

L'observation des clichés MEB montre que le matériau est composé d'agrégats de particules de tailles micrométriques et de formes sphéroïdales (clichés C et D). Cette morphologie de particules est très similaire à ce qui peut être trouvé dans la littérature concernant les silices mésoporeuses de type MCM-41.^{170,279} Ainsi, chaque bille de silice correspond à un agrégat de poudre de silice mésoporeuse avec une proportion élevée d'espaces intergranulaires générant de la macroporosité. Les billes sont relativement homogènes, même si la présence de cavités ou de zones plus claires sont à noter (zones 1 et 2). Des « plaques » sont également présentes dans la masse des particules de silice (cliché C).

Pour comparaison, les clichés d'une bille sans bentonite sont très similaires (Figure IV.26) et se présentent également sous la forme d'agrégats sphériques micrométriques avec des espaces intergranulaires, des zones plus claires (zones 3 et 4) et des plaques présentes dans la masse des particules. Même à l'aide du microscope électronique, aucune différence morphologique entre la silice avec bentonite et sans bentonite n'est constatée.

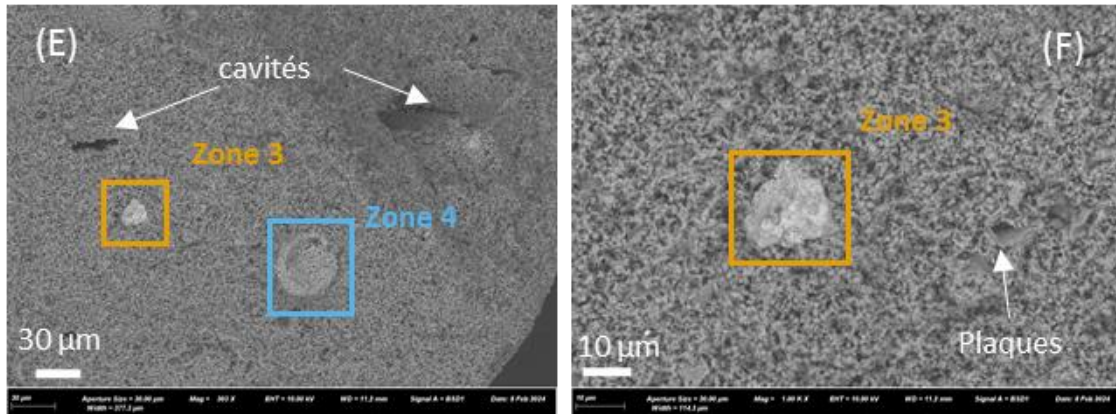


Figure IV.26 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une bille sans bentonite (matériau A).

De la bentonite préalablement calcinée à 800 °C (même rampe de température que pour la formation de MCM-BENT) a également été observée au microscope électronique (Figure IV.27). Des particules de dimension micrométrique composent la poudre de bentonite. Lorsque ces particules sont observées sur le côté, on constate qu'elles sont composées de plusieurs plaques superposées les unes sur les autres (cliché G). Cela est cohérent avec la composition de cette argile qui a effectivement une architecture en feuillets. Les feuillets sont eux-mêmes composés de petites écailles qui se recouvrent les unes les autres (cliché H). Cette structure n'a pas été retrouvée sur le matériau MCM-BENT alors que cette argile représente 30 % de sa masse.

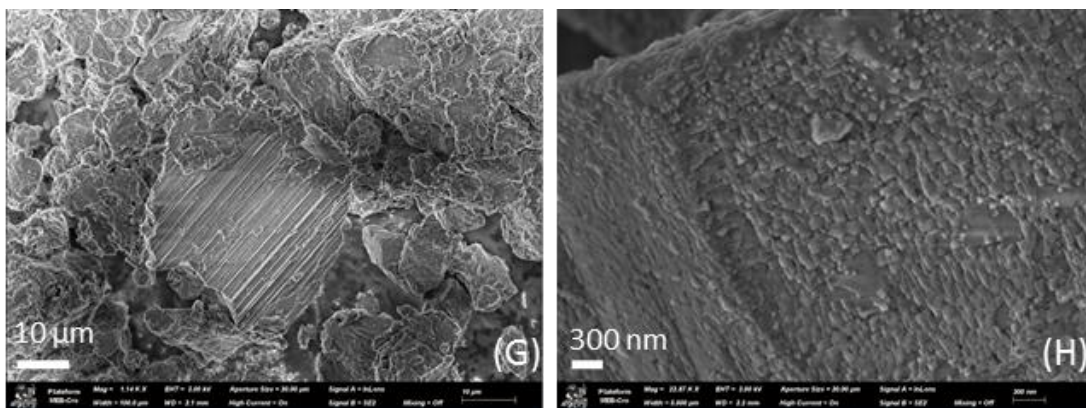


Figure IV.27 : Clichés de microscopie électronique à balayage de bentonite calcinée à 800 °C.

Des mesures EDX ont également été réalisées sur le matériau MCM-BENT, les proportions massiques et atomiques sont données dans le Tableau IV.10. Les valeurs issues des analyses EDX sont présentées à titre indicatif et ne sont en aucun cas une information quantitative.

Tableau IV.10 : Composition massique et atomique d'une bille MCM-BENT obtenue par des mesures EDX.

Éléments	Proportion massique (%)	Proportion atomique (%)
O	44,9	57,8
Si	43,3	31,7
Ca	5,1	2,6
Al	3,3	2,5
C	3,0	5,1
S	0,4	0,3

Comme attendu, les éléments constitutifs de la silice (Si : 43,3 % et O : 44,9 %) sont les plus présents. Une part de ces deux éléments est également attribuable à la bentonite (de formule générale $H_2Al_2O_6Si$) ; confirmé par la présence d'aluminium (3,3 %). On retrouve également du calcium (5,1 %) qui provient certainement du procédé de gélification lors duquel les billes sont formées dans un bain de $CaCl_2$ à 4%. Du carbone est également détecté (3,0 %) ; il peut soit provenir du support d'échantillon du microscope, soit être un résidu d'alginate calciné. Enfin le soufre provient de la source de bentonite qui en contient en de faibles proportions (analyse EDX de la bentonite).

Les particules plus claires des zones 1, 2 et 3 ont également été analysées par EDX et sont essentiellement composées de fer (71,4 %) et d'oxygène (24,2 %) (Tableau VI.13 et Tableau VI.14 en annexe) suggérant des particules d'oxydes de fer ; le fer est certainement présent à cause de l'ajout de bentonite où 3,9 % de fer ont été mesuré par EDX.

L'analyse EDX des plaques révèle qu'elles ont exactement la même composition que les particules sphériques de silice. On peut supposer que ces plaques apparaissent dès la synthèse de la poudre de MCM-41 et soient l'expression d'un polymorphisme au moment de la formation de la poudre de silice. La zone 4 sur la Figure IV.26 est une zone plus concentrée en calcium (30 %) mais essentiellement composée de silice (Si : 22 % et O : 40 %). Cette forte concentration en calcium vient probablement de l'étape de gélification ionotropique dans le bain de $CaCl_2$.

D'autres clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur des billes après imprégnation (par le sulfure de dioctyle), après extraction de palladium ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$) et après élution par le mélange optimal d'acide chlorhydrique et de thiourée. Pour tous ces échantillons, la structure et la morphologie des particules est identique aux observations de la Figure IV.25.

Par contre la composition élémentaire des billes a évolué après imprégnation (Tableau IV.11). La proportion massique de soufre et de carbone est plus importante pour la bille imprégnée (respectivement 2,1 % et 6,2 %) comparée à la bille MCM-BENT ce qui est complètement attendu puisque ce sont les deux éléments qui composent le ligand.

Tableau IV.11 : Composition massique et atomique d'une bille MCM-BENT@DOS obtenue par des mesures EDX.

Éléments	Proportion massique (%)	Proportion atomique (%)
O	44,1	55,4
Si	39,2	28,0
Ca	5,4	2,7
Al	3,0	2,2
C	6,2 (3,0)*	10,4 (5,1)*
S	2,1 (0,4)*	1,3 (0,3)*

* Proportions massique et atomique d'une bille MCM-BENT

Après extraction du palladium(II) (pendant 24 heures), on observe la présence du métal (10,6 %) et de chlore (4,5 %) ce qui correspond à l'extraction du complexe chloré du palladium (Tableau VI.15 en annexe). Une cartographie du silicium, de l'aluminium et du palladium présents dans la bille après extraction a été réalisée (Figure IV.28). On constate que ces trois éléments sont repartis de manière homogène dans toute la masse et jusqu'au cœur de la bille. Cela signifie (i) que le processus d'élaboration des billes permet une répartition homogène de la bentonite dans le matériau (l'aluminium est le marqueur de la bentonite) et (ii) que le ligand est uniformément réparti dans la porosité et que le palladium a accès à tout le ligand imprégné dans les billes de silice. Ce résultat est cohérent avec les résultats du chapitre III (paragraphe III.3.1) : le palladium a accès à toute la porosité et donc à tout le ligand de la poudre de silice imprégnée.

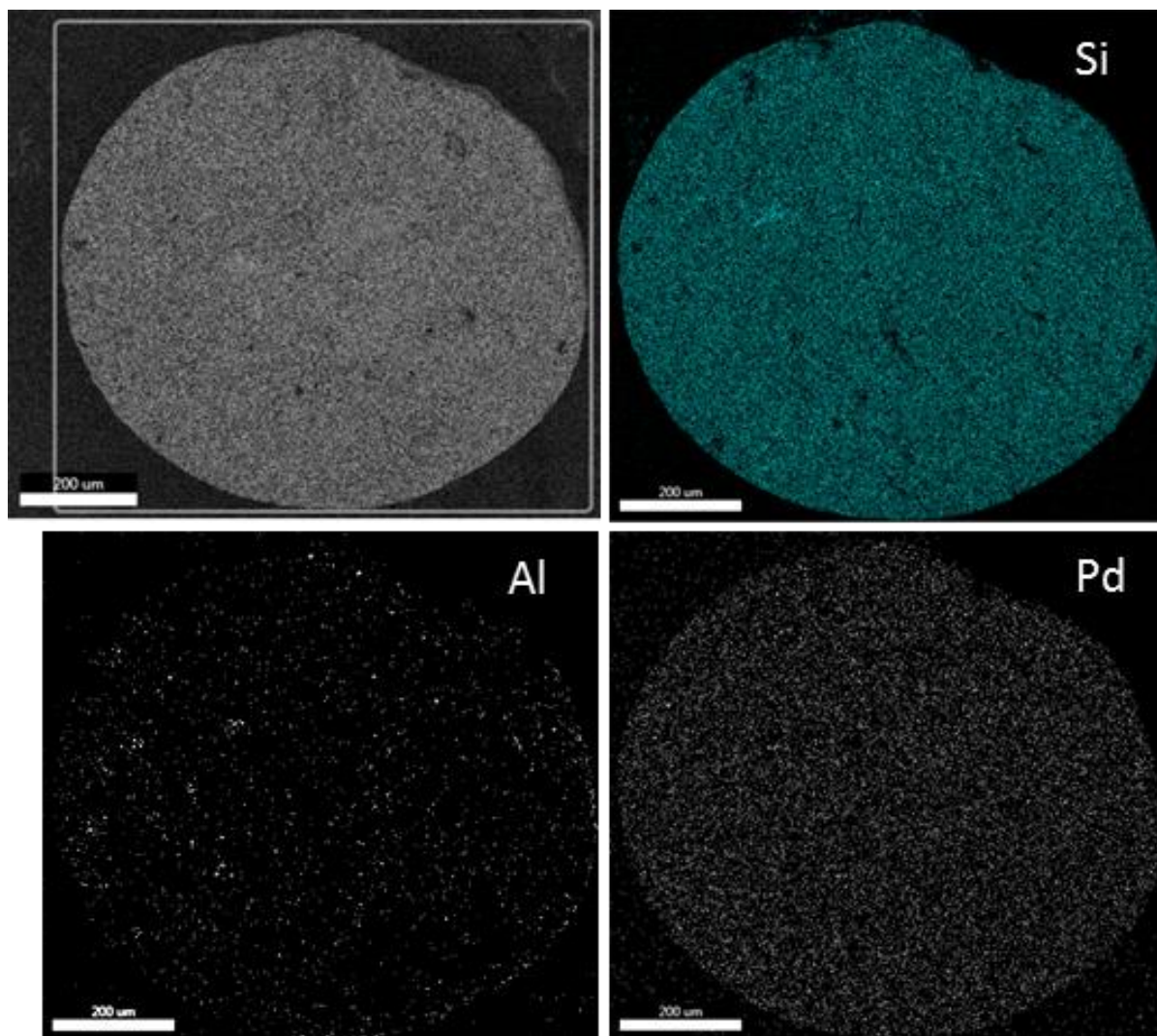


Figure IV.28 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une bille MCM-BENT@DOS après extraction de Pd(II) et cartographie des éléments silicium, aluminium et palladium.

Après élution, les signaux du palladium et du chlore ont totalement disparu ce qui est cohérent avec les résultats de ce chapitre (paragraphe IV.4.1.2) qui confirment que les phases d'élution avec le mélange HCl 0,12M/Thiourée 0,1M sont extrêmement efficaces (90 % de palladium extrait). Le signal du calcium a également disparu, les dépôts de calcium laissés par la solution de CaCl_2 ont certainement été lixiviés au fur et à mesure des opérations d'extraction/élution (Tableau VI.16 en annexe).

Des clichés ont également été réalisés sur le matériau MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction / élution en milieu chlorhydrique (Figure IV.29). Les billes sont similaires à ce qui a déjà été observé : elles sont composées de poudre de silice avec des espaces intergranulaires et des plaques dans la masse des particules.

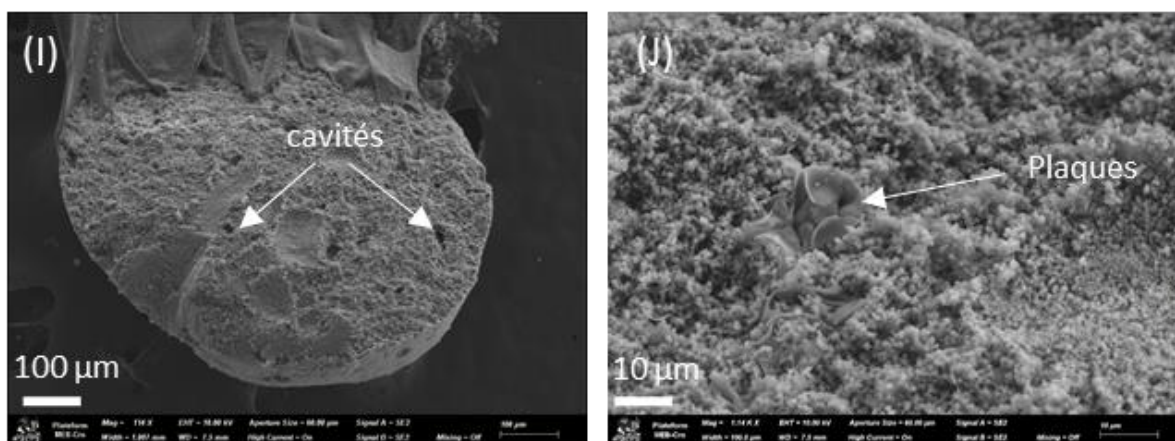


Figure IV.29 : Clichés de microscopie électronique à balayage de MCM-BENT@DOS après 10 cycle d'extraction / élution en milieu chlorhydrique.

En conclusion, les clichés MEB montrent que le matériau développé est composé d'agrégats de poudre de silice mésoporeuse. L'analyse EDX permet d'accéder à la composition chimique du matériau au cours de chaque étape et de suivre l'apparition et la disparition des différents éléments. Aucune dégradation de la structure du matériau n'est perceptible à l'œil nu comme au MEB.

IV.6.2 ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Le Tableau IV.12 rassemble les résultats des essais mécaniques réalisés sur MCM-BENT, MCM-BENT@DOS et MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction / élution.

Tableau IV.12 : Forces avant rupture des billes de composition MCM-BENT, MCM-BENT@DOS et MCM-BENT@DOS après 10 cycles d'extraction / élution.

Étape	Force avant rupture (N)
MCM-BENT (matériau M avant imprégnation)	3,7 ± 0,6
MCM-BENT@DOS (matériau M après imprégnation)	4,0 ± 0,3
MCM-BENT@DOS (après 10 cycles d'extraction / élution)	1,9 ± 0,4

La force avant rupture des billes après synthèse (MCM-BENT) est de 3,7 Newton. L'étape d'imprégnation ne dégrade pas la résistance mécanique des matériaux car la valeur de force avant rupture reste du même ordre de grandeur (4,0 N). En revanche, après utilisation des billes sur 10 cycles d'extraction / élution en batch, leur résistance mécanique est réduite de moitié (52,5 %). Ce constat corrobore les résultats précédents qui suggèrent que la diminution de capacité des billes soit en partie due à une perte de matière.

IV.6.3 STRUCTURE POREUSE DES BILLES DE SILICE CALCINÉES

Les isothermes d'adsorption, qui permettent le calcul des surfaces spécifiques BET et de la distribution de la taille des pores BJH, ainsi que l'analyse de la diffraction des rayons X (Figure IV.30) permettent de mieux comprendre la structure des pores de ces nouveaux matériaux. Quatre matériaux sont comparés : une poudre de silice MCM-41, une bille MCM-BENT (composition M), une bille de même composition pour laquelle le tensioactif de synthèse a été conservé dans la porosité avant la calcination de l'alginate (nommée Bille TA) et une bille sans ajout de bentonite (nommée Bille sans liant).

Le profil de l'isotherme d'adsorption d'une bille qui a conservé le tensioactif (bleu sur la Figure IV.30 A) est très similaire à celle d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 : ce sont des isothermes d'adsorption-désorption sans hystérésis de type IV(b) caractéristiques de mésopores organisés dont la taille est proche de 30 Å.²³² Au contraire, l'isotherme de la bille MCM-BENT (orange), dont le tensio-actif a été éliminé par calcination avant la formation des billes, est vraiment différent : il se situe entre une isotherme de type II et une isotherme de type IV et une hystérésis apparaît entre les courbe de désorption et d'adsorption. L'isotherme de la bille sans liant (vert) est caractéristique d'un isotherme de type II rencontré la plupart du temps pour des adsorbants macroporeux.

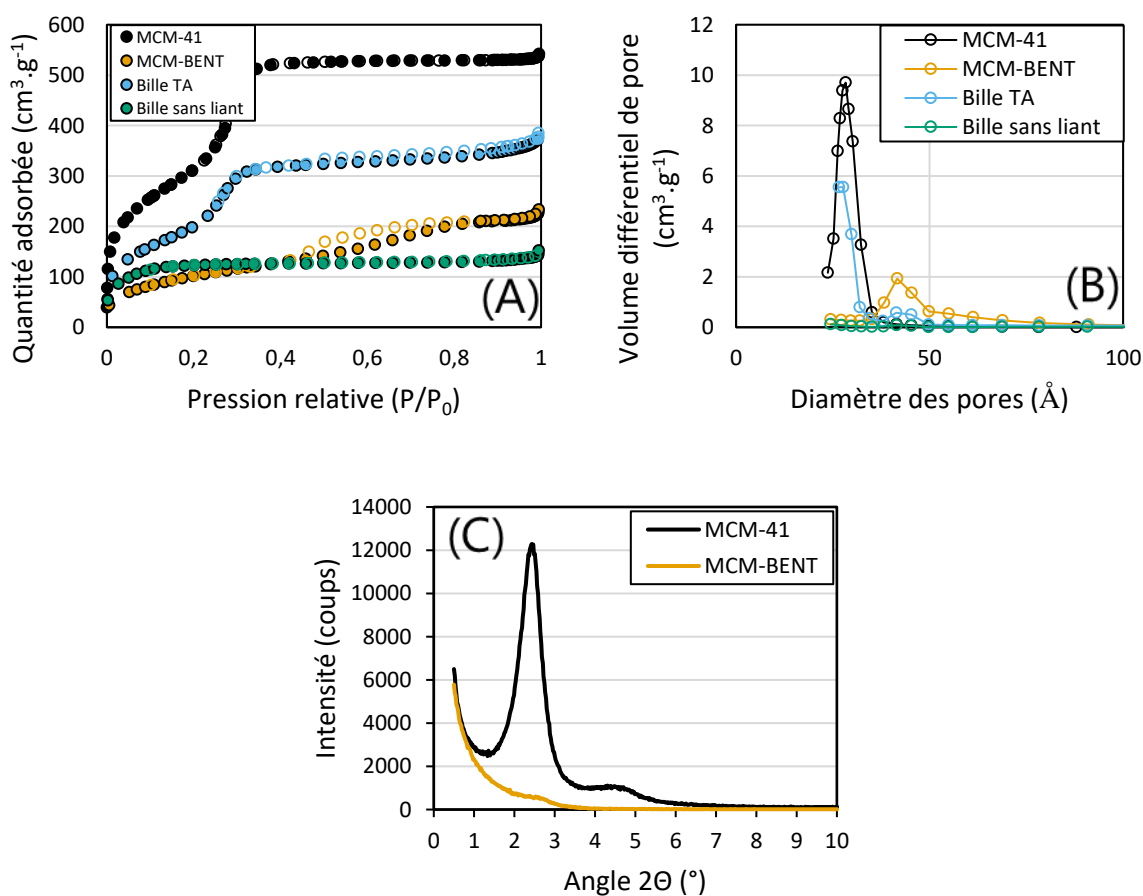


Figure IV.30 : (A) Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 (noir), d'une bille de silice calcinée de composition M (orange) et d'une bille calcinée de composition M pour laquelle le tensioactif est resté dans la porosité lors de la calcination(bleu) et une bille

sans bentonite (vert). (B) Distribution de la taille des pores par la méthode BJH des mêmes matériaux que pour (A). (C) Diffractogrammes de rayons X d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 (noir) et d'une bille calcinée de composition M (orange).

L'augmentation de la quantité d'azote adsorbée par le matériau MCM-BENT se fait aussi à plus haute pression, ce qui signifie que la taille des pores de ce matériau est plus élevée que celle de la silice MCM-41 de départ. Le modèle BJH permet de calculer une taille de pores de 46,6 Å pour MCM-BENT contre 31,2 Å lorsque le tensio-actif est conservé dans la silice (Tableau IV.13). La distribution de la taille des pores (Figure IV.30 B) montre que les mésopores d'origine ont totalement disparu de la bille MCM-BENT, mais que de nouveaux pores de dimensions mésoscopiques (46,6 Å) ont fait leur apparition. Pour la bille qui a conservé le tensioactif dans sa porosité, on constate que les deux types de pores sont présents. Par conséquent, le volume poreux du matériau MCM-BENT ne provient pas des propriétés poreuses de la silice de type MCM-41 mais d'un autre type de porosité qui est généré pendant l'élaboration des billes de silice.

Le changement de nature de la porosité se manifeste aussi par une diminution de la surface spécifique et du volume poreux. La bille avec tensioactif (Bille TA) possède une surface spécifique de 665 m².g⁻¹ contre 382 m².g⁻¹ pour MCM-BENT (Tableau IV.13) tandis que le volume poreux diminue de 0,62 cm³.g⁻¹ à 0,35 cm³.g⁻¹. Cependant, la résistance mécanique des billes TA est beaucoup trop faible puisqu'il est difficile de les manipuler sans générer de fissuration ou de cassure.

Pour la bille dont la composition n'intègre pas de bentonite (Bille sans liant), calcinée à 800 °C, les propriétés poreuses disparaissent presque complètement (volume poreux = 0,05 cm³.g⁻¹). Le nouveau type de pore n'existe pas et les mésopores d'origine disparaissent totalement. L'apparition d'une nouvelle porosité dans le MCM-BENT serait donc liée à l'ajout de bentonite.

Lorsque les mésopores ont une largeur inférieure à une valeur critique, on n'observe pas d'hystérésis. Cette valeur critique dépend de la nature de l'adsorbable, de la forme des pores et de la température. Pour une isotherme d'adsorption-désorption d'azote, à 77 K, et pour des pores cylindriques, cette valeur est de 40 Å.^{230,231} On peut donc supposer que les nouveaux pores de la bille MCM-BENT sont cylindriques.

Tableau IV.13 : Propriétés de la porosité d'une silice de type MCM-41, d'une bille MCM-BENT, d'une bille de même composition pour laquelle le tensioactif est resté dans la porosité lors de la calcination (Bille TA) et d'une bille sans liant.

Type de solide	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Taille des pores (Å)
MCM-41	1032	0,93	27,9
MCM-BENT	382	0,35	46,6
Bille TA	665	0,62	31,2
Bille sans liant	400	0,05	28,3

L'analyse de diffraction des rayons X (Figure IV.30 C) confirme ses résultats: la raie de réflexion (100) de la silice de type MCM-41 (groupe d'espace $P6m$)¹⁷⁰ disparaît pour la bille MCM-BENT. Ainsi, la porosité des billes n'est probablement pas organisée.

Il existe peu de données sur le comportement de la bentonite comme additif dans les mises en forme à base de silice mésoporeuses. Les travaux de Chandrasekar *et al.*¹⁹² qui ont inspiré ce travail ont été réalisés à partir de silice mésoporeuse de type SBA-15 pour créer des granulés de silice avec des proportions de bentonite comprises entre 2 et 10 % et avec une température de calcination de 550 °C. Ces auteurs mentionnent également une diminution des propriétés poreuses lorsque la part de la bentonite augmente. Cependant, les mesures de porosimétrie et de diffraction des rayons X révèlent que la porosité initiale de la silice est préservée contrairement aux billes de silice calcinées. L'article révèle également une augmentation de la taille des pores avec l'augmentation de la part de bentonite mais sans communiquer la distribution de la taille des pores. Les granulés de silice développées par Wadi *et al.*¹⁹⁵ avec une silice SBA-15 avec des proportions de bentonite comprises entre 20 et 30 % et avec une température de calcination de 550 °C ont des propriétés poreuses similaires : l'augmentation du taux de bentonite provoque également la diminution du volume poreux et de la surface spécifique mais cela n'impacte pas la forme des isothermes d'adsorption ni la distribution de la taille des pores. Bien que la silice utilisée pour élaborer ces matériaux (SBA-15) ne soit pas du même type que la silice employée dans ce travail de thèse (MCM-41), des tendances sont toutefois comparables.

IV.6.4 COMPARAISON ENTRE LA SILICE EN POUDRE IMPRÉGNÉE ET LES BILLES DE SILICE IMPRÉGNÉES

Afin de mesurer l'impact de la mise en forme, les cinétiques et les capacités d'extraction du palladium(II) du matériau MCM-BENT@DOS vont être comparées à celles de la poudre de MCM-41 imprégnée par le même ligand.

IV.6.4.1 ASPECTS CINÉTIQUES

La Figure IV.31 présente les cinétiques d'extraction du palladium(II) des deux matériaux imprégnés par le sulfure de dioctyle. La concentration en DOS est de 1,71 mmol/g dans la poudre et de 0,90 mmol/g dans la bille. La concentration en acide chlorhydrique est $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour chacun des matériaux, la capacité d'extraction au temps donné divisé par la capacité d'extraction maximale est tracée en fonction du temps. Les résultats montrent que la cinétique d'extraction de la bille est plus lente que celle de la silice en poudre. En effet, au bout de 10 minutes, $q/q_{\max} = 0,12$ pour la bille, tandis que pour la poudre la valeur est plus élevée avec $q/q_{\max} = 0,59$. La bille imprégnée a besoin de 24 heures pour atteindre la saturation tandis que la saturation est atteinte au bout de 2 heures pour la poudre.

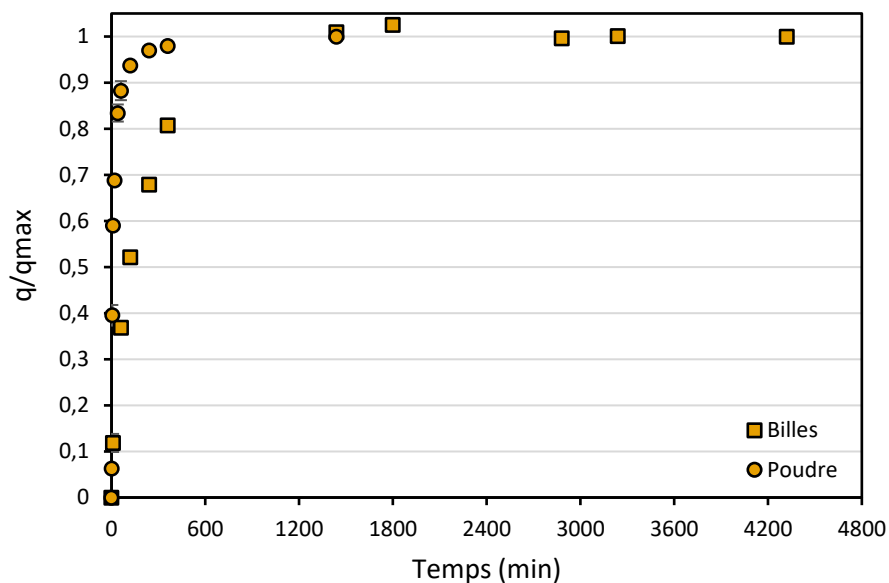


Figure IV.31 : Cinétiques d'extraction du palladium(II) de la silice de type MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle et des billes MCM-BENT@DOS imprégnée par le sulfure de dioctyle. (C_0 : 0,93 mmol_{Pd}.L⁻¹; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹; agitation : 400 rpm; température: 25 ± 1 °C).

Ainsi, la cinétique d'extraction du palladium(II) de la bille de silice imprégnée par le sulfure de dioctyle est beaucoup plus lente que celle pour la poudre de silice imprégnée. A titre de comparaison, le matériau mis en forme a une cinétique d'extraction du même ordre grandeur que celle des résines polymériques qui nécessite 24 heures avant d'atteindre la saturation.⁴⁷

IV.6.4.2 ASPECTS MÉCANISTIQUES ET CAPACITÉS

La Figure IV.32 permet de comparer les isothermes d'extraction du palladium(II) et la modélisation de Langmuir associée pour la silice mésoporeuse imprégnée par le sulfure de dioctyle et les billes MCM-BENT@DOS. La poudre imprégnée possède la capacité la plus importante ($q_m = 836 \text{ mmol.kg}^{-1}$) ; la bille imprégnée présente une capacité plus faible ($q_m = 508 \text{ mmol.kg}^{-1}$) soit une diminution 40 % par rapport à la poudre. Ainsi le renfort mécanique et la mise en forme permettent d'obtenir un matériau fonctionnel mais avec des capacités d'extraction plus faibles que la poudre de silice MCM-41.

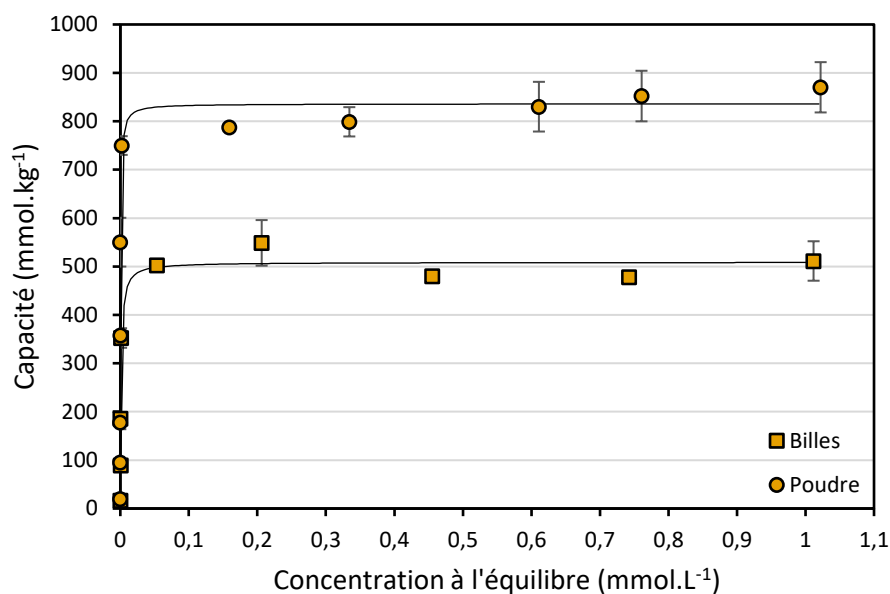


Figure IV.32 : Isothermes d'adsorption du palladium (II) de la silice de type MCM-41 imprégnée par le sulfure de dioctyle et des billes MCM-BENT@DOS. (Plage de concentration C_0 : de 0,018 $\text{mmol}_{\text{Pd}}.\text{L}^{-1}$ à 1,88 $\text{mmol}_{\text{Pd}}.\text{L}^{-1}$; [adsorbant] = 1 $\text{g}.\text{L}^{-1}$; [HCl] = 0,12 $\text{mol}.\text{L}^{-1}$; vitesse d'agitation : 400 rpm ; température : 25 ± 1 °C ; t = 24 heures).

La Figure IV.33 représente l'évolution du rapport molaire de la quantité de ligand imprégnée sur la quantité de palladium(II) extraite en fonction de la concentration initiale en Pd(II) ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$). Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus sur la silice MCM-41 imprégnée. En effet, pour les deux matériaux, le rapport $[L]/[M]$ tend vers 2, ce qui suggère que deux molécules de ligand participent à l'extraction d'un complexe de palladium(II) (PdCl_4^{2-}). Malgré l'étape de mise en forme, tout le ligand présent dans la porosité des billes est utilisé comme pour la poudre de silice. Les billes MCM-BENT@DOS atteignent le rapport $[L]/[M] = 2$ pour des concentrations initiales plus faibles en [Pd(II)] car leur capacité maximale est moins importante.

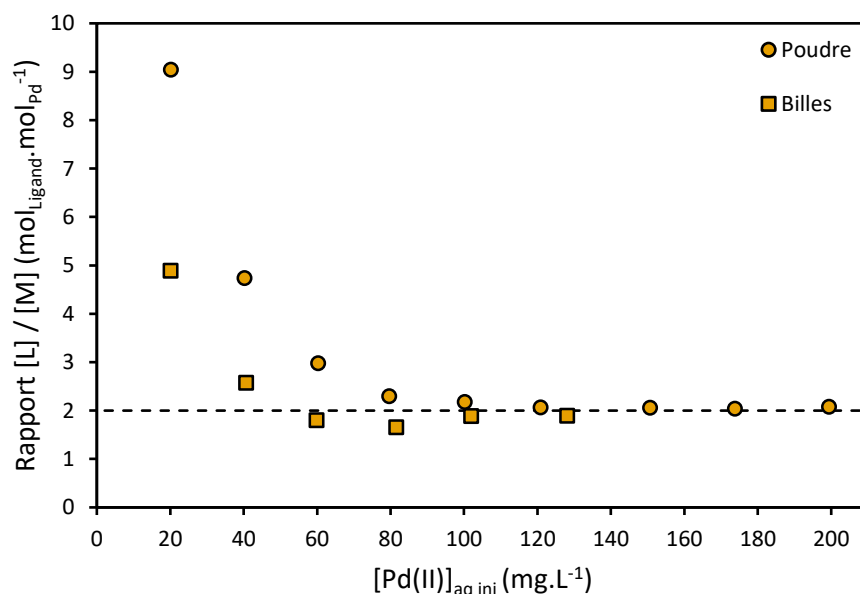
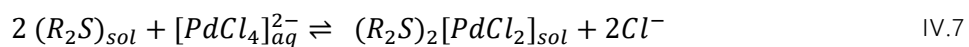


Figure IV.33 : Évolution du rapport $\text{mol}_{\text{Ligand}} / \text{mol}_{\text{Pd}}$ en fonction de la concentration initiale en palladium(II) pour les deux matériaux étudiés.

Le même rapport stœchiométrique a été obtenu dans la littérature lors des études en extraction liquide-liquide.¹⁰⁰ Par conséquent, la même équation de réaction pourrait être proposée pour le système MCM-BENT@DOS (équation IV.7) :



L'indice *sol* signifie que l'espèce en question est immobilisée dans le solide poreux.

Ainsi, les billes imprégnées par le sulfure de dioctyle présentent une capacité d'extraction du palladium(II) plus faible que celle de la poudre imprégnée du fait du volume poreux plus faible qui réduit la quantité de ligand pouvant être imprégné. Le mécanisme d'extraction implique probablement 2 molécules de ligand pour un chloro-complexe (stœchiométrie 2 : 1) comme en extraction liquide-liquide et en absence de solvant, le solide jouant le rôle de support. Ainsi, chaque molécule de ligand immobilisée dans le solide peut participer à l'extraction de Pd(II).

IV.7 CONCLUSION SUR LA MISE EN FORME DU MATÉRIAU

Trois stratégies différentes ont été adoptées pour la mise en forme de la poudre de silice mésoporeuse : la réalisation de granulés de silice (inspiré des travaux de Chandrasekar *et al.*¹⁹²), la conception de billes composites alginate / silice (inspiré des travaux de Mohammedi *et al.*²⁰³) et l'élaboration de billes composites silice/bentonite calcinées, mise en forme novatrice, développée au laboratoire . Il a été difficile de reproduire des granulés de silice avec une porosité significative à partir de la silice MCM-41. Cette piste a donc été abandonnée. Les billes composite alginate / silice mésoporeuse ont pu être synthétisées puis imprégnées par la trioctylamine afin d'extraire le palladium(II) en mode batch. Cependant, un essai en mode dynamique a montré la dégradation très rapide de ce matériau en milieu acide qui compromet son utilisation sur plusieurs cycles d'extraction / élution du Pd(II). Une troisième mise en forme combinant les deux précédentes a donc été développée : les billes de silice calcinée. L'approche générale de cette mise en forme consiste à préparer des billes composites silice / alginate puis à ajouter une étape de calcination afin d'éliminer l'alginate pour élaborer un matériau uniquement composé de silice avec une amélioration de sa tenue aux milieux acides. De manière générale, les propriétés poreuses sont maintenues lors de l'élaboration de ces billes.

Cependant, ce matériau présente une résistance mécanique très faible (force avant rupture : 1,56 N) et l'étape d'imprégnation conduit systématiquement à la fragmentation et à la désolidarisation des billes jusqu'à revenir à l'état de poudre. Afin de rendre les billes plus résistantes, des liants ont été ajoutés au mélange (TEOS ou bentonite) et la température de calcination a été augmentée (de 550 à 800 °C). Ainsi, la résistance mécanique a été fortement améliorée, la force avant rupture atteignant 12,04 N pour une bille calcinée à 800 °C et contenant 30 % de bentonite dans sa composition. Ce matériau a pu être imprégné par la trioctylamine et deux cycles d'extraction / élution du Pd(II) ont pu être effectués. Qualitativement, la réalisation de cet essai atteste du potentiel de réutilisation du matériau développé. En revanche, les différentes opérations de renforcement (ajout de liant, hausse de la température de calcination) conduisent nécessairement à une diminution des propriétés poreuses : le volume poreux diminue de $0,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à $0,36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cela impacte directement la capacité d'extraction du matériau comme décrit au chapitre III car plus un matériau a un volume poreux important, plus la quantité de ligand imprégnée est grande et donc plus la capacité d'extraction est importante. Une composition optimale a donc été recherchée, conférant suffisamment de renfort mécanique pour fonctionner sur plusieurs cycles d'extraction / élution tout en maximisant la capacité d'extraction.

De manière générale, les tentatives pour augmenter le volume poreux en conservant le tensioactif de synthèse de la silice lors de la mise en forme des billes ont toutes conduit à une résistance mécanique des billes trop faible. La diminution du taux de bentonite (en dessous de 30 %) ou de la température de calcination (en dessous de 800 °C) conduit à des matériaux utilisables mais qui se dégradent rapidement lors des cycles d'extraction / élution en mode batch. Deux améliorations ont pu toutefois être apportées. D'une part la diminution de la durée et de la température de séchage sans modification des propriétés de la bille. D'autre part, la diminution du diamètre des billes (passant de 2 mm à 1 mm en moyenne) en conservant un matériau avec une bonne tenue en milieux acides. Cette dernière modification a certes permis d'améliorer la cinétique d'extraction de Pd(II). Le matériau qui répond au mieux à toutes les

contraintes est celui préparé avec un rapport de silice / alginate de 80 % / 20 % pour former les billes, comportant le liant bentonite à hauteur de 30 % massique. Le séchage est réalisé à 40 °C pendant 2h, la calcination à 800 °C pendant 8h. Le diamètre des billes obtenu est de 1,16 ± 0,04 millimètres.

Ces billes de composition optimale ont par la suite été imprégnées par les deux ligands sélectionnés dans le chapitre III : la trioctylamine et le sulfure de dioctyle. Les propriétés d'extraction du palladium(II) sur 10 cycles d'extraction / élution des deux matériaux obtenus ont été comparés. La solution d'élution permettant la récupération de Pd(II) à plus de 90 % tout en préservant l'intégrité des billes (perte de silicium minimale) est un mélange d'acide chlorhydrique et de thiourée ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, $[thiourée] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Globalement, la capacité d'extraction du palladium(II) des deux matériaux diminue au cours des 10 cycles d'extraction / élution en raison de deux phénomènes concomitants : l'attrition progressive des billes et le lessivage du ligand. En milieu acide chlorhydrique ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$), les deux matériaux sont efficaces mais en milieu acide nitrique, seule la bille imprégnée par le sulfure de dioctyle résiste à ces conditions. Par conséquent, c'est ce matériau qui a été sélectionné pour la suite de l'étude.

Afin de comparer le comportement du matériau élaboré à la résine Lewatit® MonoPlus TP 214 utilisée par WEEECycling pour extraire le palladium(II), les capacités d'extraction de la résine ont également été évaluées lors de 10 cycles d'extraction / élution en mode batch, en milieux acide chlorhydrique et nitrique. Dans l'acide chlorhydrique, la capacité d'extraction du palladium(II) de la résine est élevée (extraction supérieure à 77 %), ne se dégrade pas (contrairement aux billes de silice) et il est possible d'éluer le palladium extrait (74 % d'élution). Par contre, en milieu acide nitrique, les étapes d'élution n'ont pas été performantes (15 à 20% de Pd(II) récupérés). Ces constats compromettent la réutilisation de la résine commerciale. Les billes de silice imprégnées par le sulfure de dioctyle, au contraire, sont régénérables, même en milieu concentré en acide nitrique.

Différentes caractéristiques de ce matériau comme la composition chimique, les propriétés mécaniques et les propriétés poreuses ont été étudiées. Les analyses au microscope électronique à balayage révèlent que les billes de silice sont constituées d'agrégats de poudre de silice mésoporeuse. Cependant, la porosité originelle organisée de la poudre mésoporeuse disparaît au profit d'un autre type de porosité qui semble sans organisation préférentielle et qui est généré pendant l'élaboration des billes et lié à l'ajout de bentonite. Malgré cela, les analyses EDX révèlent qu'après extraction, le palladium est présent dans toute la masse de la bille ce qui conforte l'hypothèse d'une imprégnation efficace et ce qui montre que le métal a accès à toute la porosité des billes. Cette observation est complétée par le mécanisme d'extraction qui implique 2 molécules de ligand pour un chloro-complexe (stœchiométrie 2 : 1). L'étude de l'extraction de Pd(II) par les billes de silice imprégnées par le sulfure de dioctyle révèle que la cinétique est beaucoup plus lente que celle observée avec la poudre de silice imprégnée mais du même ordre de grandeur que les résines polymériques (ces dernières nécessitent 24 heures avant d'atteindre la saturation).⁴⁷

V. ÉTUDE EN MODE CONTINU ET APPLICATION A DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Ce chapitre traite tout d'abord de l'utilisation du matériau développé et optimisé, le MCM-BENT@DOS, en mode continu.

Ensuite, ses capacités à extraire le palladium(II) d'effluents industriels liquides très acides et contenant de nombreux éléments ont été évaluées.

Les quatre effluents fournis par le partenaire industriel de la thèse WEEECycling, ont été analysés par ICP-AES afin de déterminer leur composition élémentaire et par chromatographie ionique (HPIC) pour quantifier leurs teneurs en chlorures, nitrates et sulfates. Ensuite, des essais en mode batch avec le matériau optimisé MCM-BENT@DOS ont été menés sur les effluents retenus. Enfin, les performances d'extraction du palladium(II) de ces billes de silice imprégnées ont été étudiées sur ces effluents industriels en mode continu.

V.1 ÉTUDE EN MODE CONTINU

Les propriétés d'extraction du matériau MCM-BENT@DOS ont été étudiées en mode dynamique sur des solutions synthétiques. Différents paramètres ont ainsi été étudiés afin d'optimiser le système : les débits d'extraction et l'effet de différentes concentrations initiales en palladium sur les courbes de percée. Le potentiel de réutilisation du matériau a été évalué par l'étude de cycles d'extraction / élution avec la solution d'élution optimale sélectionnée au chapitre IV (paragraphe IV.4.1.2) : le mélange acide chlorhydrique / thiourée ($[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, $[thiourée] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). La percée est définie par la limite de quantification de la mesure du palladium(II) en sortie de colonne avec une analyse par MP-AES (environ $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$).

V.1.1 DÉTERMINATION DU DÉBIT D'EXTRACTION

L'influence du débit de la solution d'alimentation sur l'extraction du palladium(II) a été étudiée pour trois valeurs : 1 mL.min^{-1} , $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$ et $0,25 \text{ mL.min}^{-1}$ (Figure V.1). Un suivi du lessivage du silicium par les billes est également réalisé. La concentration en Pd(II) alimenté dans la colonne est de 10 ppm ($0,094 \text{ mmol.L}^{-1}$) pour les trois débits. Les données issues des fronts de percée et des phases d'élutions sont rassemblées dans le Tableau V.1.

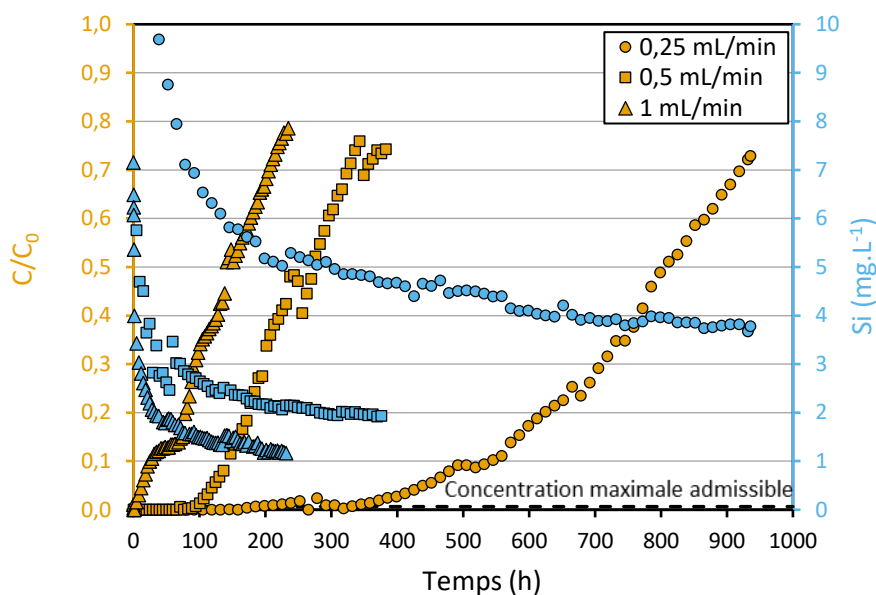


Figure V.1 : Effet du débit sur le rapport C/C_0 (représentant la proportion de Pd(II) extraite par les billes de silice imprégnées) en fonction du temps (orange). Suivi de la concentration en silicium dans le temps (bleu). (C_0 : $0,094 \text{ mmol}_{\text{Pd}} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; masse des billes = 2 g ; diamètre des billes = $1,05 \pm 0,06 \text{ mm}$; hauteur de lit = 2,2 cm température : $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$).

En général le temps de percée est réduit lorsque le débit augmente. La pente varie également en fonction du débit, ainsi plus le débit est élevé, plus la saturation est rapide. Avec l'augmentation du débit, le temps de contact entre Pd(II) et le ligand imprégné dans les billes est moindre, ce qui augmente la zone de transfert de matière (ZTM) de 1,7 cm à $0,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ à 2,1 cm à $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Ce phénomène était attendu car de manière générale il existe une relation inverse entre le temps de percée et le débit d'alimentation.²⁸⁰ Pour le débit de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, la courbe perce très rapidement en moins de 4,8 heures et la capacité à la percée est très faible ($1,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Ainsi, ce débit est beaucoup trop rapide et l'extraction n'est pas efficace avec une percée qui intervient après seulement 0,3 L d'effluent traité. En réduisant le débit d'entrée de la colonne à $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, le temps de percée est logiquement allongé (106,3 heures) et la capacité à la percée est nettement améliorée ($16,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ainsi que le volume traité efficacement (3,2 litres). Un débit réduit à $0,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ offre une capacité à la percée de $11,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et le volume total d'effluent traité est moindre (2,6 litres). Au regard de ces résultats, le débit à $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ semble le plus adapté pour l'extraction du palladium(II) avec les billes de silice imprégnées.

Un suivi du silicium en solution a également été réalisé pour chacune des courbes de percée. On observe comme pour les essais en mode batch (chapitre IV, paragraphe IV.3.5) une perte en silicium des billes. La tendance générale est la même pour tous les essais en mode continu : les premiers volumes d'éluât en sortie de colonne sont très concentrés en silicium (de l'ordre de 100 ppm) mais très vite cette concentration diminue en dessous de 5 ppm. Pour le débit de $0,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ la concentration en silicium se stabilise vers 4 ppm. Elle n'est plus que de 2 ppm pour le débit à $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et de 1 ppm pour le débit à $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Au total, une part significative du silicium des billes est lessivée lors de cette extraction : 1,9 % pour le débit à $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 2,8 % pour le débit à $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 5,0 % pour le débit à $0,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tableau V.1 : Caractéristiques des fronts de percée et des phases d'élution en fonction du débit.

		Débit		
		0,25 mL.min ⁻¹	0,5 mL.min ⁻¹	1 mL.min ⁻¹
Extraction	Temps de percée (h)	172,1	106,3	4,8
	Volume traité (à la percée) (L)	2,6	3,2	0,3
	Capacité d'extraction (à la percée) (mg.g ⁻¹)	11,8	16,0	1,4
	Hauteur du lit (cm)	2,2	2,2	2,2
	ZTM (cm)	1,7	1,3	2,1
Élution	Temps d'élution 99 % (min)	89,3	73,5	83,3
	Volume d'élution 99 % (mL)	178,5	147	166,5
	Pd(II) élué (%)	100	100	100
	Facteur de concentration	79	78	85

Les extractions menées pour les trois débits ont été suivies par une étape d'élution (Figure V.2). Dans tous les cas, 100 % du palladium(II) extrait a été récupéré après l'élution (Tableau V.1). Ces phases d'élution ont également été très rapides par rapport aux phases d'extraction : pour le débit à 0,25 mL.min⁻¹ l'extraction dure 172 heures alors que l'élution ne dure que 89 minutes. L'allure générale des courbes est similaire pour les trois débits : au début de l'élution, la concentration en Pd(II) atteint une valeur très élevée, autour de 2500-3000 ppm alors que la concentration d'alimentation n'était que de 10 ppm, puis elle diminue progressivement vers des valeurs qui tendent vers 0 ppm.

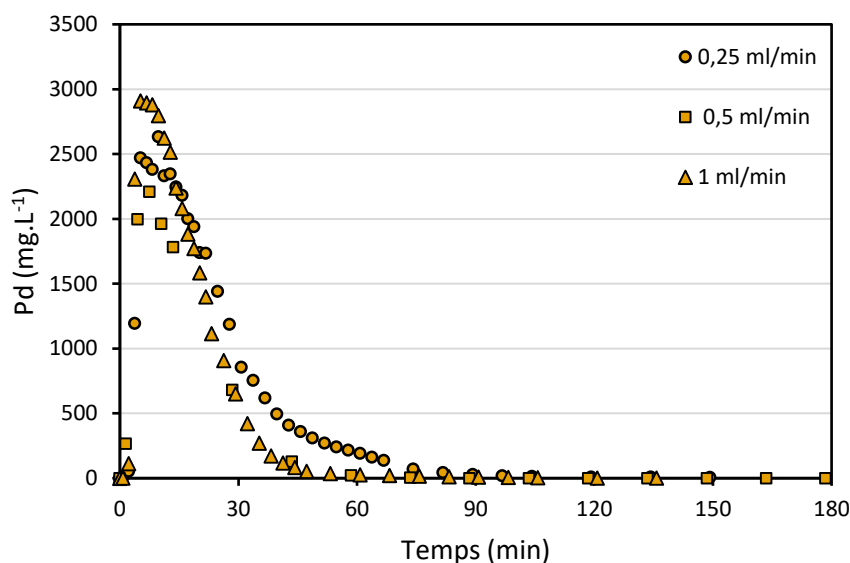


Figure V.2 : Suivi de la concentration de Pd(II) éluée des billes imprégnées aux débits d'extraction de 1 mL.min⁻¹ (triangles), 0,5 mL.min⁻¹ (carrés), et 0,25 mL.min⁻¹ (ronds). (Solution d'élution : [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ / [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹ ; débit = 2 mL.min⁻¹ ; masse des billes = 2 g ; diamètre des billes = 1,05 ± 0,06 mm ; hauteur de lit = 2,2 cm température : 25 °C ± 1).

En conclusion de cette étude, le débit d'alimentation de 0,5 mL.min⁻¹ est celui qui est le plus performant pour les billes de silice imprégnées. Ce débit permet d'atteindre la meilleure capacité d'extraction (16,0 mg.g⁻¹) pour une durée acceptable (106,3 heures). Par conséquent, ce débit est sélectionné pour la suite des études en mode continu. De plus, les étapes d'élution sont très rapides comparativement aux phases d'extraction et un cycle permet de concentrer de façon importante le palladium(II). En effet, pour un débit de 0,5 mL.min⁻¹, la phase d'extraction dure 106 heures jusqu'à la percée (soit 4,4 jours) et 16 jours jusqu'à la saturation ; la phase d'élution ne dure que 73 minutes. De plus, le palladium(II) a été concentré 78 fois : le palladium extrait des 11,5 L d'effluent (à saturation) a été récupéré dans seulement 147 mL d'éluant.

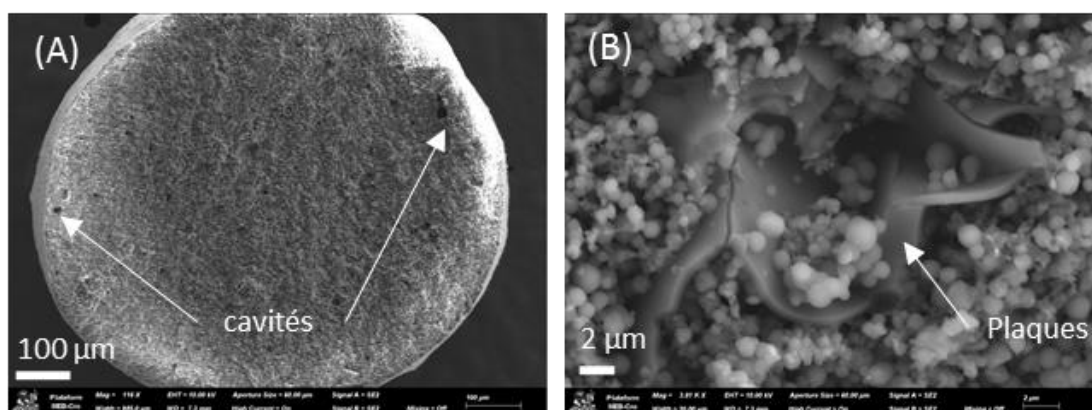


Figure V.3 : Clichés de microscopie électronique à balayage de MCM-BENT@DOS après un essai en colonne (débit 0,5 mL.min⁻¹).

Des clichés de microscopie électronique à balayage et des analyses EDX ont également été réalisés sur des billes après le cycle d'extraction / élution en mode continu (Figure V.3). Visuellement, la structure et la morphologie des particules sont identiques aux observations de la Figure IV.25 (chapitre IV, paragraphe IV.6.1) et aucune dégradation n'est visible. En revanche, comme le montre le Tableau V.2, les essais de résistance mécanique révèlent une fragilisation des billes après 1 cycle en mode continu. La valeur de la force avant rupture de la MCM-BENT@DOS après le test en continu est de 1,2 Newton ce qui correspond à une diminution de 67,6 % par rapport à celle des billes après synthèse et imprégnation du ligand. Cette valeur est similaire à celle des billes ayant été utilisées après 10 cycles d'extraction / élution en mode batch (1,9 Newton). L'impact du flux de la solution qui alimente la colonne et le poids du lit (généralement 2 g) semblent aussi impactant que les chocs répétés (agitation à 400 rpm) qui ont lieu en batch. À terme, il est possible que cette fragilisation mécanique limite l'utilisation de ce matériau sur un grand nombre de cycles en mode continu.

Tableau V.2 : Tableau comparatif de la force avant rupture de la bille MCM-BENT@DOS après différentes étapes (après imprégnation, après 10 cycles d'extraction / élution en mode batch et après 1 cycle d'extraction / élution en mode dynamique).

Étape	Force avant rupture (N)
MCM-BENT@DOS	4,0 ± 0,3
MCM-BENT@DOS (après 10 cycles d'extraction / élution) en batch	1,9 ± 0,4
MCM-BENT@DOS (après 1 cycle d'extraction / élution) en continu	1,2 ± 0,2

V.1.2 EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE EN PALLADIUM(II)

La Figure V.4 met en évidence l'effet de la concentration initiale de la solution d'alimentation en Pd(II) sur son extraction en colonne par les billes MCM-BENT@DOS. Un suivi de la perte du silicium est également réalisé. Consécutivement aux étapes d'extraction, des étapes d'élution ont été effectuées et les données sont rassemblées dans le Tableau V.3.

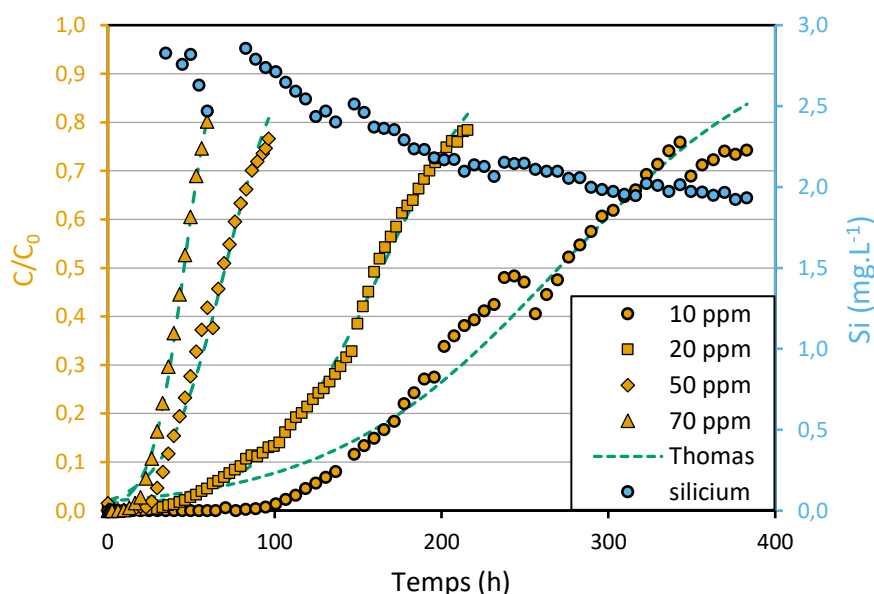


Figure V.4 : Effet de la concentration initiale de palladium(II) sur les courbes de percée. $C_0 = 10$ ppm (ronds oranges), $C_0 = 20$ ppm (carrés oranges), $C_0 = 50$ ppm (losanges orange), $C_0 = 70$ ppm (triangles oranges). Suivi de la concentration en silicium (ronds bleus). ($[HCl] = 0,12$ mol. L^{-1} ; masse des billes = 2 g ; diamètre des billes = $1,05 \pm 0,06$ mm ; hauteur de lit = 2,2 cm température : 25 °C ± 1 ; débit = $0,5$ mL. min^{-1}). Le suivi du silicium est représenté pour l'essai à 10 ppm.

Comme attendu, la percée est atteinte plus rapidement pour des concentrations initiales plus élevées. Par exemple, lorsque $C_0 = 70$ ppm, la percée est atteinte en 6,3 heures alors que pour $C_0 = 10$ ppm, la percée est atteinte en 106,3 heures. D'autres études ont déjà montré que, lorsque la concentration en métal est élevée, la percée intervient plus rapidement que pour des solutions plus diluées.²⁸⁰ Par conséquent le volume traité diminue avec l'augmentation de la concentration initiale (Tableau V.3).

Les valeurs des capacités d'extraction aux points de percée (ou capacité utiles) pour $C_0 = 70$ ppm et $C_0 = 50$ ppm sont très proches (respectivement 21 mg. g^{-1} et 19 mg. g^{-1}) ce qui indique qu'un plateau a été atteint et que la capacité utile maximale est de l'ordre de 20 mg. g^{-1} . Le modèle de Thomas (ligne verte en pointillée dans la Figure V.4) a également été appliqué aux données expérimentales de l'extraction de Pd(II) par les billes imprégnées. Les paramètres obtenus (K_t et q) sont regroupés dans le Tableau V.3. Le modèle s'ajuste bien aux données expérimentales avec des coefficients de corrélation (R^2) supérieurs à 0,97 et des faibles valeurs de χ^2 . Plus la concentration initiale augmente et plus les valeurs de K_t diminuent tandis que les valeurs de q (capacité à saturation) augmentent. La capacité totale calculée avec le modèle de Thomas est de 53 mg. g^{-1} ce qui est similaire à la performance de ce matériau en mode batch (54 mg. g^{-1}). La capacité à $C/C_0 = 0,75$, à la limite opératoire, est très proche à 51 mg. g^{-1} signe

que la saturation est presque atteinte. À titre de comparaison, ces résultats sont plus performants que ceux obtenues par Wolowicz *et al.* Les auteurs ont mesuré une capacité maximale à la saturation de 10 mg.g^{-1} de résine Amberlyst® A-26²⁸¹ (avec des groupements ammoniums).

La perte de silicium pour l'essai à 10 ppm est représentée (Figure V.4). La même tendance que précédemment est observée : au cours du temps, la quantité de silicium lessivé tend à diminuer. À la fin de l'essai à $C_0 = 10 \text{ ppm}$ (Pd(II)), la concentration en silicium est de 1,93 ppm, cette valeur est de 3,59 ppm pour $C_0 = 70 \text{ ppm}$.

Ces quatre essais en mode continu ont également été complétés par une phase d'élution. Cette étape est à nouveau très performante et rapide pour les quatre essais : 100 % du palladium(II) extrait est récupéré (Tableau V.3). L'allure générale des courbes d'élution obtenues est similaire à celles de la Figure V.2.

Tableau V.3 : Récapitulatif des données issues des fronts de percée, les paramètres du modèle de Thomas et les données des phases d'élution pour l'étude de l'effet de la concentration initiale en palladium(II).

	Concentration initiale (C_0 , ppm)	10	20	50	70	
Extraction	Temps de percée (h)	106,3	16,3	9,6	6,3	
	Volume traité (à la percée) (mL)	3200	488	288	188	
	Capacité d'extraction (à la percée, mg.g^{-1})	16	14	19	21	
	Capacité d'extraction (à $C/C_0 = 0,75$, mg.g^{-1})	40	48	51	49	
	Modèle de Thomas	K_t ($\text{L.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,0028	0,0025	0,0019	0,0025
		q_{Thomas} (mg.g^{-1})	37	51	53	49
		R^2	0,975	0,997	0,987	0,998
		χ^2	1,2	0,2	0,5	0,2
Élution	Temps d'élution à 99 % (min)	73,5	59,25	45,75	54,75	
	Volume d'élution à 99 % (mL)	147	268,5	91,5	109,5	
	Pd(II) élué (%)	100	100	100	95,5	
	Facteur de concentration	78	55	32	19	

V.1.3 CYCLES D'EXTRACTION / ÉLUTION

Pour évaluer la recyclabilité du matériau, trois cycles sont réalisés consécutivement avec une alimentation par une solution à 10 ppm en Pd(II) ; les capacités utiles calculées à l'issue des trois cycles ainsi que les courbes d'élution correspondantes sont présentées à la Figure V.5. Les données issues des fronts de percée et des étapes d'élutions sont rassemblées dans le Tableau V.4.

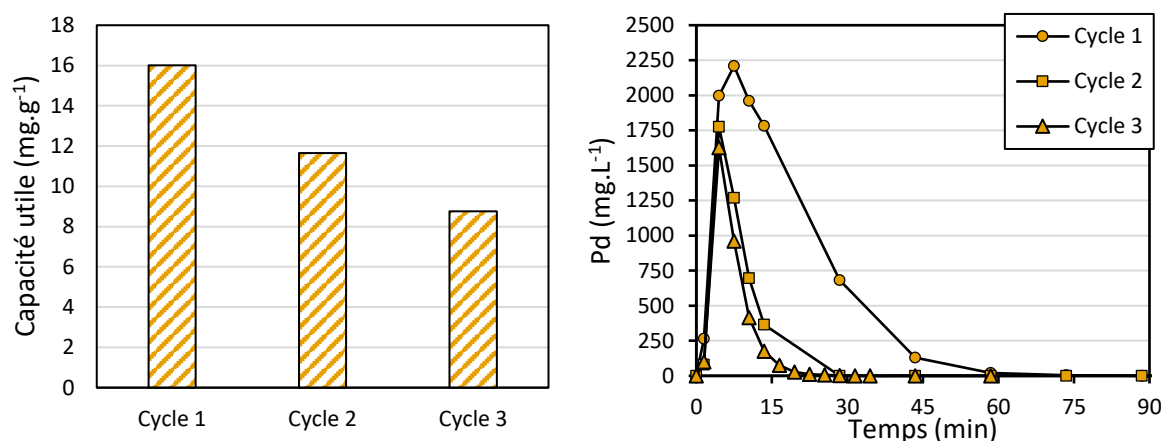


Figure V.5 : Suivi de la capacité utile (à gauche) et de la concentration de Pd(II) éluee (à droite) des billes imprégnées dans la colonne lors de trois cycles consécutifs d'extraction / élution. Alimentation : C_0 : 0,094 mmol_{Pd}.L⁻¹ ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; masse des billes = 2 g ; diamètre des billes = 1,05 ± 0,06 mm ; hauteur de lit = 2,2 cm température : 25 °C ± 1 ; débit = 0,5 mL.min⁻¹. Elution : [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ / [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹ ; débit = 2 mL.min⁻¹ ; masse des billes = 2 g ; diamètre des billes = 1,05 ± 0,06 mm ; hauteur de lit = 2,2 cm température : 25 °C ± 1.

La capacité utile du matériau en mode continu diminue au fur et à mesure que les cycles se succèdent. En effet, lors du premier cycle la capacité est de 16 mg.g⁻¹, lors du deuxième cycle elle diminue de 27 % et lors du dernier cycle elle chute de 25 % (par rapport au deuxième cycle). En conséquence, les temps de percée sont raccourcis et les volumes d'effluent traités sont moins importants. À terme cela risque d'engendrer une contrainte opérationnelle importante avec une mise en régénération de la colonne de plus en plus fréquente. Ce phénomène a déjà été constaté en mode batch (chapitre IV, paragraphe IV.4.2.1) avec pour ce même matériau une chute de capacité de 52,3 % à l'issue de 10 cycles d'extraction / élution. En mode dynamique, une diminution de 45,3 % est constatée à l'issue des trois cycles.

Ce constat est également valable pour l'élution. Les quantités éluees diminuent au fur et à mesure des cycles (Figure V.5) alors même que les étapes d'élution libèrent près de 100 % du palladium à la fin de chaque cycle (Tableau V.4). Au total, 113 mg de palladium auront été extraits par le matériau MCM-BENT@DOS au cours de ces 3 cycles et 112 mg auront été élues.

Tableau V.4 : Récapitulatif des données issues des fronts de percée et des phases d'élution pour l'étude des cycles d'extraction / élution.

	Cycles	1	2	3
Extraction	Temps de percée (h)	106,3	65,9	32,5
	Volume traité (L)	3,2	1,9	0,9 L
	Capacité d'extraction (à la percée, mg.g ⁻¹)	16	12	9
Élution	Temps d'élution à 99 %(min)	73,5	28,5	19,5
	Volume d'élution à 99 %(mL)	147	57	39
	Pd(II) élué (%)	100	100	95,7
	Facteur de concentra- tion	78	45	48

La part du silicium passant en solution lors de chaque cycle est représentée à la Figure V.6. L'essentiel du silicium est perdu lors du premier cycle (2,9 % de la masse totale de silicium) et cette perte du silicium diminue dès le deuxième cycle (0,3 %) et se stabilise lors du dernier cycle (0,2 %). Cette observation est cohérente avec ce qui a été présenté en mode batch au chapitre IV, paragraphe IV.3.5 : au début de l'extraction, les zones les plus « fragiles » des billes sont lessivées expliquant la perte maximale lors du premier cycle. Ce phénomène est similaire à ce qui peut être observé pour les résines commerciales. En effet, les résines polymériques sont parfaitement insolubles, mais lorsqu'elles sont neuves, il est possible qu'une petite quantité de bas-polymères et d'autres substances solubles soit relarguées en solution. Ce phénomène apparaît lors de leur première utilisation et disparaît rapidement.²⁸²

À l'issue des trois cycles, seulement 3,4 % du silicium des billes se sont dissous dans la solution. Cette dégradation structurelle du matériau n'explique donc pas la totalité de la perte de capacité qui est de 45,3 % lors du troisième cycle. Une part significative du ligand a probablement été lessivé.

La Figure V.6 met en évidence l'évolution du volume poreux des billes en fonction du temps passé dans la colonne lors des essais en continu (tout essai confondu). Après chaque essai, le volume poreux a été mesuré. Plus les billes restent longtemps dans la colonne, plus le volume poreux est important, ce qui peut être indicatif du lessivage du ligand au fur et à mesure des cycles d'extraction / élution. Par exemple, l'essai de 3 cycles consécutifs a duré au total 537 heures et le volume poreux est de 0,10 cm³.g⁻¹ soit 27,7 % de porosité « libérée ».

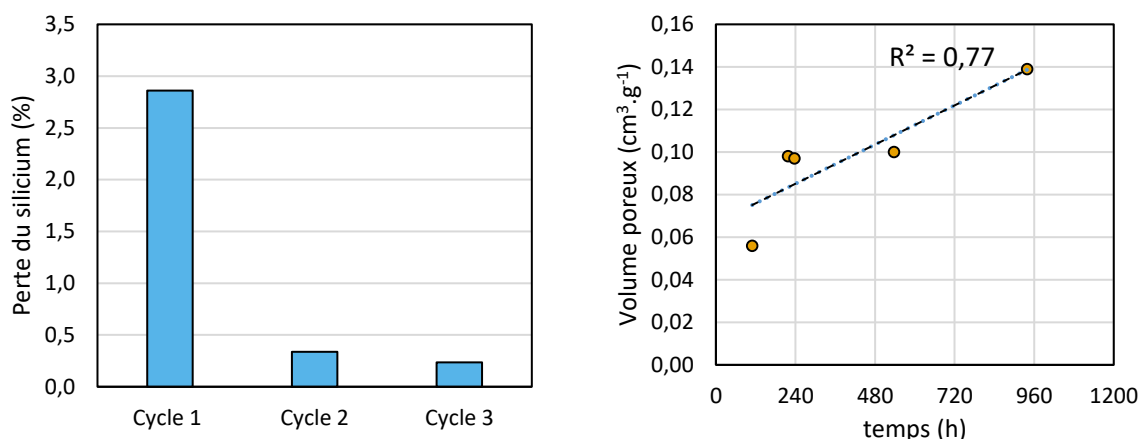


Figure V.6 : Perte du silicium lors des trois cycles d'extraction / élution en mode continu (à gauche) et libération du volume poreux des billes imprégnées en mode continu (à droite).

Une analyse thermogravimétrique a été menée sur les billes de silice avant utilisation et après la réalisation des trois cycles d'extraction / élution en mode continu (Figure V.7 A et B) afin d'évaluer la quantité de ligand qui aurait pu être lessivé.

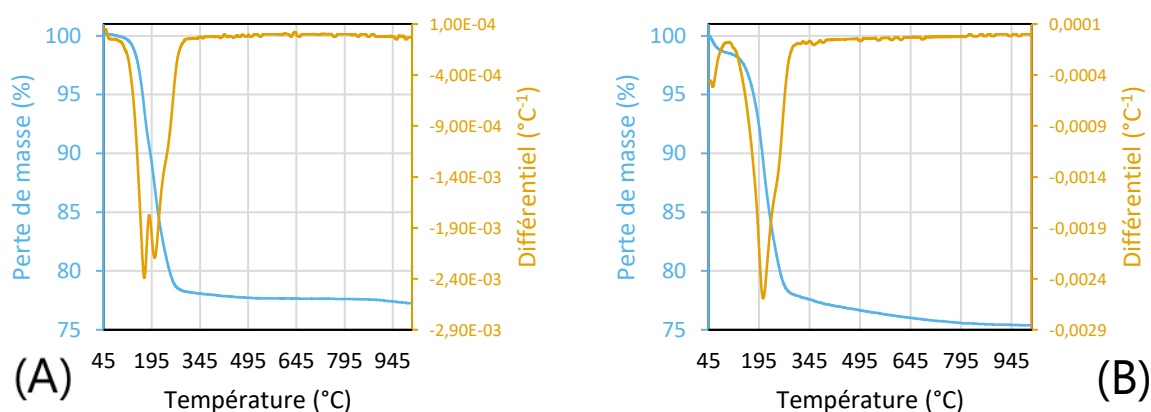


Figure V.7 : Courbes thermogravimétriques (ATG / ATD) de billes MCM-BENT@DOS. (A) billes avant mise en contact ; (B) billes après trois cycles d'extraction / élution en mode continu.

Le premier graphique (Figure V.7 A) est très similaire à l'analyse thermogravimétrique réalisée sur la poudre de silice imprégnée par le sulfure de dioctyle (chapitre III, paragraphe III.4.2.2). En effet, la courbe thermogravimétrique (ATG) est une courbe de type 3, caractéristique de la décomposition d'un composé.²³⁴ De la même manière que précédemment, la décomposition de la matière organique se fait en deux étapes, débutant autour de 104 °C et se terminant autour de 295,5 °C. À la fin de l'analyse, la perte de masse est évaluée à 21,6 % (Tableau V.5), valeur très proche de la teneur en ligand dans le matériau imprégné qui est de 23,4 %. Ce qui permettrait d'affirmer que c'est bien le ligand qui se décompose lors de cette analyse.

Tableau V.5 : Comparaison de la quantité de sulfure de dioctyle (DOS) imprégnée dans les billes de silice calcinées et perte de masse mesurée par ATG

Billes (g)	DOS (g)	Teneur en ligand (%)	Perte de masse (%)
12,3655	3,7839	23,4	21,6

L'analyse thermogravimétrique après la réalisation des trois cycles d'extraction / élution en mode continu ne permet pas de conclure sur le lessivage du ligand lors de ces essais (Figure V.7 B). En effet, la perte de masse est évaluée à 19,6 % ce qui est très proche de la valeur précédente (21,6 %).

Afin de vérifier cette hypothèse, un second essai de 3 cycles consécutifs a été mené dans les mêmes conditions que précédemment, mais pour cet essai, un lit de billes non-imprégnées a été ajouté en haut de la colonne (0,5 gramme de billes non-imprégnées) (Figure V.8). L'objectif de cet ajout est de retenir le ligand potentiellement lessivé dans le lit de billes non-imprégnées. Si le ligand est effectivement retenu, la capacité au cours des cycles d'extraction / élution devrait être maintenue.

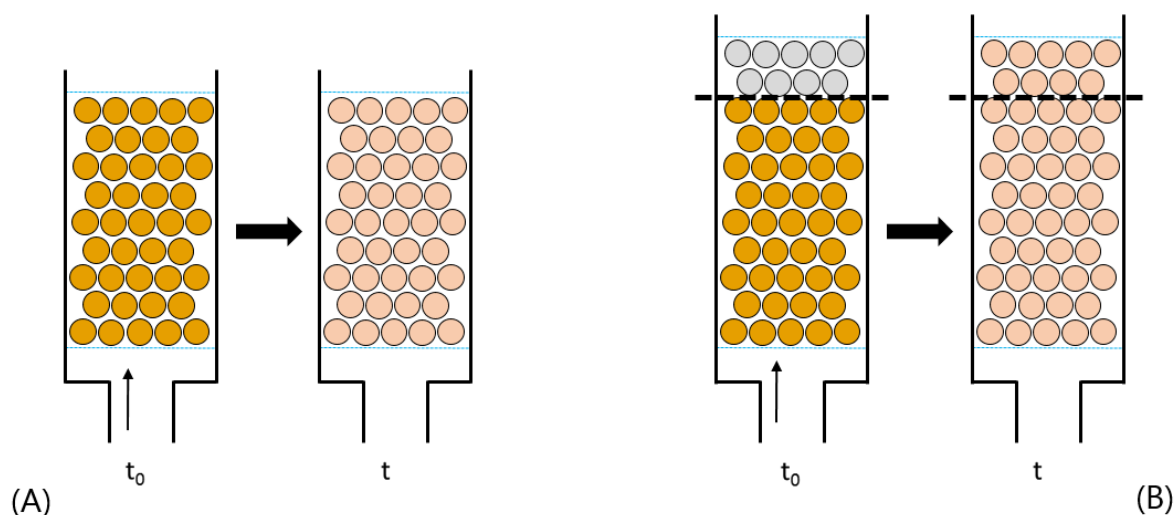


Figure V.8 : Schéma explicatif de la stratégie mise en place pour maintenir la capacité des billes MCM-BENT@DOS. En orange : les billes imprégnées par le ligand ; en beige : les billes avec une porosité partiellement libérée ; en gris : les billes non-imprégnées. (A) La porosité des billes est libérée, le ligand est lessivé. (B) Des billes non-imprégnées sont ajoutées en sortie de colonne. Le ligand lessivé en tête de colonne imprègne partiellement les billes en sortie de colonne.

Les capacités utiles calculées à l'issue des trois cycles de ce nouvel essai ainsi que les courbes d'élution correspondantes sont présentées à la Figure V.9. Les données issues des fronts de percée et des phases d'élutions sont rassemblées dans le Tableau V.6.

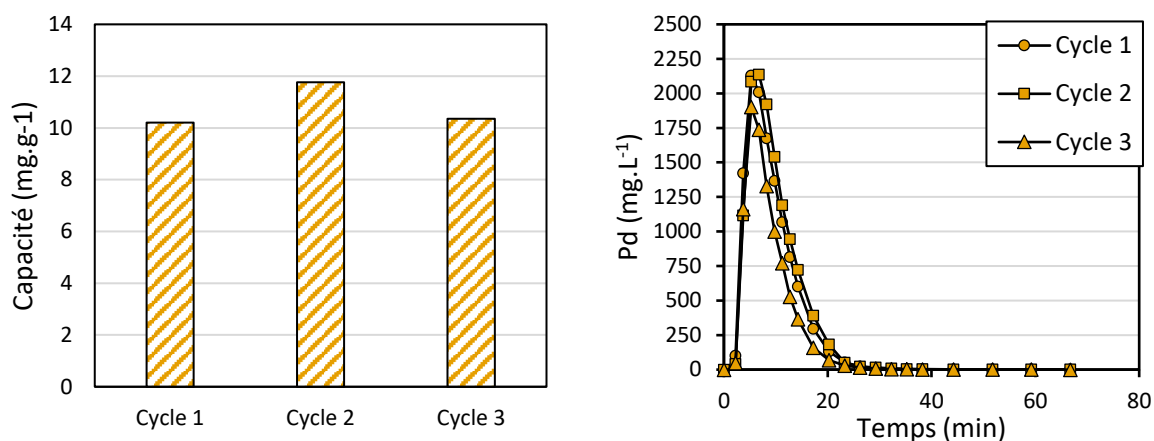


Figure V.9 : Suivi de la capacité utile (à gauche) et de la concentration de Pd(II) éluée (à droite) des billes MCM-BENT@DOS dans la colonne lors de trois cycles consécutifs d'extraction / élution. (C_0 : $0,094 \text{ mmol}_{\text{Pd}}.\text{L}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$; masse des billes = 2 g ; diamètre des billes = $1,05 \pm 0,06 \text{ mm}$; hauteur de lit = 2,2 cm température : $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$; débit = $0,5 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$). (Solution d'élution : $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$ / [thiourée] = $0,1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$; débit = $2 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$; masse des billes = 2 g ; diamètre des billes = $1,05 \pm 0,06 \text{ mm}$; hauteur de lit = 2,2 cm température : $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$).

Les capacités utiles du matériau se maintiennent au cours des cycles d'extraction / élution et se situent autour de $11 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ pour les trois cycles. Par conséquent, les temps de percée et les volumes d'effluent traités sont presque identiques pour les trois cycles.

Cette stabilité de la capacité d'extraction du lit est également visible lors des phases d'élution. Les quantités éluées sont très proches (Figure V.9) et pour les trois cycles, les temps et volumes d'élution sont identiques (103 mL élués en 51 min). Au total, 97 mg de palladium auront été extraits par le matériau MCM-BENT@DOS au cours de ces 3 cycles et 88 mg auront été élués.

Tableau V.6 : Évolution des caractéristiques des fronts de percée et des phases d'élution au cours des cycles d'extraction / élution.

		Cycles		
		1	2	3
Extraction	Temps de percée (h)	72,9	86,4	86,4
	Volume traité (L)	2,2	2,5	2,5
	Capacité d'extraction (à la percée, mg.g ⁻¹)	10	12	10
Élution	Temps d'élution à 99 % (min)	23,25	23,25	23,25
	Volume d'élution à 99 %(mL)	46,5	46,5	46,5
	Pd(II) élué (%)	90	92	92
	Facteur de concentration	72	77	58

Ainsi, il semblerait bien que le ligand ait été retenu par le lit de billes de silice non-imprégnées. Il est donc raisonnable d'affirmer que la perte de capacité constatée lors de l'essai sans ce lit est essentiellement due au lessivage du ligand et que la perte du silicium ne soit que peu impactante. Une solution a ainsi été trouvée pour maintenir la capacité de la colonne en empêchant le ligand de s'en échapper. Néanmoins, cette approche diminue la capacité utile du matériau au premier cycle (10 mg.g⁻¹ au lieu de 16 mg.g⁻¹) puisqu'une partie des billes sert à retenir le ligand. Sans prendre en compte les 0,5 g de billes non imprégnées ajoutées en sortie de colonne, la capacité du matériau est comparable à ce qui a été obtenu précédemment (13 mg.g⁻¹).

V.2 CARACTÉRISATION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Quatre effluents issus du traitement des DEEE ont été fournis par WEEECycling. Tous ces effluents étudiés sont des solutions colorées. Le contenu des ions en solution a été analysé par ICP-AES et par HPIC. Le pH des effluents a également été mesuré. La teneur en matières en suspension a été déterminée selon la norme Afnor NF EN 872 de 2005.

Le premier effluent est une solution orange, transparente. La teneur en matières en suspension est de 268 mg.L⁻¹. Cet effluent est basique avec un pH de 9,8. La Figure V.10 présente la concentration en éléments principaux qui composent l'effluent 1. Les éléments présents en faibles concentrations (< 10 mg.L⁻¹) sont mentionnés dans le titre de la figure.

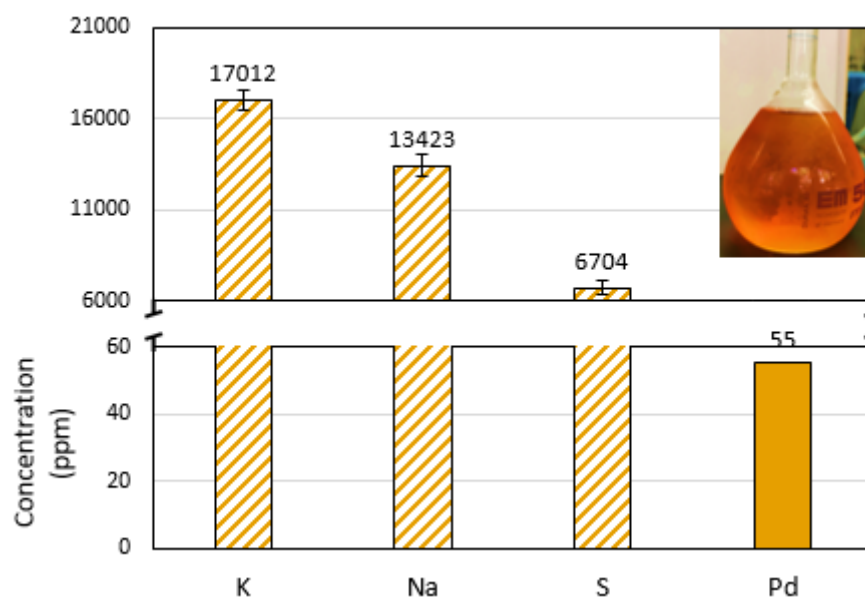


Figure V.10 : Principaux éléments présents dans l'effluent 1. Autres éléments quantifiés : Ca (4,67 ppm), Cu (4,89 ppm), Ni (2,47 ppm), Si (5,04 ppm) et Zn (1,20 ppm).

Cet effluent est essentiellement composé de potassium (~17000 ppm), de sodium (~13000 ppm) et de soufre (~7000 ppm, très probablement des sulfates). La concentration en palladium, élément d'intérêt, est de l'ordre de 55 ppm. On trouve également quelques éléments présents en plus faible quantité : Ca, Cu, Ni, Zn et Si. Les principaux anions qui le composent sont des nitrates et des chlorures présents à la même concentration (1,2 mol.L⁻¹) avec également des sulfates (0,2 mol.L⁻¹).

Cet effluent présente des conditions beaucoup trop basiques pour une application utilisant les matériaux de type bille de silice imprégnée. Le chapitre IV a montré que la tenue des billes était très limitée en milieu basique. En effet, à pH = 12,04 la perte du silicium atteint 191,9 ppm alors qu'elle n'est que de 41,5 ppm en milieu légèrement acide (pH = 5,79) et de 3,24 ppm en milieu fortement acide ([HCl] = 0,12 mol.L⁻¹). Ainsi, le milieu basique de cet effluent compromettra fortement l'utilisation sur plusieurs cycles du matériau MCM-BENT@DOS.

D'après les informations fournies par WEEECycling, l'effluent 2 est le résultat d'une attaque à l'eau régale sur des copeaux et limailles, suivie d'une deuxième attaque à l'acide nitrique. La Figure V.11 présente les éléments principaux qui composent l'effluent 2.

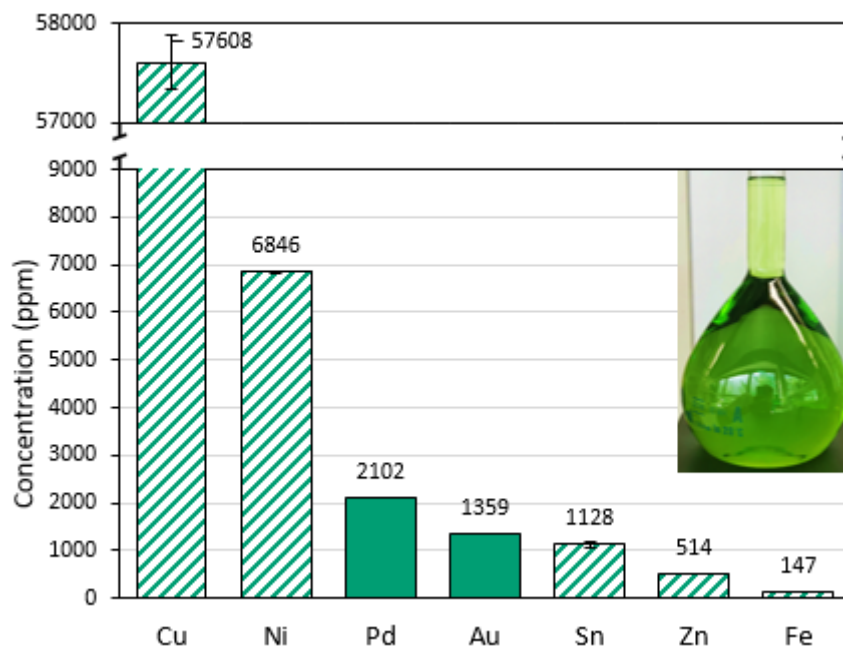


Figure V.11 : Principaux éléments présents dans l'effluent 2. Autres éléments quantifiés : Al (6,04 ppm), Ba (5,56 ppm), Bi (1,96 ppm), Ca (10,18 ppm), Cr (3,49 ppm), K (4,49 ppm), Mg (1,03 ppm), Mn (4,13 ppm), Na (18,24 ppm), Pb (1,51 ppm), S (38,30 ppm), Se (2,88 ppm) et Si (10,82 ppm).

Cet effluent est composé de cuivre (~57000 ppm), de nickel (~6800 ppm), d'étain (~1100 ppm), de zinc (~500 ppm) et de fer (~150 ppm). Les éléments d'intérêts sont évidemment le palladium (~2100 ppm) mais également l'or (~1300 ppm). D'autres éléments sont également présents en concentrations plus faibles : Na, K, Mg, Ca, Ba, Al, Cr, Mn, Bi, Pb, S, Se et Si. Cet effluent est très acide avec un $\text{pH} < 1$, valeur attendue étant donnée l'origine de cette solution. La teneur en matières en suspension est de 135 mg.L^{-1} . La mesure des anions en solution met en évidence la présence de nitrates ($[\text{NO}_3^-] = 3,4 \text{ mol.L}^{-1}$) mais également de chlorures ($[\text{Cl}^-] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) et de sulfates ($[\text{SO}_4^{2-}] = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$). Au regard de la littérature, la composition de cette solution est représentative d'un effluent issu du traitement de cartes électroniques.^{67,68}

L'effluent 3 est accompagné de la mention « sulfonitrique ». C'est une solution bleue et transparente. La Figure V.12 présente les éléments principaux qui le composent.

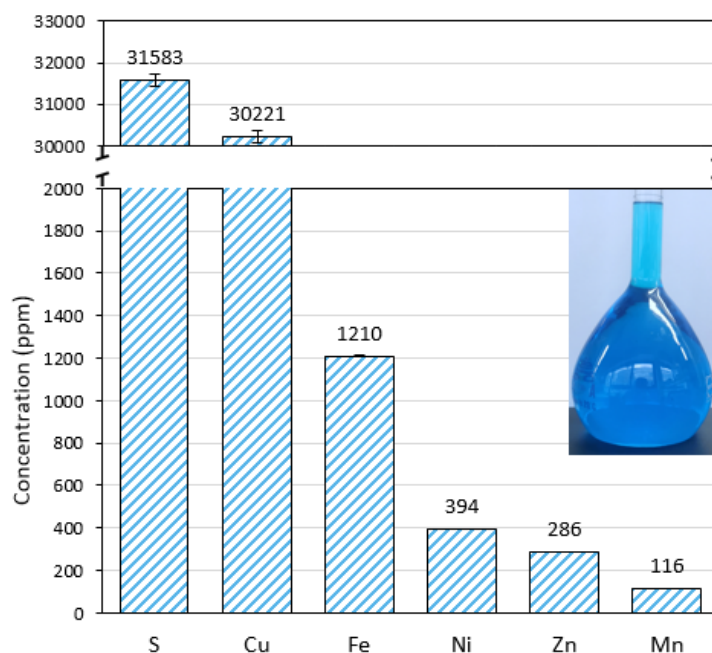


Figure V.12 : Principaux éléments présents dans l'effluent 3. Autres éléments quantifiés : Al (17,39 ppm), Bi (17,53 ppm), Ca (59,23 ppm), Cr (4,05 ppm), K (3,49 ppm), Mg (1,69 ppm), Na (39,46 ppm), Pb (28,26 ppm), Sb (2,72 ppm), Si (48,14 ppm) et Sn (19,31 ppm).

L'effluent 3 est composé de soufre (~3,1 %, très probablement des sulfates), de cuivre (~3,0 %), de fer (~0,12 %), de nickel (~400 ppm), de zinc (~300 ppm) et de manganèse (~100 ppm). Les analyses d'ICP-AES n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de palladium, d'or ou d'autres platinoïdes. Cet effluent est très acide avec une valeur de pH < 1 et la teneur en matières en suspension est de 61 mg.L⁻¹. On trouve également des nitrates ([NO₃⁻] = 0,2 mol.L⁻¹), des chlorures ([Cl⁻] = 0,1 mol.L⁻¹) et des sulfates ([SO₄²⁻] = 0,9 mol.L⁻¹) en solution.

L'effluent contient les éléments principaux qui se retrouvent dans les DEEE^{67,68} : le cuivre, l'aluminium, le fer, le nickel, le zinc, le chrome, le plomb, et l'étain. La présence importante de soufre est certainement due à la nature de l'échantillon qui est probablement très concentré en acide sulfurique. On mesure [SO₄²⁻] = 0,9 mol.L⁻¹, ce qui correspond à [S] = 28,9 g.L⁻¹, cette valeur est très proche de la mesure par ICP-AES ([S] = 31,6 ± 0,1 g.L⁻¹).

L'effluent 4 est accompagné de la mention « eau régale » et est une solution verte. La Figure V.13 présente les éléments principaux qui composent l'effluent 4.

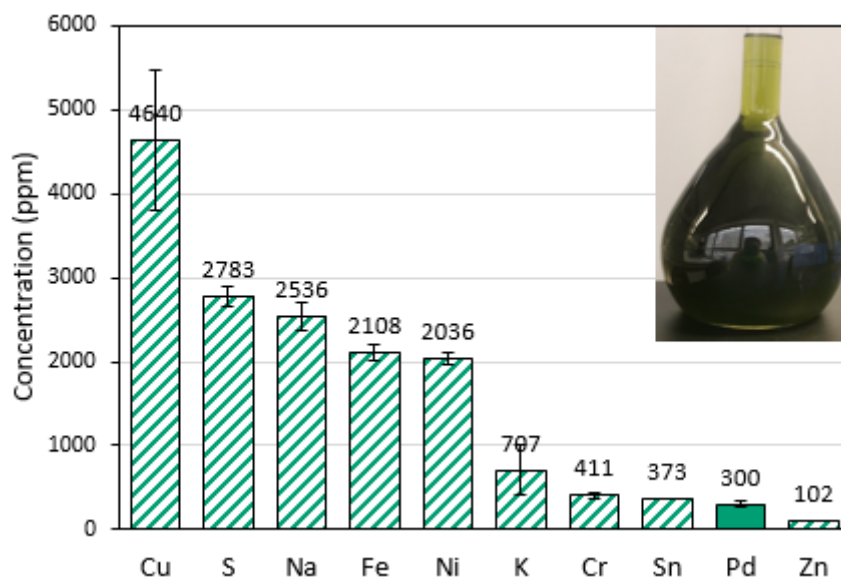


Figure V.13 : Principaux éléments présents dans l'effluent 4. Autres éléments quantifiés : Ag (10,27 ppm), B (2,21 ppm), Be (26,76 ppm), Bi (55,49 ppm), Ca (26,43 ppm), Co (71,02 ppm), Mg (63,02 ppm), Mn (45,10 ppm), Mo (73,28 ppm), P (60,37 ppm), Pb (32,14 ppm), Pr (17,79 ppm), Pt (4,96 ppm), Sb (4,45 ppm), Si (23,43 ppm), Ti (56,23 ppm), et Zr (1,32 ppm).

L'effluent 4 est très similaire à l'effluent 2 mais présente des concentrations en éléments plus faibles. Il est composé de cuivre (~4600 ppm), de soufre (~2700 ppm, très probablement des sulfates), de sodium (~2500 ppm), de fer (~2100 ppm), de nickel (~2000 ppm), de potassium (~700 ppm), de chrome (~400 ppm), d'étain (~400 ppm) et de zinc (~100 ppm). Le palladium est présent en quantité significatives (~300 ppm). Cet effluent est très acide avec une valeur de $\text{pH} < 1$ et la teneur en matières en suspension est de 86 mg.L^{-1} . La mesure des anions en solution met en évidence un mélange de chlorures ($[\text{Cl}^-] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$), de nitrates ($[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) et dans une moindre mesure des sulfates ($[\text{SO}_4^{2-}] = 0,13 \text{ mol.L}^{-1}$).

Tout comme l'effluent 2, cet effluent est très représentatif des effluents des cartes électroniques.^{67,68} Il est en tout premier lieu très acide, avec probablement un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique dans des proportions conduisant à la composition de l'eau régale généralement utilisée pour la lixiviation des métaux nobles. Ensuite, les éléments qui le composent se retrouvent dans les DEEE : cuivre, nickel, étain, zinc, fer et chrome. On retrouve également le palladium comme métal d'intérêt pour ce travail.

En conclusion, parmi ces effluents, l'effluent 1 est fortement basique ($\text{pH} = 9,8$). Or le matériau MCM-BENT@DOS n'est pas conçu pour opérer dans ces milieux surtout dans une optique de régénération du matériau par de nombreux cycles d'extraction / élution. Aucun essai ne sera donc mené sur ce premier effluent. L'effluent numéro 3 ne contient pas de palladium, d'or ou d'autre platinoïdes en quantité suffisante (ils n'ont pas été détectés avec l'ICP-AES avec une limite de détection inférieure à 0,02 ppm). Il est par conséquent inutile de mener des essais sur cet effluent. Enfin, les effluents 2 et 4 sont de composition similaire et constituent de bons candidats pour étudier les performances du matériau MCM-BENT@DOS pour extraire le palladium Pd(II).

V.3 MISE EN CONTACT DU MATÉRIAU MCM-BENT@DOS AVEC LES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Des essais en mode batch ont été réalisés par la mise en contact du MCM-BENT@DOS avec les effluents industriels 2 et 4. La phase d'extraction est suivie d'une phase d'élution avec la solution optimisée ($[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{thiourée}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (Chapitre IV). Pour ces essais, 4 g.L^{-1} de matériau extractant sont utilisés au lieu de 1 g.L^{-1} sur les batch du Chapitre IV car les effluents industriels présentent une concentration en palladium(II) très élevée : 2100 ppm pour l'effluent 2 et 300 ppm pour l'effluent 4.

V.3.1 EXTRACTION DU PALLADIUM(II) ET DE L'OR(III) À PARTIR DE L'EFFLUENT 2

Les résultats obtenus après un cycle extraction / élution mené sur l'effluent 2 sont présentés sur la Figure V.14 après une dilution de cet effluent (facteur de dilution = 20) par une solution d'acide chlorhydrique ($[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$). Cela permet de limiter la quantité de billes nécessaire et de réduire les concentrations en éléments. Les barres vertes représentent les concentrations initiales de l'effluent, les barres orange les concentrations après extraction et les barres bleues les concentrations après élution. Les barres pleines correspondent aux éléments d'intérêt.

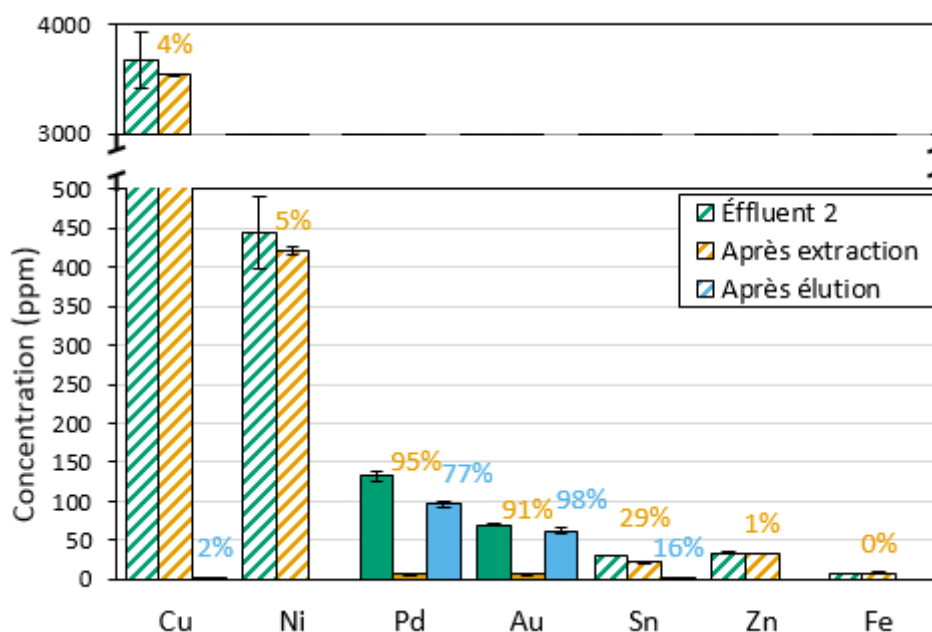


Figure V.14 : Composition de l'effluent 2 initiale et après un cycle d'extraction / élution par des billes MCM-BENT@DOS. (C_0 = concentrations de l'effluent 2 diluées 20 fois par une solution d'acide chlorhydrique $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$; [bille] = 4 g.L^{-1} ; agitation : 400 rpm; température: $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$; $t = 24 \text{ h}$). (Solution d'élution : $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{thiourée}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; agitation : 400 rpm; température: $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$; $t = 24 \text{ h}$). Les pourcentages d'extraction et d'élution figurent également sur le graphique (pour plus de clarté, lorsque l'élution est nulle, elle n'est pas mentionnée sur le graphique).

À l'issue de la mise en contact du matériau avec l'effluent, 95 % du palladium(II) et 91 % de l'or(III) ont été extraits. Les mesures indiquent une concentration en cuivre, en nickel et en zinc plus faible après extraction, mais en considérant l'erreur de mesure sur la concentration initiale

(C_0), il n'est pas possible de conclure sur l'extraction de ces métaux par le matériau. Ces résultats mettent tout de même en évidence la faible affinité du matériau pour ces trois éléments. Le fer n'est pas du tout retenu par les billes imprégnées. En revanche, une quantité non négligeable d'étain est également extraite (29 %). Le matériau développé est donc extrêmement sélectif du palladium et de l'or, les deux métaux d'intérêts. Lors de la phase d'élution, 77% du palladium, 98 % de l'or et 16 % de l'étain extraits sont récupérés.

Les résultats de ce cycle d'extraction / élution prouvent que les billes MCM-BENT@DOS sont capables d'opérer en conditions acides pour extraire sélectivement Pd(II) et Au(III) au sein d'un mélange complexe en présence d'autre ions métalliques. À l'issue de ce cycle, une solution concentrée de palladium (96 ppm) et d'or (62 ppm) est obtenue (solution éluée).

Afin de voir si la séparation du palladium et de l'or était possible par une différence de cinétique d'extraction, deux essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques et monoélémentaires de palladium et d'or (Figure V.15). Pour chacun des essais la capacité d'extraction à un temps donné divisée par la capacité d'extraction maximale est tracée en fonction du temps. On observe que les cinétiques d'extraction sont quasiment identiques pour les deux métaux ($q/q_{\max} = 0,12$ au bout de 10 minutes). Après 6 heures, 72 % de Au(III) et 80 % de Pd(II) ont été extraits. L'équilibre semble être atteint plus rapidement avec le palladium (24 heures) que pour l'or (48 heures) mais cette différence est trop faible, surtout dans les premiers temps de contact. Une séparation cinétique de ces deux métaux n'est donc pas possible avec ce matériau.

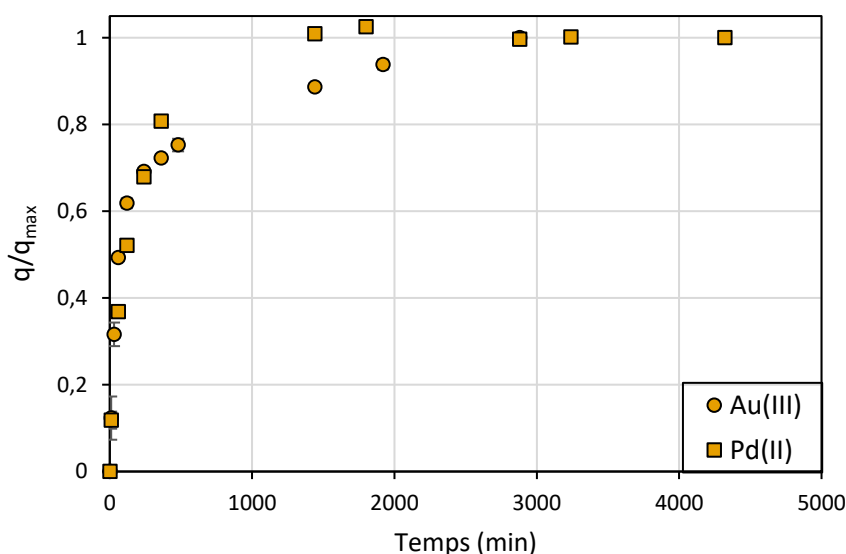


Figure V.15 : Cinétiques d'extraction du palladium(II) et de l'or(III) par les billes MCM-BENT@DOS. (C_0 : $0,93 \text{ mmol}_{\text{Pd}} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 : $0,42 \text{ mmol}_{\text{Au}} \cdot \text{L}^{-1}$; [adsorbant] = $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; [HCl] = $0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; agitation : 400 rpm; température: $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$).

V.3.2 EXTRACTION DU PALLADIUM(II) À PARTIR DE L'EFFLUENT 4

Un cycle d'extraction / élution a également été mené avec l'effluent 4 résultant d'une attaque à l'eau régale (Figure V.16) (sans dilution). Les barres vertes représentent les concentrations initiales de l'effluent, les barres orange les concentrations après extraction et les barres bleues les concentrations après élution.

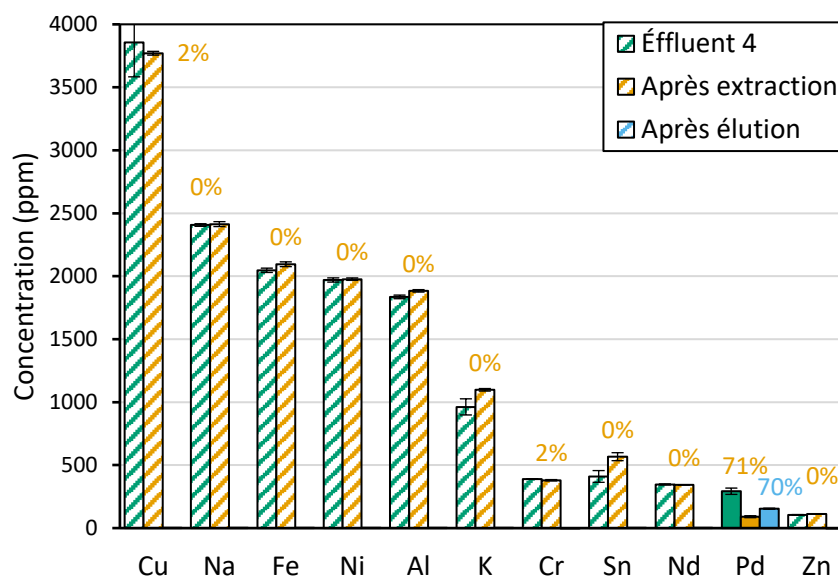


Figure V.16 : Composition de l'effluent 4 initiale et après un cycle d'extraction / élution par des billes MCM-BENT@DOS. (C_0 = concentrations de l'effluent 4 ; [extractant] = 4 g.L⁻¹; agitation : 400 rpm; température: 25 °C ± 1 ; t =24 h). (Solution d'élution : [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ / [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹ ; agitation : 400 rpm; température: 25 °C ± 1 ; t =24 h). Les pourcentages d'extraction et d'élution figurent également sur le graphique (pour plus de clarté, lorsque l'élution est nulle, elle n'est pas mentionnée sur le graphique).

Après la mise en contact du matériau avec l'effluent 4, 71 % du palladium(II) est extrait. La capacité calculée (50 mg.g⁻¹) est proche de la capacité à saturation en milieu synthétique (54 mg.g⁻¹). Les éléments comme le cuivre, le sodium, le fer, le nickel, l'aluminium, le potassium, l'étain, le néodyme et le zinc ne sont pas du tout retenus par les billes imprégnées. Les mesures semblent montrer une diminution de la concentration en chrome après extraction (-2 %), mais de manière non significative.

V.4 EXTRACTION DU PALLADIUM(II) EN MODE CONTINU

Les essais en mode continu sont menés avec l'effluent 4 (sans dilution) et 2 grammes de MCM-BENT@DOS. Cet effluent contient Pd à une concentration de 300 ppm et d'autres éléments présents à des concentrations plus ou moins fortes (Figure V.13). La Figure V.17 permet de voir l'évolution du rapport C/C_0 (concentration après extraction sur concentration initiale) en fonction du temps pour chacun de ces éléments (la limite opératoire est fixe à $C/C_0 = 0,85$ pour le Pd(II)). Consécutivement à la phase d'extraction, une phase d'élution est réalisée avec la solution optimale : [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ / [thiourée] = 0,1 mol.L⁻¹).

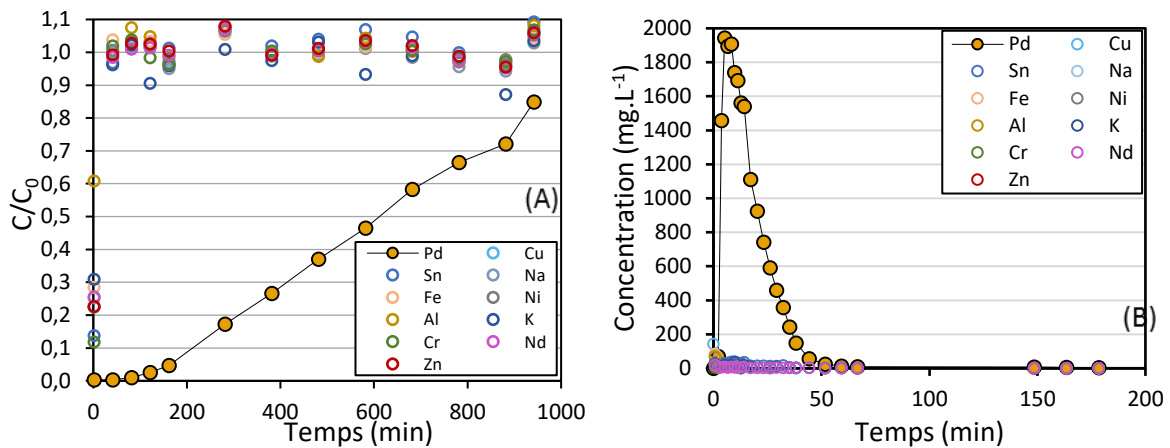


Figure V.17 : (A) Suivi du rapport C/C_0 des éléments contenus dans l'effluent 4 en fonction du temps représentant la proportion de chaque élément extrait par les billes MCM-BENT@DOS. (C_0 : concentration initiale en chaque élément de l'effluent 4 ; $[HCl] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; masse des billes = 2 g ; diamètre des billes = $1,05 \pm 0,06 \text{ mm}$; hauteur de lit = 2,2 cm ; température : $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$; débit = $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$). (B) Suivi de la concentration de Pd(II) et des autres éléments élués. (Solution d'élué : $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ / [thiourée] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; débit = 2 mL.min^{-1} ; hauteur de lit = 2,2 cm ; température : $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$).

Un effluent réel contient plusieurs éléments. Généralement, plusieurs de ces éléments sont fixés par le garnissage. On peut observer deux phénomènes limites : une sélectivité thermodynamique et une sélectivité cinétique.^{213,283-285} La compétition thermodynamique (Figure V.18 A) provient essentiellement des différences d'affinités avec le support (reliées aux interactions entre le support et les constituants en solution). La compétition cinétique (Figure V.18 B) est basée sur des différences de diffusivité dans le support (il y a une compétition dans le processus de transfert de matière).

On constate que seul le palladium(II) est retenu par le matériau, ce qui met en évidence l'excellente sélectivité des billes MCM-BENT@DOS sans compétition thermodynamique ou cinétique particulière. La percée, temps à partir duquel le palladium est détecté en sortie de colonne, se produit à environ 81 minutes avec une capacité à la percée de $7,82 \text{ mg.g}^{-1}$.

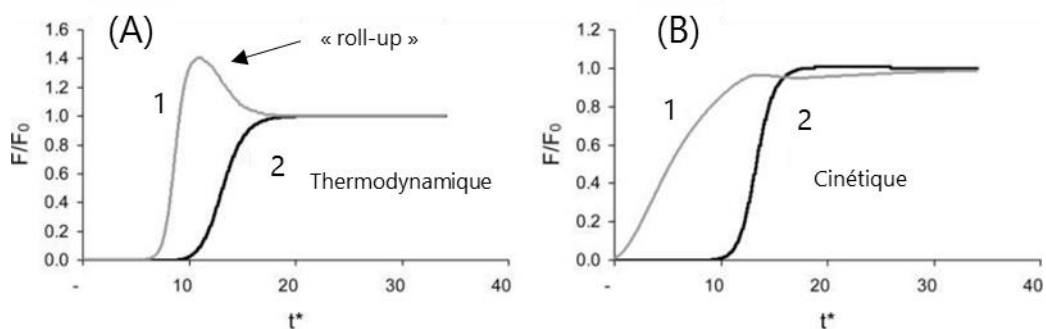


Figure V.18 : Courbes de percée d'un mélange composé de deux constituants 1 et 2 représentant deux mécanismes de séparation : (A) séparation thermodynamique, (B) séparation cinétique. (t^* le temps, F_0 le débit molaire d'entrée, F le débit molaire de sortie).²⁸⁴

On constate que l'étape d'élution (Figure V.17) est très performante car 92,8 % du palladium(II) extrait est récupéré. L'essentiel de l'élution de Pd(II) se produit dans les 50 premières minutes (à 51,75 min, 99,8 % de l'élution est réalisée avec 103,5 mL élués). Etant donné que 470 mL d'effluent ont traversé la colonne lors de la phase d'extraction, le palladium(II) a donc été séparé des autres éléments et concentré 4,5 fois.

Un second essai a été mené sur l'effluent 4 en utilisant cinq fois plus de matériau (10 g au lieu de 2 g) de façon à augmenter le temps avant la percée et donc de récupérer plus de métal. Comme la capacité en batch du matériau est d'environ de 50 mg.g⁻¹, 10 g de matériau permettraient de récupérer 500 mg jusqu'à saturation. L'effluent 4 contenant 300 mg.L⁻¹ de palladium(II), cette colonne devrait pouvoir traiter 1,7 L d'effluent jusqu'à saturation. Cette colonne a une hauteur de lit extractant de 10,5 cm. L'allure de la courbe de percée est présentée dans la Figure V.19 et les données issues de la courbe dans le Tableau V.7. Deux cycles d'extraction / élution ont également été réalisés afin d'évaluer le potentiel en termes de recyclabilité du matériau lors de son application à un effluent industriel.

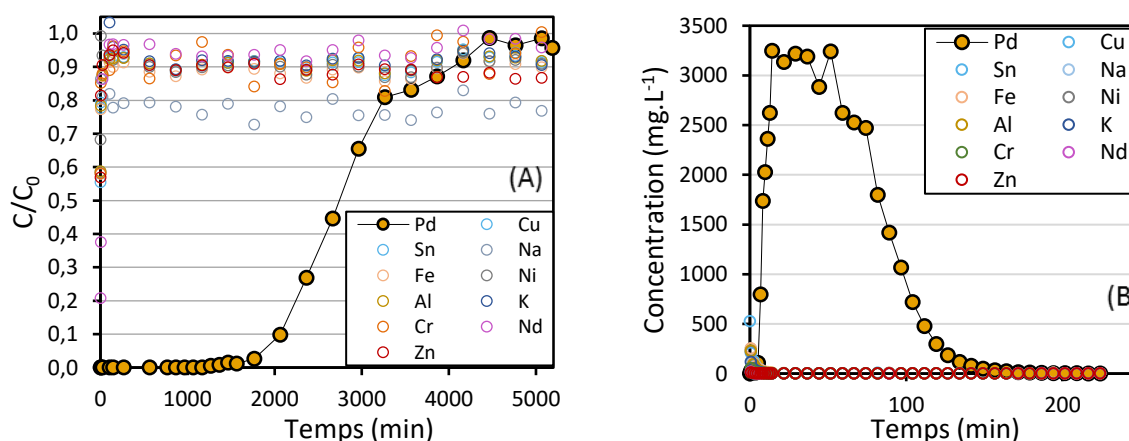


Figure V.19 : (A) Suivi du rapport C/C_0 des éléments contenus dans l'effluent 4 en fonction du temps représentant la proportion de chaque élément extrait par les billes MCM-BENT@DOS. (C_0 : concentrations de l'effluent 4 ; $[HCl] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; masse des billes = 10 g ; diamètre des billes = $1,05 \pm 0,06 \text{ mm}$; hauteur de lit = 10,5 cm ; température : $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$; débit = $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$). (B) Suivi de la concentration de Pd(II) et des autres éléments élués. (Solution d'élution : $[HCl] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ / [thiourée] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; débit = 2 mL.min^{-1} ; hauteur de lit = 10,5 cm ; température : $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$).

Le même constat que sur l'essai précédent peut être formulé : seul le palladium(II) est retenu par les billes MCM-BENT@DOS. La percée se produit au bout de 24,4 heures et la colonne a permis de traiter 582 mL d'effluent. Lors du premier cycle d'extraction, la capacité est comparable à celle obtenue lors des essais sur les solutions synthétiques ($16,98 \text{ mg.g}^{-1}$ contre $16,0 \text{ mg.g}^{-1}$). Pour la deuxième extraction la capacité utile diminue à $8,19 \text{ mg.g}^{-1}$ (Tableau V.7). En conséquence, le temps de percée est raccourci et le volume d'effluent traité efficacement est moins important. Cette diminution a également été observée dans le paragraphe V.1.3, lors des études en continu avec les solutions synthétiques. La perte de capacité peut être liée au phénomène de lessivage du ligand lors des mises en contact. L'utilisation d'un lit de billes non-

imprégnées en haut de la colonne aurait sans doute permis de retenir le ligand et donc de maintenir la capacité d'extraction au fur et à mesure des cycles comme démontré dans le paragraphe V.1.3.

En prenant en compte le volume total d'effluent alimenté dans la colonne (2600 mL) lors du premier cycle et le volume d'élution (254 mL) le palladium a été séparé des autres éléments et concentré plus de 10 fois, lors du deuxième cycle il a été concentré 5,1 fois. Au total, lors des deux cycles, 573 mg de Pd(II) auront été extraits de façon sélective puis élués.

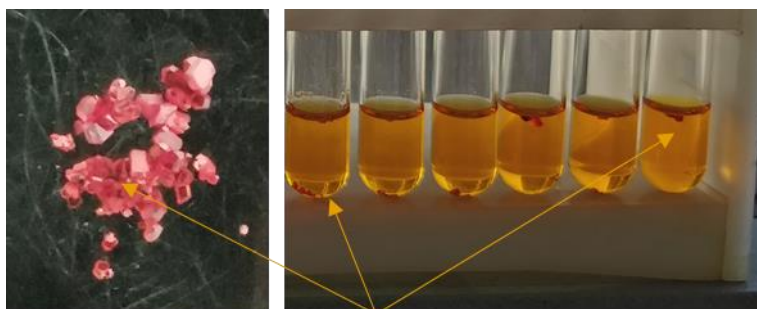
Tableau V.7 : Récapitulatif des données issues des fronts de percée et des phases d'élution pour l'étude de l'extraction du palladium(II) contenu dans l'effluent 4 (colonne de 10 grammes).

	Cycle	1	2
Extraction	Temps de percée (h)	24,4	9,4
	Volume traité (à la percée) (mL)	582	282
	Capacité d'extraction (à la percée) (mg.g ⁻¹)	16,98	8,19
Élution	Temps d'élution à 99 % (min)	127	52
	Volume d'élution à 99 % (mL)	254	103,5
	Pd(II) élué	99,8 %	100 %

À la suite des essais en mode continu deux particularités ont été observées. Tout d'abord, la présence d'un dépôt huileux sur les parois de la colonne lors de la phase de lavage. L'analyse par spectrométrie de masse de cette substance montre un mélange des mêmes sulfoxydes et di-sulfures (observés dans le chapitre III, paragraphe III.5.3 lors de la mise en contact du sulfure de dioctyle avec une solution d'acide nitrique ([HNO₃] = 3 mol.L⁻¹). Il est fort probable que les mêmes altérations de structures se soient produites car l'effluent 4 est composé également d'acide nitrique (0,5 mol.L⁻¹). Cette observation confirme également la perte du ligand et conforte l'hypothèse selon laquelle la perte de capacité serait essentiellement due au lessivage du ligand.

Ensuite, au moins 24 heures après la fin de l'élution, l'apparition de cristaux dans les tubes contenant le palladium élué a été observée (Figure V.20). Ces cristaux ont été caractérisés et il s'agit de monocristaux de chlorure de tetrakis(thiourée)palladium(II) de formule chimique (Pd[SC(NH₂)₂]₄Cl₂). Ces monocristaux appartiennent au système cristallin orthorhombique et au groupe spatial Pna21. Les paramètres de la maille cristalline sont a = 12,8164 Å, α = 90 °, b = 8,2114 Å, β = 90 °, c = 15,0972 Å et γ = 90 °. Ces cristaux ont déjà été décrits dans la littérature.²⁸⁶ Ainsi, des cristaux de palladium se forment spontanément dans la solution d'élution à

base de thiourée du fait de la forte concentration présente. À terme, ce phénomène pourrait gêner la récupération du palladium (perte d'une partie sous forme solide) ou endommager l'équipement des procédés hydrométallurgiques (colmatage des connections).



cristaux

Figure V.20 : Monocristaux de chlorure de tetrakis(thiourée)palladium(II) ($\text{Pd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4\text{Cl}_2$) obtenus suite à la phase d'éluion (solution d'éluion : $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{thiourée}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) en mode continu.

V.5 CONCLUSION DES ESSAIS SUR LES SOLUTION INDUSTRIELLES

Le matériau MCM-BENT@DOS a été étudié pour l'extraction du palladium(II) en mode dynamique. Différents paramètres comme le débit d'alimentation ou la concentration initiale en palladium ont été évalués. Il s'est avéré qu'un débit de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est optimal et que plus la concentration en palladium est faible, plus la percée intervient tardivement. Trois cycles d'extraction / élution ont également été menés et cela a montré la possibilité de régénérer le matériau avec toutefois, une diminution de la capacité après chaque cycle, attribuée au lessivage du ligand. Une solution consistant à ajouter des billes non-imprégnées en haut de la colonne a permis de récupérer le ligand lessivé et donc de maintenir la capacité sur au moins trois cycles consécutifs.

Parmi les quatre effluents fournis par le partenaire industriel de la thèse, seulement deux ont pu être testés avec les billes MCM-BENT@DOS. L'effluent 2, est le résultat d'une attaque à l'eau régale sur des copeaux et limailles, suivi d'une deuxième attaque à l'acide nitrique. Il est probablement essentiellement composé d'acide nitrique ($[\text{NO}_3^-] = 3,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et les éléments métalliques qu'il contient sont le cuivre, le nickel, l'étain, le zinc, le fer, l'or et le palladium. L'effluent 4, est probablement le résultat d'une attaque à l'eau régale sur de la grenaille métallique issue de DEEE. Le fait que des chlorures ($[\text{Cl}^-] = 1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et des nitrates ($[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) soient essentiellement mesurés en solution conforte cette hypothèse. Les principaux éléments qui le composent sont le cuivre, le sodium, le fer, le nickel, le potassium, le chrome, l'étain, le zinc et le palladium.

Des essais en mode batch ont montré une sélectivité exceptionnelle des billes MCM-BENT@DOS vis-à-vis de l'or et du palladium pour l'effluent 2. En effet, 95 % du palladium et 91 % de l'or sont extraits alors que les autres éléments ne sont pas retenus (excepté l'étain à 29 %). La phase d'élution (solution d'élution optimale : $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{thiourée}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) permet de récupérer 77 % du palladium et 98 % de l'or. La même sélectivité du matériau est également constatée lors de l'essai sur l'effluent 4 où seul le palladium est extrait (71 %). Le palladium est également élué à hauteur de 70 %.

Les billes MCM-BENT@DOS ont ensuite été étudiées en mode continu pour l'extraction du palladium(II) contenu dans l'effluent 4. Un premier essai avec 2 grammes de bille a été mené, mais si la sélectivité du matériau est excellente, la percée intervient très rapidement (en 1,4 heures) en raison de la concentration élevée en palladium ($\sim 300 \text{ ppm}$). Afin de traiter un volume plus important de solution et récupérer plus de métal, un deuxième essai a été mené avec 10 grammes de billes de silice imprégnées. Dans ces conditions, une capacité de $16,98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a été obtenue, le palladium(II) a pu être élué (95%) et concentré environ 8 fois. Comme pour le chapitre IV, il est fort probable que le ligand soit lessivé et oxydé. En conséquence, lors d'un deuxième cycle, la capacité n'est plus que de $8,19 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. L'utilisation d'un lit de billes non-imprégnées en haut de la colonne pourrait retenir le ligand lessivé et donc maintenir la capacité d'extraction au fur et à mesure des cycles comme pour les études sur les solutions synthétiques. Les résultats mettent également en évidence la très bonne sélectivité du matériau développé pour le palladium(II) pour traiter un effluent industriel composé également de cuivre, de sodium, de fer, de nickel, de potassium, de chrome, d'étain, d'aluminium, de néodyme et de zinc.

Conclusion générale et perspectives

La raréfaction des ressources minérales est une problématique qui a de fortes probabilités de s'intensifier dans les décennies à venir. La question de l'accès aux métaux et la diminution des externalités négatives liées à leur production, sont plus que jamais d'actualité. Cette réalité se manifeste avec une plus forte intensité concernant les platinoïdes qui sont les métaux les plus rares de la croûte terrestre. L'une des voies possibles pour atténuer les risques sur l'approvisionnement de ces matières premières critiques est de recycler des produits qui les contiennent, notamment les équipements électriques et électroniques.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été financés par l'entreprise WEEECycling et l'ADEME. Dans une des étapes du procédé de recyclage de WEEECycling, le piégeage du palladium est réalisé sur une résine qui, après extraction du métal, est incinérée. L'objectif général de ce projet de thèse a donc été de développer un matériau mis en forme capable d'extraire sélectivement le palladium présent dans des effluents industriels très acides contenant de nombreux ions métalliques à différentes concentrations et réutilisable sur plusieurs cycles.

Le Chapitre I a notamment mis en évidence les limites des résines échangeuses d'ions et des résines chélatantes classiquement utilisées dans les procédés hydrométallurgiques. Ces matériaux présentent généralement des cinétiques d'extraction lentes (de l'ordre de 24 heures) et gonflent plus ou moins au contact des différentes phases liquides. Dans le cas de la résine Lewatit® MonoPlus TP 214 utilisée par WEEECycling pour l'extraction du palladium(II), une incinération est nécessaire pour récupérer le métal extrait et la stabilité en milieu oxydant (HNO_3) est mauvaise. Les silices mésoporeuses sont apparues comme une alternative potentielle comme nouveau support d'extraction des platinoïdes en solution. De nombreux travaux ont été menés sur ces matériaux. En effet, les données issues de la littérature indiquent que ces matériaux ont une cinétique d'extraction rapide du palladium en solution (généralement inférieur à une heure) et leur structure rigide ne génère pas de gonflement. La fonctionnalisation de la silice est apportée par un ligand commercial issu du domaine de l'extraction liquide-liquide. Les ligands fonctionnant selon un mécanisme d'échange d'ions, comme les amines, les ammoniums et les phosphoniums, ont une capacité d'extraction qui diminue au fur et à mesure que la concentration en acide augmente. Tandis que les autres ligands, notamment les ligands soufrés, sont capables d'extraire Pd(II) même dans des milieux très acides. La mise en forme des poudres de silice, facilite l'utilisation des extractants lors des opérations hydrométallurgiques et est nécessaire notamment pour les extractions en mode continu. Elle peut être réalisée *via* différentes approches : élaboration de granulés, de pastilles de monolithes ou de billes de silice.

Dans le Chapitre III, cinq silices mésoporeuses ont été synthétisés puis imprégnés par différents ligands. Des études de capacités d'extraction de ces matériaux ont permis de sélectionner une silice mésoporeuse de type MCM-41 pour l'extraction de Pd(II) en raison d'une cinétique d'extraction rapide et d'une capacité à l'équilibre importante de l'ordre de $1,12 \text{ mmol.g}^{-1}$. Ces essais ont permis de mettre en évidence la forte dépendance entre le volume poreux des supports et la quantité maximale de ligand qui peut y être imprégnée et donc la capacité finale du matériau. Parmi les ligands imprégnés dans la silice, un s'est particulièrement démarqué, le

sulfure de dioctyle. En effet, ce ligand apparaît comme extrêmement sélectif de l'or et du palladium à toutes concentrations en acide chlorhydrique. En revanche sa dégradation en milieu oxydant (HNO_3) a été constatée par la formation de composés di-sulfures et de sulfoxydes. Ces produits de dégradation semblent se solubiliser dans la solution aqueuse. Un deuxième ligand a également été retenu, la trioctylamine en raison de sa faible solubilité dans l'eau mais également pour sa bonne capacité d'extraction de Pd(II). Pour ce ligand, qui extrait le palladium selon un mécanisme d'échange d'ions, la capacité d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration en acides.

Ensuite le Chapitre IV s'est focalisé sur la mise en forme des poudres de silice mésoporeuse permettant une utilisation de ces matériaux en mode continu en colonnes. Trois stratégies de mises en forme ont été envisagées : les granulés de silice, les billes de composites alginate / silice et une mise en forme novatrice, développée au laboratoire et combinant celle des granulés et des billes. Le matériau élaboré selon cette dernière approche est le seul à avoir permis de réaliser deux cycles d'extraction / élution du palladium(II) en mode batch mais une fragmentation du matériau a été constatée au cours des cycles. L'ajout de liant, comme la bentonite, a donc été envisagé pour renforcer mécaniquement le matériau. Cependant, cet ajout s'est fait au détriment des propriétés poreuses et donc de la capacité finale des billes. Une phase d'optimisation a donc été menée afin d'obtenir la composition idéale qui consiste en un mélange de silice et d'alginate de rapport 80 % / 20 %, auquel est introduit le liant bentonite à hauteur de 30 % massique. La phase de séchage est réalisée à 40 °C pendant 2 h, la phase de calcination est réalisée à 800 °C pendant 8 h. Le diamètre des billes est de $1,16 \pm 0,04$ millimètres. Les cycles d'extraction / élution de Pd(II) ont permis de sélectionner les billes imprégnées par le sulfure de dioctyle comme matériau final pour la suite de l'étude et nommé MCM-BENT@DOS. En effet, contrairement au matériau imprégné par la trioctylamine, MCM-BENT@DOS est capable d'opérer en milieu nitrique. Malgré cela, le lessivage du ligand et la solubilisation progressive de la silice sont observés lors des cycles en mode batch. Les analyses au microscope électronique à balayage révèlent que les billes de silice sont constituées d'agrégats de poudre de silice mésoporeuse. Cependant, la porosité originelle organisée de la poudre mésoporeuse disparaît au profit d'un autre type de porosité qui semble sans organisation préférentielle et qui est généré pendant l'élaboration des billes de silice et lié à l'ajout de bentonite. Il a été constaté que le métal extrait avait accès à toute la quantité de ligand imprégnée dans les billes de MCM-BENT@DOS. La cinétique d'extraction de ce matériau en mode batch est de 24 heures et du même ordre de grandeur que celle mesurée pour les résines polymériques. Même si les cinétique d'extraction du palladium(II) se sont avérées plus lentes qu'attendu, la tenue aux milieux très acides, jusqu'à 6 mol.L^{-1} d'acide chlorhydrique et jusqu'à 3 mol.L^{-1} d'acide nitrique a été excellente. La dégradation du ligand a également été constatée au cours des opérations hydrométallurgiques, mais cette situation pourrait être résolue en changeant les milieux de lixiviation ou en utilisant des ligands moins sensibles aux milieux oxydants.

Enfin, le Chapitre V a montré la possible utilisation du matériau MCM-BENT@DOS (i) en mode continu dans des colonnes et (ii) pour l'application à des effluents réels fournis par WEEECycling. Après optimisation des paramètres en mode batch décrits dans la Chapitre IV, trois cycles consécutifs ont été menés en mode continu avec ce matériau. Un lessivage du ligand a également été constaté ayant pour conséquence la diminution de la capacité d'extraction au fur et

à mesure des cycles. Cette limite a été surmontée en ajoutant en haut de colonne sur le lit de billes imprégnées, un lit de matériau vierge. Cela a permis de maintenir la capacité du matériau lors des cycles grâce à l'imprégnation des billes vierges par le ligand lessivé lors des cycles en continu.

Deux effluents industriels réels assez similaires et très acides ont été retenus pour les essais en mode batch. Le premier effluent est composé de cuivre, de nickel, d'étain, de zinc, de fer, d'or et de palladium avec des concentrations très différentes pour chacun des éléments. Le second effluent est composé de cuivre, de sodium, de fer, de nickel, de potassium, de chrome, d'étain, de zinc et de palladium. Un cycle d'extraction / élution réalisé avec le MCM-BENT@DOS a révélé la très grande sélectivité des billes fonctionnalisées pour le palladium et l'or au sein de ces mélanges complexes : seuls les métaux d'intérêt sont extraits. Dans un deuxième temps, les billes de MCM-BENT@DOS ont été étudiées pour l'extraction du palladium(II) contenu dans le deuxième effluent en mode continu. Une capacité de $16,98 \text{ mg.g}^{-1}$ a été obtenue et l'étape d'élution a permis de récupérer 95 % du palladium extrait avec un facteur de concentration de 8,3. Un lessivage du ligand est également constaté lors de ces essais en mode continu, l'ajout de billes vierges en haut de la colonne (au-dessus du lit de billes imprégnées) aurait sans doute permis de maintenir la capacité lors du second cycle d'extraction. Néanmoins, ces résultats confirment la très bonne sélectivité du matériau puisque le palladium est le seul élément retenu par la colonne.

Ces résultats très prometteurs mériteraient d'être approfondis.

Tout d'abord concernant la compréhension des mécanismes de formation des billes lors de leur mise en forme qui, à l'heure actuelle, est limitée. Le fait que la porosité originelle de la silice mésoporeuse disparaisse et qu'une autre porosité apparaisse uniquement en présence de bentonite pose question. Il serait intéressant, maintenant que la formulation optimale des billes est définie, d'utiliser d'autres silices mésoporeuses, aux propriétés poreuses différentes, pour voir si les mêmes phénomènes se produisent. Il serait également intéressant de comprendre dans quelles zones des billes, la bentonite se lie aux particules de silice. Est-elle répartie de façon homogène ? Pourquoi n'arrive-t-on pas à l'observer au microscope électronique alors qu'elle représente 30 % de la masse des billes ? Une meilleure compréhension de ces mécanismes pourrait également aider à limiter la solubilisation progressive de la silice des billes lors du fonctionnement en conditions acides. Cela permettrait notamment de limiter le lessivage du ligand lors des essais en mode continu. Peut-être que la taille des pores ou que la structure poreuse des billes a un impact sur ce phénomène. Une autre voie possible pour éviter le lessivage du ligand serait d'étudier l'effet d'un greffage des ligands sur ces matériaux, plutôt qu'une imprégnation, après l'étape de mise en forme.

En conclusion, la très bonne sélectivité pour le palladium de MCM-BENT@DOS, mise en évidence lors des essais sur des effluents industriels, confirme le potentiel de ce matériau pour une application dans le recyclage de ce platinoïde. De plus, l'avantage du matériau développé est sa flexibilité qui pourra être mise à profit dans un autre sujet d'étude (recyclage ou dépollution), sur d'autres éléments métalliques (lithium, terres rares, cobalt, etc.) car il suffira d'imprégner un autre ligand dans sa porosité.

VI. ANNEXES

VI.1 INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE I

Tableau VI.1 : Données des constantes de formation ($\log \beta$) des complexes du palladium(II) en milieu chlorure pour le tracé des diagrammes de spéciation. On prend également le produit ionique de l'eau $pK_e = -13,77$ et le pK_a de l'acide chlorhydrique $pK_a = -6,3$.

Composés	$\log \beta$	Références
PdOH^+	-0.65	Kitamura and Yui, 2010 ¹⁶
Pd(OH)_2	-3.11	Kitamura and Yui, 2010 ¹⁶
Pd(OH)_3^-	-14.20	Kitamura and Yui, 2010 ¹⁶
Pd(OH)_4^{2-}	-28.68	Byrne and Kump, 1992 ¹⁷
PdCl^+	4.47	Smith and Martell, 1981 ¹⁸
PdCl_2	7.74	Smith and Martell, 1981 ¹⁸
PdCl_3^-	10.2	Smith and Martell, 1981 ¹⁸
PdCl_4^{2-}	11.5	Smith and Martell, 1981 ¹⁸
$\text{PdCl}_3(\text{OH})^{2-}$	2.35	Byrne and Kump, 1992 ¹⁷
$\text{PdCl}_2(\text{OH})_2^{2-}$	-7.88	Byrne and Kump, 1992 ¹⁷
$\text{PdCl}(\text{OH})_3^{2-}$	-18.08	Byrne and Kump, 1992 ¹⁷

Tableau VI.2 : Données des constantes de formation ($\log \beta$) des complexes du platine(II) en milieu chlorure pour le tracé des diagrammes de spéciation. On prend également le produit ionique de l'eau $pK_e = -13,77$ et le pK_a de l'acide chlorhydrique $pK_a = -6,3$.

Composés	$\log \beta$	Références
PtCl^+	6.33	Azaroual <i>et al.</i> 2001 ²¹
PtCl_2	13.14	Azaroual <i>et al.</i> 2001 ²¹
PtCl_3^-	16.14	Azaroual <i>et al.</i> 2001 ²¹
PtCl_4^{2-}	17.66	Azaroual <i>et al.</i> 2001 ²¹

Tableau VI.3 : Données des constantes de formation ($\log \beta$) des complexes du rhodium(III) en milieu chlorure pour le tracé des diagrammes de spéciation. On prend également le produit ionique de l'eau $pK_e = -13,77$ et le pK_a de l'acide chlorhydrique $pK_a = -6,3$.

Composés	log β	Références
$\text{Rh}(\text{OH})^{2+}$	-3.1	Smith and Martell, 1981 ¹⁸
RhCl^{2+}	2.45	Cozzi <i>et al.</i> 1958 ²³
RhCl_2^+	4.54	Cozzi <i>et al.</i> 1958 ²³
RhCl_3	5.92	Cozzi <i>et al.</i> 1958 ²³
RhCl_4^-	7.08	Cozzi <i>et al.</i> 1958 ²³
RhCl_5^{2-}	8.68	Cozzi <i>et al.</i> 1958 ²³
RhCl_6^{3-}	8.36	Cozzi <i>et al.</i> 1958 ²³

Tableau VI.4 : Données des constantes de formation (log β) des complexes de l'or(III) en milieu chlorure pour le tracé des diagrammes de spéciation. On prend également le produit ionique de l'eau $p_k = -13,77$ et le p_k de l'acide chlorhydrique $p_k = -6,3$.

Composés	log β	Références
AuCl^{2+}	8,5	G. Charlot 1963 ⁸
AuCl_2^+	16,6	G. Charlot 1963 ⁸
AuCl_3	23,6	G. Charlot 1963 ⁸
AuCl_4^-	29,7	G. Charlot 1963 ⁸

VI.2 INFORMATION SUPPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE II

Les différents acides et bases minérales utilisés dans cette étude ainsi que leur pureté et leur fournisseur sont listés dans le Tableau VI.5.

Tableau VI.5 : Acides et bases minérales utilisées lors de cette étude.

Composé	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Acide chlorhydrique	HCl	37	VWR
Acide chlorhydrique*	HCl	35	Carl ROTH
Acide nitrique	HNO ₃	68	VWR
Acide nitrique*	HNO ₃	67-69	Fisher
Hydroxyde de sodium	NaOH	> 97	Carlo Erba Reagents

*de grade analytique pour analyse ICP-AES

Les différents ligands utilisés dans cette étude ainsi que leur pureté et leur fournisseur sont listés dans le Tableau VI.6.

Tableau VI.6 : Molécules utilisées comme ligands lors de cette étude

Composé	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Acide diisooctylthiophosphinique ou Cyanex® 302	C ₁₆ H ₃₅ OPS	85	Sigma-Aldrich
Aliquat® 336	C ₂₄ H ₅₂ NCl	-	Janssem chimica
Chlorure de trihexyl(tétradécyl)phosphonium ou Cyphos® IL 101	C ₃₂ H ₆₈ PCl	95	Sigma-Aldrich
Cyanex® 272	C ₁₆ H ₃₅ O ₂ P	-	Cytec
Oxyde de trioctylphosphine	C ₂₄ H ₅₁ PO	92	Sterm chemicals
Sulfure de dioctyle	C ₁₆ H ₃₄ S	96	Aldrich-Chemie
Trioctylamine	C ₂₄ H ₅₁ N	97	Aldrich-Chemie

- pas d'indication de pureté

Les différents réactifs organiques et inorganiques utilisés dans cette étude ainsi que leur pureté et leur fournisseur sont listés dans le

Tableau VI.7.

Tableau VI.7 : Réactifs de synthèse utilisés lors de cette étude

Composé	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Alginate de sodium		-	Sigma-Aldrich
Bentonite	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	-	Thermo scientific
Bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB)	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	≥ 98	Sigma-Aldrich
Pluronic® P-123	$POE_{20}POP_{70}POE_{20}$	-	BASF
Tétraéthylorthosilicate (TEOS)	$Si(OCH_2CH_3)_4$	98	Sigma-Aldrich

- pas d'indication de pureté

Les différents sels inorganiques d'ions métalliques utilisés dans cette étude ainsi que leur pureté et leur fournisseur sont listés dans le Tableau VI.8.

Tableau VI.8 : Sels métalliques utilisés lors de cette étude

Sel	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Chlorure de calcium	$CaCl_2$	90	Merck
Chlorure de calcium	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	-	SDS
Chlorure d'iridium (III)	$IrCl_3 \cdot xH_2O$	-	Sigma-Aldrich
Chlorure d'or (III)	$AuCl_3$	$\geq 99,99$	Sigma-Aldrich
Chlorure de palladium (II)	$PdCl_2$	99	Sigma-Aldrich
Chlorure de platine (IV)	$PtCl_4$	96	Sigma-Aldrich
Chlorure de rhodium (III)	$RhCl_3 \cdot xH_2O$	38-40 (Rh)	Sigma-Aldrich
Chlorure de ruthénium (III)	$RuCl_3 \cdot xH_2O$	-	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	$NaCl$	99-100,5	SDS

- pas d'indication de pureté

Les différents sels organiques et inorganiques utilisés dans cette étude ainsi que leur pureté et leur fournisseur sont listés dans le tableau Tableau VI.9.

Tableau VI.9 : Sels organiques et inorganiques utilisés lors de cette étude

Sel	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Ammoniaque	NH ₄ OH	35	Fisher
Thiourée	NH ₂ CSNH ₂	99,5	Merck

Les différents solvants organiques utilisés dans cette étude ainsi que leur pureté et leur fournisseur sont listés dans le Tableau VI.10.

Tableau VI.10 : Solvants organiques utilisé lors de cette étude

Composé	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Chloroforme	CHCl ₃	-	VWR
Éthanol absolu	EtOH	≥ 99,8	Carlo Erba Reagents
Méthanol	MeOH	≥ 99,9	Carlo Erba Reagents

- pas d'indication de pureté

VI.3 INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE III

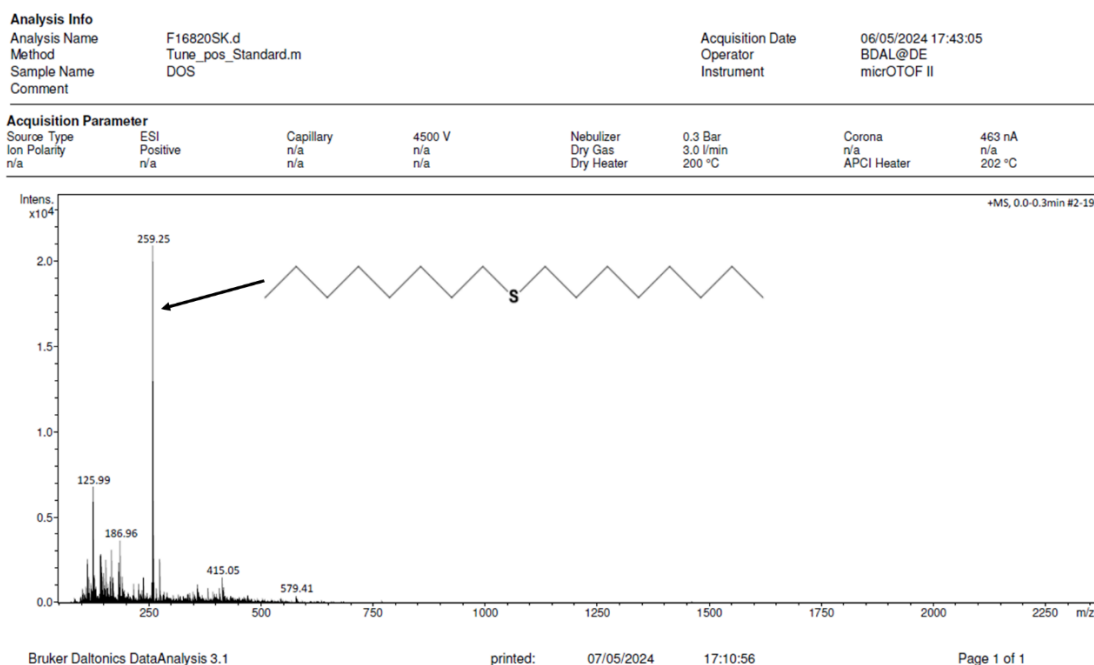


Figure VI.1 : Spectre de masse du sulfure de dioctyle (produit de référence) dont la masse molaire est 258,51 g.mol⁻¹.

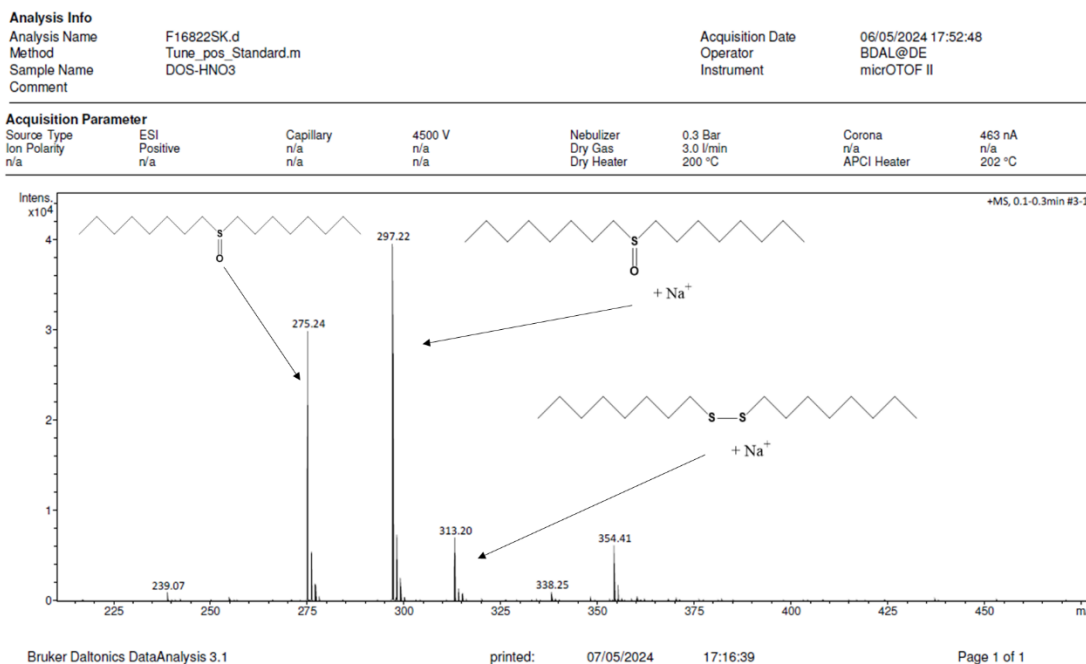


Figure VI.2 : Spectre de masse du sulfure de dioctyle après la mise en contact avec l'acide nitrique et proposition pour les produits de dégradation.

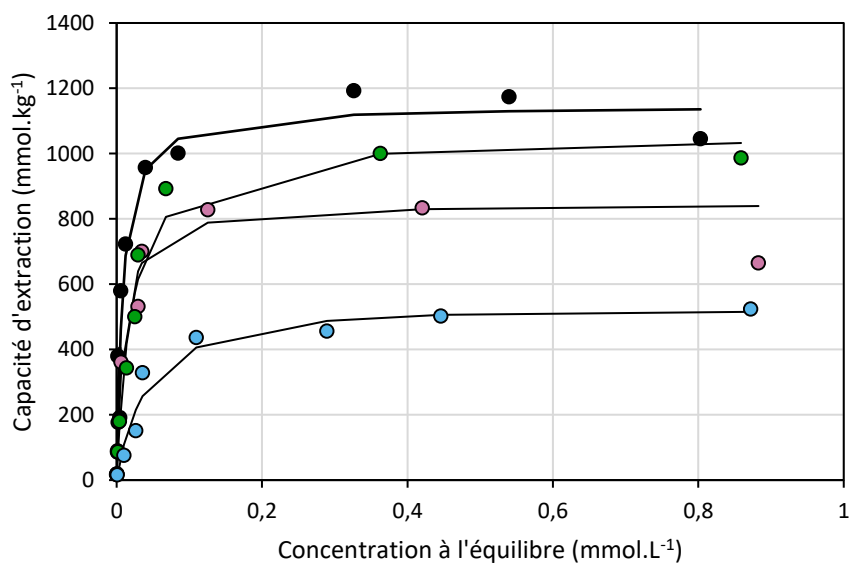


Figure VI.3: Isothermes d'extraction du palladium(II) (C_0 : de 0,018 à 1,88 mmol_{Pd}.L⁻¹ ; [adsorbant] = 1 g.L⁻¹ ; [HCl] = 0,12 mol.L⁻¹ ; vitesse d'agitation : 600 tr/min ; température : 25°C ± 1). Matériau Zhao (noir), Burkett (rose), Grün (vert) et Boos modifié (bleu) imprégnés à 100% de leur porosité avec de la trioctylamine.

VI.4 INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE IV

Tableau VI.11 : Composition des granules réalisées selon le protocole de Chandrasekar et al.

MCM-41 (g)	%m	TEOS (g)	%m	Méthyl-cellulose (g)	%m	Total (g)	H ₂ O (g)	%m (total)	Masse finale (g)	Re-marques
1,0017	56	0,39	22	0,3977	22	1,7894	3,2567	65	0,9449	
0,5043	58	0,1782	20	0,1935	22	0,876	1,5117	63		Trop liquide
0,5035	59	0,155	18	0,1981	23	0,8566	1,6009	65		Trop liquide
1,0003	59	0,3087	18	0,381	23	1,69	3,1302	65		Trop liquide
1,0118	50	0,607	30	0,3857	19	2,0045	3,1582	61		Trop liquide
1,0017	57	0,3592	21	0,3821	22	1,743	3,1766	65	0,959	
2,0948	75	0,307	11	0,3824	14	2,7842	3,2071	54		Trop liquide
2,0075	74	0,3076	11	0,3825	14	2,6976	1,5995	37		Trop liquide
2,0024	75	0,3025	11	0,3827	14	2,6876	2,7834	51	1,0632	
1,0256	59	0,3242	19	0,3824	22	1,7322	3,135	64	1,2647	Composition présentée
2,0226	75	0,311	11	0,3809	14	2,7145	3,1905	54		Trop liquide
2,0088	74	0,3101	11	0,3866	14	2,7055	3,138	54		Trop liquide
2,0001	74	0,3072	11	0,3815	14	2,6888	2,2682	46		Trop sec
2,0059	74	0,3062	11	0,3805	14	2,6926	2,7668	51		Trop sec
1,0015	75	0,1514	11	0,1909	14	1,3438	1,3882	51		Trop humide
1,0095	74	0,1586	12	0,191	14	1,3591	1,4037	51	1,0997	
1,0031	74	0,1578	12	0,192	14	1,3529	1,458	52		Trop liquide

Tableau VI.12 : Composition de l'étude préliminaire des billes de silice calcinées

Rapport silice/Alginate	Liant (%m)	Procédé	Silice	Séchage (80°C) (temps h)	Calcination (°C)	Remarque
60/40	-	-	Calcinée	48	550	Friable
80/20	50% TEOS	-	Calcinée	48	550	Friable
80/20	50% TEOS	-	Non Calcinée	48	550	Friable
80/20	50% TEOS	Mélangeage à sec	Calcinée	48	550	Friable
80/20	50% TEOS	Mélangeage à sec	Non Calcinée	48	550	Friable
80/20	30% Bentonite	Mélangeage à sec	Calcinée	48	550	Friable
80/20	-	-	Calcinée	48	550	Friable
80/20	-	-	Calcinée	24	550	Friable
80/20	-	-	Calcinée	0	550	Friable
60/40	-	-	Calcinée	48	800	Friable
80/20	50% TEOS	-	Calcinée	48	800	Friable
80/20	50% TEOS	-	Non Calcinée	48	800	Friable

80/20	50% TEOS	Mélan- geage à sec	Calci- née	48	800	Friable
80/20	50% TEOS	Mélan- geage à sec	Non Calci- née	48	800	Friable
80/20	30% Bento- nite	Mélan- geage à sec	Calci- née	48	800	Résistante
80/20	-	-	Calci- née	48	800	Friable
80/20	-	-	Calci- née	24	800	Friable
80/20	-	-	Calci- née	0	800	Friable

Tableau VI.13 : Composition massique et atomique de la première particule (zone 1) d'une bille de composition M obtenue par des mesures EDX.

Éléments	Proportion massique (%)	Proportion atomique (%)
O	24,2	51,6
Si	2,3	2,7
Ca	1,2	1,0
Al	0,9	1,1
Fe	71,4	43,5

Tableau VI.14 : Composition massique et atomique de la deuxième particule (zone 2) d'une bille de composition M obtenue par des mesures EDX.

Éléments	Proportion massique (%)	Proportion atomique (%)
O	22,6	48,7
Si	4,6	5,7
Ca	3,2	2,7

Al	0,2	0,3
Fe	68,7	42,5
Pb	0,7	0,1

Tableau VI.15 : Composition massique et atomique d'une bille de composition M après extraction de palladium(II) ($[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$) obtenue par des mesures EDX.

Éléments	Proportion massique (%)	Proportion atomique (%)
O	38,7	53,5
Si	32,2	25,4
Ca	1,1	0,6
Al	1,5	1,2
C	5,5	10,2
S	6,0	4,1
Cl	4,5	2,8
Pd	10,6	2,2

Tableau VI.16 : Composition massique et atomique d'une bille de composition M après élution ($[\text{HCl}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{thiourée}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) obtenue par des mesures EDX.

Éléments	Proportion massique (%)	Proportion atomique (%)
O	44,0	54,1
Si	45,6	31,9
Al	1,4	1,0
C	7,2	11,9
S	1,8	1,1

VI.5 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Pascal, P. *Traité de chimie minérale*, Masson et Cie.; Paris, 1932; Vol. XI.
- (2) Cabri, L. J. The Mineralogy of the Platinum-Group Elements. **1972**, 4 (3).
- (3) Labbé, J.-F.; Dupuy, J.-J. *Panorama 2012 du marché des platinoïdes*, Rapport public 63169; BRGM, 2014; pp 1–216.
- (4) Tackling the challenges in commodity markets and on raw materials, 2011.
- (5) Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability, 2020.
- (6) Livingstone, S. E. *The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum*, Comprehensive inorganic chemistry; Pergamon: Oxford Paris, 1975.
- (7) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Second Edition.; 1997.
- (8) CHARLOT, G. *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, 5ème édition.; MASSON & Cie: 120, boulevard saint-germain, Paris VIe, 1963.
- (9) Bernardis, F. L.; Grant, R. A.; Sherrington, D. C. A Review of Methods of Separation of the Platinum-Group Metals through Their Chloro-Complexes. *React. Funct. Polym.* **2005**, 65 (3), 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>.
- (10) Hubicki, Z.; Wołowicz, A. Studies of Removal of Palladium(II) Ions from Chloride Solutions on Weakly and Strongly Basic Anion Exchangers. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 159, 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.017>.
- (11) Grant, R.; Manzeik, L. Proceedings of IPMI Seminar on Precious Metals Recovery and Refining, 1989.
- (12) Louw, T. The Separation of Platinum and Gold from an Industrial Feed Solution, Nelson Mandela Metropolitan University, 2008.
- (13) Barakat, M. A.; Mahmoud, M. H. H.; Mahrous, Y. S. Recovery and Separation of Palladium from Spent Catalyst. *Appl. Catal.* **2006**, No. 301, 182–186.
- (14) Colombo, C.; Oates, C. J.; Monhemius, A. J.; Plant, J. A. Complexation of Platinum, Palladium and Rhodium with Inorganic Ligands in the Environment. *Geochim. Explor. Environ. Anal.* **2008**, 8, 91–101.
- (15) Castellino, L. PyES – An Open-Source Software for the Computation of Solution and Precipitation Equilibria. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2023**, 239, 104860. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2023.104860>.
- (16) Kitamura, A.; Yui, M. Reevaluation of Thermodynamic Data for Hydroxide and Hydrolysis Species of Palladium(II) Using the Bronsted-Guggenheim-Scatchard Model. **2010**, 47 (8), 760–770.
- (17) Byrne, R. H.; Kump, L. R. Comment on “Speciation of Aqueous Palladium(II) Chloride Solutions Using Optical Spectroscopies” by C. D. Tait, D. R. Janecky, and P. S. Z. Rogers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57 (5), 1151–1156. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90047-Z](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90047-Z).
- (18) Smith, R. M.; Martell, A. E. *Critical Stability Constants - Volume 4: Inorganic Complexes*, Plenum press, Nex York and London; Texas, 1981.
- (19) Lee, M. S.; Lee, J. Y.; Kumar, J. R.; Kim, J. S.; Sohn, J. S. Solvent Extraction of PtCl₄ from Hydrochloric Acid Solution with Alamine336. *Mater. Trans.* **2008**, 49 (12), 2823–2828. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008305>.
- (20) Nikoloski, A. N.; Ang, K.-L.; Centre, P. Review of the Application of Ion Exchange Resins for the Recovery of Platinum-Group Metals From Hydrochloric Acid Solutions. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2013**, 35 (6), 369–389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>.

- (21) Azaroual, M.; Romand, B.; Freyssinet, P.; Disnar, J.-R. Solubility of Platinum in Aqueous Solutions at 25°C and pHs 4 to 10 under Oxidizing Conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65* (24), 4453–4466. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00752-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00752-9).
- (22) Benguerel, E.; Demopoulos, G. P.; Harris, G. B. Speciation and Separation of Rhodium (III) from Chloride Solution a Critical Review. *Hydrometallurgy* **1996**, *40*, 135–152. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00086-I](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00086-I).
- (23) Cozzi, D.; Pantani, F. The Polarographic Behaviour of Rhodium(III) Chlorocomplexes. **1958**, *8*, 385–398.
- (24) Kononova, O. N.; Leyman, T. A.; Melnikov, A. M.; Kashirin, D. M.; Tselukovskaya, M. M. Ion Exchange Recovery of Platinum from Chloride Solutions. *Hydrometallurgy* **2010**, No. 100, 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.011>.
- (25) Kononova, O. N.; Goncharova, E. L.; Kashirin, D. M.; Kholmogorov, A. G.; Konontsev, S. G. Ion Exchange Recovery of Rhodium (III) from Chloride Solutions by Selective Anion Exchangers. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28* (3), 388–402. <https://doi.org/10.1080/07366291003684196>.
- (26) Matthey, J. PGM Market Report. **2023**.
- (27) Bihouix, P.; de Guillebon, B. *Quel Futur Pour Les Métaux?*, EDP Sciences.; 2010.
- (28) Heck, R. F. Palladium Reagents in Organic Synthesis. *Acad. Londn* **1985**.
- (29) Sonogashira, M.; Todha, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett* **1975**, 4467–4470.
- (30) Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1991**, No. 63, 419–422.
- (31) Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Scholl, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Soc.* **2000**, No. 122, 3783–3784.
- (32) Maus, V. An Update on Global Mining Land Use. *Sci. Data* **2022**.
- (33) Haxel, G. B.; Hedrick, J. B.; Orris, G. J. *Rare Earth Elements-Critical Resources for High Technology*, USGS, 2002; pp 1–4.
- (34) Kudryk, V.; Corrigan, D. A.; Liang, W. W. *Precious Metals : Mining, Extraction, and Processing*, Conference Proceedings - The Metallurgical Society of Aime; 1984.
- (35) Nassar, N. T.; Graedel, T. E.; Harper, E. M. By-Product Metals Are Technologically Essential but Have Problematic Supply. **2015**, *1* (3), 1–10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1400180>.
- (36) Blazy, P.; Jdid, E.-A. Métallurgie des platinoïdes - Minerais et procédés. **2003**, 1–12.
- (37) Graedel, T. E.; Cao, J. Metal Spectra as Indicators of Development. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107* (49), 20905–20910. <https://doi.org/10.1073/pnas.1011019107>.
- (38) Pitron, G. *La Guerre Des Métaux Rares. La Face Cachée de La Transition Énergétique et Numérique*, Institut Diderot.; Les déjeuners de l'institut Diderot; 2021.
- (39) Blazy, P.; Jdid, E.-A. Métallurgie des platinoïdes - Études de cas industriels. *Tech. Ing.* **2004**, 1–10.
- (40) Blazy, P.; Jdid, E.-A. Métallurgie extractive - Pyrométallurgie. *Tech. Ing.* **1998**, 1–25. <https://doi.org/DOI : 10.51257/a-v1-m2231>.
- (41) Chesné, A.; Pareau, D. Hydrométallurgie. *Tech. Ing.* **1988**, 1–20. <https://doi.org/DOI : 10.51257/a-v1-m2235>.
- (42) Association SystExt. *Controverses minière. Pour en finir avec certaines contrevérités sur la mine et les filières minérales*, SystExt; Volet 1; Paris, 2021.
- (43) Beath, C. B.; Westwood, R. J.; Cousins, C. A. Platinum Mining at Rustenburg. *Platin. Met. Rev.* **1961**, 102–108.
- (44) Mine de Platine Mogalakwena, Province Du Limpopo. *NS Energy*. <https://www.nsenerybusiness.com/projects/mogalakwena-platinum-mine-limpopo-province/>.

- (45) Gouldsmith, A. F. S.; Wilson, B. Extraction and Refining of the Platinum Metals. *Platin. Met. Rev.* **1963**, 136–143.
- (46) Izatt, R. M.; Bruening, R. L.; Bruening, M. L.; Tarbet, B. J.; Krakowiak, K. E.; Bradshaw, J. S.; Christensen, J. J. Removal and Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions Using a Silica-Gel-Bonded Macrocycle System. *Anal. Chem.* **1988**, *60* (17), 1825–1826. <https://doi.org/10.1021/ac00168a035>.
- (47) Ehrlich, H. V.; Buslaeva, T. M.; Maryutina, T. A. Trends in Sorption Recovery of Platinum Metals: A Critical Survey. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2017**, *62* (14), 1797–1818. <https://doi.org/10.1134/S0036023617140030>.
- (48) Izatt, R. M.; Izatt, S. R.; Bruening, R. L.; Izatt, N. E.; Moyer, B. A. Challenges to Achievement of Metal Sustainability in Our High-Tech Society. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (8), 2451–2475. <https://doi.org/10.1039/C3CS60440C>.
- (49) Nuss, P.; Eckelman, M. J. Life Cycle Assessment of Metals: A Scientific Synthesis. *PLoS ONE* **2014**, *9* (7), 1–12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0101298>.
- (50) Lottermoser, B. G. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, 3rd ed.; Springer: Heidelberg ; New York, 2010.
- (51) Briffa, J. Heavy Metal Pollution in the Environment and Their Toxicological Effects on Humans. *Heliyon* **2020**, No. 6, 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.
- (52) Sumi, L.; Grestring, B. *Polluting the Future : How Mining Companies Are Contaminating Our Nation's Waters in Perpetuity*, 2013.
- (53) Barreau, B.; Hossie, G.; Lutfalla, S. Approvisionnement en métaux critiques. **2013**.
- (54) Scheidel, A. Environmental Conflicts and Defenders_ A Global Overview. *Glob. Environ. Change* **2020**, *63*, 102104. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2020.102104>.
- (55) Chevrel, S.; Charles, N.; Christmann, P.; Lamouille, B.; Blanchard, F.; Guillauneau, J.-C.; Kister, P. Le concept de "mine responsable," 2017.
- (56) Appel à Projets "Métaux Critiques," 2022.
- (57) Vidal, F. Russia's Mining Strategy: Geopolitical Ambitions and Industrial Challenges. **2023**, No. 43.
- (58) Braux, C.; Christmann, P. Facteurs de criticité et stratégies publiques française et européenne. Enjeux et réponses. *HAL* **2012**, 48–55. <https://hal-brgm.archives-ouvertes.fr/hal-01059644>.
- (59) 2023 Critical Materials Assessment. **2023**.
- (60) Critical Minerals for India, 2023.
- (61) Cui, J.; Forsberg, E. Mechanical Recycling of Waste Electric and Electronic Equipment: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2003**, *B99*, 243–263. [https://doi.org/doi:10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/doi:10.1016/S0304-3894(03)00061-X).
- (62) Geldron, A. Métaux stratégiques : la mine urbaine française: *Ann. Mines - Responsab. Environ.* **2016**, *N° 82* (2), 67–73. <https://doi.org/10.3917/re1.082.0067>.
- (63) Blazy, P.; Jehanne, Y. Recyclage des métaux précieux. *Tech. Ing.* **2002**, 1–20.
- (64) Monier, V.; Escalon, V.; Cassowitz, L.; Massari, F.; Deprouw, A. *Etude Du Potentiel de Recyclage de Certains Métaux Rares*, Etude Partie 1; ADEME, 2010; pp 1–222.
- (65) Deprouw, A.; Borie, M.; Rouquette, L.; Moriceau, S. Equipements Électriques Électroniques. *Ext. Innov. Croissance* **2022**, 112.
- (66) Benech, F. *Etat de l'art des technologies de recyclage de certains DEEE : PAM, tubes cathodiques, cartes et composants électroniques*; ADEME, 2008.

- (67) Oguchi, M.; Sakanakura, H.; Terazono, A.; Takigami, H. Fate of Metals Contained in Waste Electrical and Electronic Equipment in a Municipal Waste Treatment Process. *Waste Manag.* **2012**, *32* (1), 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.012>.
- (68) Bonggotgetsakul, Y. Y. N.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Recovery of Gold from Aqua Regia Digested Electronic Scrap Using a Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropene) (PVDF-HFP) Based Polymer Inclusion Membrane (PIM) Containing Cyphos® IL 104. *J. Membr. Sci.* **2016**, *514*, 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.002>.
- (69) *Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure: This Is Report 2b of the Global Metal Flows Working Group of the International Resource Panel of UNEP*, UNEP, Ed.; International resource panel; United Nations Environment Programme: Nairobi, Kenya, 2013.
- (70) Cui, J.; Zhang, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158* (2–3), 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- (71) Elamari, K. Traitement hydrométallurgique en milieux acides des boues d'électroaffinage du cuivre, Université de Lorraine, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993.
- (72) Michel, R. Métallurgie de l'or. *Élabor. Recycl. Métaux* **1985**, 1–6. <https://doi.org/10.51257/a-v1-m2384>.
- (73) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **1963**, *85* (27), 1–7.
- (74) Pearson, R. G. The HSAB Principle — More Quantitative Aspects. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *240*, 93–98. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04648-8](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04648-8).
- (75) Duffus, J. H. "Heavy Metals"- a Meaningless Term? *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 793–807.
- (76) Hancock, R. D.; Martell, A. E. Ligand Design for Selective Complexation of Metal Ions in Aqueous Solution. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875–1914. <https://doi.org/10.1021/cr00098a011>.
- (77) Bernardis, F. L.; Grant, R. A.; Sherrington, D. C. A Review of Methods of Separation of the Platinum-Group Metals through Their Chloro-Complexes. *React. Funct. Polym.* **2005**. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>.
- (78) Binnemans, K.; Jones, P. T. The Twelve Principles of Circular Hydrometallurgy. *J. Sustain. Metall.* **2023**, *9*, 1–25. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00636-3>.
- (79) Gindin, L. M.; Ivanova, S. N.; Mazurova, A. A.; Mironova, L. Ya. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, No. 10, 269.
- (80) Gindin, L. M.; Ivanova, S. N.; Mazurova, A. A.; Vasilyeva, A. A.; Mironova, L. Ya.; Sokolova, A. P.; Smirnov, P. P. *Solvent Extr. Chem.* **1967**, 433.
- (81) Ivanova, S. N.; Chernyaeva, A. P.; Gindin, L. M.; Chernobrov, A. S. *IzvSIBOtDAkadNauk SSSR* **1978**, No. 6, 74.
- (82) Ivanova, S. N.; Gindin, L. M.; Chernyaeva, A. P.; Chernobrov, A. S.; Shaidurova, N. N. *IzvSIBOtDAkadNauk SSSR* **1978**, No. 6, 68.
- (83) Mazurova, A. A.; Gindin, L. M. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, No. 10, 263.
- (84) Selezneva, S. N.; Ivanova, S. N.; Gindin, L. M. *IzvSIBOtDAkadNauk SSSR* **1982**, No. 6, 107.
- (85) Swain, B. Separation of Platinum and Palladium from Chloride Solution by Solvent Extraction Using Alamine 300. *Hydrometallurgy* **2010**, *104*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.013>.
- (86) Ruhela, R.; Singh, A. K.; Tomar, B. S.; Hubli, R. C. Separation of Palladium from High Level Liquid Waste – A Review. *RSC Adv.* **2014**, No. 4, 24344–24350. <https://doi.org/10.1039/c4ra02024c>.
- (87) Inoue, K.; Furusawa, T.; Nagamatsu, I.; Baba, Y.; Yoshizuka, K. Solvent Extraction of Palladium(II) with Trioctylmethylammonium Chloride. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1988**, *6* (5), 755.
- (88) Wei, W.; Cho, C.-W.; Kim, S.; Song, M.-H.; Bediako, J. K.; Yun, Y.-S. Selective Recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) from Aqueous Solutions by Liquid–Liquid Extraction Using Ionic

- Liquid Aliquat-336. *J. Mol. Liq.* **2016**, *216*, 18–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mol-liq.2016.01.016>.
- (89) Peng, C.-Y.; Tsai, T.-H. Recovery of Palladium(II) from Acidic Chloride Solution Using Kerosene Containing Tri-n-Octyl/Decyl Amine (Alamine 336). *Desalination Water Treat.* **2012**, *47*(1–3), 105–111. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.696803>.
- (90) Peng, C.-Y.; Tsai, T.-H. Solvent Extraction of Palladium(II) from Acidic Chloride Solutions Using Tri-Octyl/Decyl Ammonium Chloride (Aliquat 336). *Desalination Water Treat.* **2014**, *52*, 1101–1108. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.826616>.
- (91) Nguyen, T. H.; Kumar, B. N.; Lee, M. S. Selective Recovery of Fe(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III) and Ce(III) from Simulated Leach Liquors of Spent Automobile Catalyst by Solvent Extraction and Cementation. *Korean J Chem Eng* **2016**, *33*, 2684–2690. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0123-5>.
- (92) Nguyen, T. H.; Sonu, C. H.; Lee, M. S. Separation of Platinum(IV) and Palladium(II) from Concentrated Hydrochloric Acid Solutions by Mixtures of Amines with Neutral Extractants. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *32*, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.022>.
- (93) Mezhov, E. A.; Kuchumov, V. A.; Druzhnikov, V. V. Study of Extraction of Palladium from Nitric Acid Solutions with Nitrogen-Containing Compounds, as Applied to Recovery of Fission Palladium from Spent Nuclear Fuel of Nuclear Power Plants: 1. Extraction and Backwashing Conditions. **2002**, *44* (2), 135–140.
- (94) Tong, Y.; Wang, C.; Li, J.; Yang, Y. Extraction Mechanism, Behavior and Stripping of Pd(II) by Pyridinium-Based Ionic Liquid from Hydrochloric Acid Medium. *Hydrometallurgy* **2014**, No. 147–148, 164–169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.016>.
- (95) Mikhailov, V. A.; Torgov, V. G.; Gilbert, E. N.; Mazalov, L. N.; Nikolaev, A. V. *Proc. ISEC* **1971**, 1112.
- (96) Vanifatova, N. G.; Seryakova, I. V.; Zolotov, Yu. A. Extraction of Metals with Neutral Sulfur-containing Compounds. *Nauk* **1980**.
- (97) Barnes, J. E.; Edwards, J. D. *Chem. Ind.* **1982**, No. 151.
- (98) Mojcki, M. *Talanta* **1978**, *25*(163).
- (99) Al-Bazi, S. J.; Freiser, H. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1987**, *5* (2), 265.
- (100) Yuan, C.; Ma, H.; Cao, J.; Zhou, L.; Luo, R. Studies on the Structural Effect of Dialkyl(Aryl) Sulfides in Gold and Palladium Extraction. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1988**, *6* (5), 739–753.
- (101) Pan, L.; Zhang, Z. Solvent Extraction and Separation of Palladium(II) and Platinum(IV) from Hydrochloric Acid Medium with Dibutyl Sulfoxide. *Miner. Eng.* **2009**, No. 22, 1271–1276. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.07.006>.
- (102) Yu, P.; Huang, K.; Zhang, C.; Xie, K.; He, X.; Liu, H. One-Step Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium: A Three-Liquid-Phase Extraction Approach. *Ind Eng Chem Res* **2011**, No. 50, 9368–9376. <https://doi.org/10.1021/ie200883u>.
- (103) Zhang, C.; Huang, K.; Yu, P.; Liu, H. Salting-out Induced Three-Liquid-Phase Separation of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III) in System of S2O1AcetonitrileNaClÀwater. *Sep. Purification Technol.* **2011**, No. 80, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.011>.
- (104) Zhang, C. Sugaring-out Three-Liquid-Phase Extraction and One-Step Separation of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III). *Sep. Purification Technol.* **2012**, No. 87, 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.032>.
- (105) Shukla, J. P.; Singh, R. K.; Sawant, S. R.; Varadarajan, N. Liquid-Liquid Extraction of Palladium(II) from Nitric Acid 3 by Bis(2-Ethylhexyl) Sulphoxide. *Anal. Chim. Acta* **1993**, No. 276, 181–187.

- (106) Preston, J. S.; du Preez, A. C. Solvent Extraction of Platinum-Group Metals from Hydrochloric Acid Solutions by Dialkyl Sulphoxides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20* (3), 359–374. <http://dx.doi.org/10.1081/SEI-120004810>.
- (107) Sarkar, S. G.; Dhadke, P. M. Liquid-Liquid Extraction of Palladium(II) with Cyanex 302. *Indian J. Chem. Technol.* **2000**, *7*, 109–111.
- (108) Zhidkova, T. I.; Belova, V. V.; Brenno, Y. Y.; Zhidkov, L. L.; Khol'kin, A. I. Palladium Extraction by a Cyanex 301-Based Binary Extractant from Chloride Solutions. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **2009**, *54* (9), 1573–1578. <https://doi.org/10.1134/S0036023609090277>.
- (109) Mhaske, A. A.; Dhadke, P. M. Extraction Separation Studies of Rh, Pt and Pd Using Cyanex 921 in Toluene—a Possible Application to Recovery from Spent Catalysts. *Hydrometallurgy* **2001**, *61*, 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00152-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00152-9).
- (110) Gupta, B. Extraction and Separation of Platinum, Palladium and Rhodium Using Cyanex 923 and Their Recovery from Real Samples. *Hydrometallurgy* **2013**, *134* (135), 11–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.001>.
- (111) Ayanda, O. S.; Adekola, F. A.; Baba, A. A.; Ximba, B. J.; Fatoki, O. S. Application of Cyanex® Extractant in Cobalt/Nickel Separation Process by Solvent Extraction. *Int. J. Phys. Sci.* **2013**, *8* (3), 89–97. <https://doi.org/10.5897/IJPS12.135>.
- (112) Nowotny, C.; Halwachs, W.; Schügerl, K. Recovery of Platinum, Palladium and Rhodium from Industrial Process Leaching Solutions by Reactive Extraction. *Sep. Purif. Technol.* **1997**, No. 12, 135–144. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(97\)00170-0](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(97)00170-0).
- (113) Cherkasov, R. A.; Garifzyanov, A. R.; Zakharov, S. V.; Vinokurov, A. V.; Galkin, V. I. Liquid Extraction of Noble Metal Ions with Bis(=)-Aminophosphonates). **2006**, *76* (3), 438–441.
- (114) Men'shikov, V. I.; Voronova, I. Y.; Proidakova, O. A.; Malysheva, S. F.; Ivanova, N. I.; Belogorlova, N. A.; Gusarova, N. K.; Tro, B. A. Preconcentration of Gold, Silver, Palladium, Platinum, and Ruthenium with Organophosphorus Extractants. **2009**, *82* (2), 189–195.
- (115) Nguyen, V. T.; Kim, M.; Jeong, J.; Cote, G. Highly Selective Separation of Individual Platinum Group Metals (Pd, Pt, Rh) from Acidic Chloride Media Using Phosphonium-Based Ionic Liquid in Aromatic Diluent. *RSC Adv.* **2016**, 1–38. <https://doi.org/10.1039/C6RA09328K>.
- (116) Papaiconomou, N.; Svecova, L.; Bonnaud, C.; Cathelin, L.; Billard, I.; Chainet, E. Possibilities and Limitations in Separating Pt(IV) from Pd(II) Combining Imidazolium and Phosphonium Ionic Liquids. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (20131–20138), 7. <https://doi.org/10.1039/c5dt03791c>.
- (117) Svecova, L.; Papaiconomou, N.; Billard, I. Quantitative Extraction of Rh(III) Using Ionic Liquids and Its Simple Separation from Pd(II). *Dalton Trans.* **2016**, No. 45, 15162–15169. <https://doi.org/10.1039/C6DT02384C>.
- (118) Cieszynska, A.; Wisniewski, M. Selective Extraction of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions with Phosphonium Extractants. *Sep. Purification Technol.* **2011**, *80*, 385–389. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.001>.
- (119) Cieszynska, A.; Wisniewski, M. Extraction of Palladium(II) from Chloride Solutions with Cyphos®IL 101/Toluene Mixtures as Novel Extractant. *Sep. Purification Technol.* **2010**, *73*, 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.001>.
- (120) Cieszynska, A.; Wisniewski, M. Extractive Recovery of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions with Cyphos®IL 104. *Hydrometallurgy* **2012**, No. 113–114, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.006>.
- (121) Regel-Rosocka, M.; Rzelewska, M.; Baczynska, M.; Janus, M.; Wisniewski, M. Removal of Palladium(II) from Aqueous Chloride Solutions with Cyphos Phosphonium Ionic Liquids as

- Metal Ion Carriers Fo Liquid-Liquid Extraction and Transport across Polymer Inclusion Membranes. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2014**, *51* (2), 621–631. <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp150221>.
- (122) Shen, Y. F.; Xue, W. Y. Recovery Palladium, Gold and Platinum from Hydrochloric Acid Solution Using 2-Hydroxy-4-Sec-Octanoyl Diphenyl-Ketoxime. *Sep. Purification Technol.* **2007**, *56*, 278–283. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.001>.
- (123) Dakshinamoorthy, A.; Dhami, P. S.; Naik, P. W.; Dudwadkar, N. L.; Munshi, S. K.; Dey, P. K.; Venugopal, V. Separation of Palladium from High Level Liquid Waste of PUREX Origin by Solvent Extraction and Precipitation Methods Using Oximes. *Desalination* **2008**, *232*, 26–36. <https://doi.org/doi:10.1016/j.desal.2007.11.052>.
- (124) Cleare, M. J.; Charlesworth, P.; Bryson, D. J. Solvent Extraction in Platinum Group Metal Processing. *Chem Tech Biotechnol* **1979**, No. 29, 210–214.
- (125) Rane, M. V.; Venugopal, V. Study on the Extraction of Palladium(II) and Platinum(IV) Using LIX 84I. *Hydrometallurgy* **2006**, No. 84, 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.04.005>.
- (126) Reddy, B. R.; Raju, B.; Lee, J. Y.; Park, H. K. Process for the Separation and Recovery of Palladium and Platinum from Spent Automobile Catalyst Leach Liquor Using LIX 84I and Alamine 336. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *180*, 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.022>.
- (127) Rane, M. V. PGM Ore Processing : LIX Reagents for Palladium Extraction & Platinum Stripping from Alamine 336 Using NaOH-NaCl. *Miner. Eng.* **2019**, *138*, 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.044>.
- (128) Marcus, Y.; Kertes, A. S. *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley - Interscience; 1969.
- (129) Lee, J.; Kurniawan; Hong, H.-J.; Chung, K. W.; Kim, S. Separation of Platinum, Palladium and Rhodium from Aqueous Solutions Using Ion Exchange Resin: A Review. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *246*, 116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>.
- (130) Zagorodni, A. A. *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*, Elsevier: Amsterdam London, 2007.
- (131) Hubicki, Z.; Leszczynska, M. Studies of Sorption of Pd(II) Microquantities on Strongly Basic Polyacrylate Anion Exchangers. *Desalination* **2005**, *175*, 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.013>.
- (132) Wołowicz, A.; Hubicki, Z. Comparison of Strongly Basic Anion Exchange Resins Applicability for the Removal of Palladium(II) Ions from Acidic Solutions. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.092>.
- (133) Kovacheva, P.; Djingova, R. Ion-Exchange Method for Separation and Concentration of Platinum and Palladium for Analysis of Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *464*, 7–13. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00428-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00428-2).
- (134) Gaita, R.; Al-Bazi, S. An Ion-Exchange Method for Selective Separation of Palladium, Platinum and Rhodium from Solutions Obtained by Leaching Autootive Catalytic Converters. *Talanta* **1995**, *42* (2), 249–255. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)00246-o](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)00246-o).
- (135) Fujiwara, M.; Matsushita, T.; Kobayashi, T.; YamashoJI, Y.; Tanaka, M. Preparation of an Anion-Exchange Resin with Quaternary Phosphonium Chloride and Its Adsorption Behaviour for Noble Metal Ions. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *274*, 293–297. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)80478-4](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)80478-4).

- (136) Wołowicz, A.; Hubicki, Z. Palladium(II) Complexes Adsorption from the Chloride Solutions with Macrocomponent Addition Using Strongly Basic Anion Exchange Resins, Type 1. *Hydrometallurgy* **2009**, *98*, 20–212. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.021>.
- (137) Antico, E.; Masana, A.; Salvado, V.; Hidalgo, M.; Valiente, M. Adsorption of Palladium by Glycolmethacrylate Chelating Resins. *Anal. Chim. Acta* **1994**, *296*, 325–332.
- (138) Iglesias, M.; Antico, E.; Salvado, V. Recovery of Palladium(II) and Gold(III) from Diluted Liquors Using the Resin Duolite GT-73. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *381*, 61–67. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00707-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00707-7).
- (139) Congost, M. A.; Salvatierra, D.; Marqués, G.; Bourdelande, J. L.; Font, J.; Valiente, M. A Novel Phosphine Sulphide Functionalized Polymer for the Selective Separation of Pd(II) and Au(III) from Base Metals. *React. Funct. Polym.* **1996**, *28*, 191–200. [https://doi.org/10.1016/1381-5148\(95\)00072-0](https://doi.org/10.1016/1381-5148(95)00072-0).
- (140) Hahn, S.; Traeger, J.; Holdt, H.-J. Solid-Phase Extraction of Pt(IV) with Dialkyl- (Hexane-1,6-Diyl) Phosphate Modified Merrifield Resins from Aqueous Chloride Media in Column Operations. *Sep. Sci. Technol.* **2015**, *50*, 191–206. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.968264>.
- (141) Myasoedova, G. V.; Zaharchenko, E. A.; Mokhodoeva, O. B.; Kubrakova, I. V.; Nikashina, V. A. Sorption Preconcentration of Platinum-Group Metals with Filled Fibrous POLYORGS Sorbents. *J. Anal. Chem.* **2004**, *59* (6), 536–540. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000030873.88087.f0>.
- (142) Mokhodoeva, O. B.; Myasoedova, G. V.; Kubrakova, I. V. Sorption Preconcentration in Combined Methods for the Determination of Noble Metals. *J. Anal. Chem.* **2007**, *62* (7), 607–622. <https://doi.org/10.1134/S1061934807070027>.
- (143) Xiao, Q.; Song, L.; Wang, X.; Xu, H.; He, L.; Li, Q.; Ding, S. Highly Efficient Extraction of Palladium(II) in Nitric Acid Solution by a Phenanthroline-Derived Diamide Ligand. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *280* (119805), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119805>.
- (144) Rovira, M.; Hurtado, L.; Cortina, J. L.; Arnaldos, J.; Sastre, A. M. Recovery of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions Using Impregnated Resins Containing Alamine 336. *React. Funct. Polym.* **1998**, *38* (2–3), 279–287. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00038-8).
- (145) Kabay, N.; Cortina, J. L.; Trochimczuk, A.; Streat, M. Solvent-Impregnated Resins (SIRs) – Methods of Preparation and Their Applications. *React. Funct. Polym.* **2010**, *70* (8), 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>.
- (146) Sharma, S.; Krishna Kumar, A. S.; Rajesh, N. A Perspective on Diverse Adsorbent Materials to Recover Precious Palladium and the Way Forward. *RSC Adv.* **2017**, *7* (82), 52133–52142. <https://doi.org/10.1039/C7RA10153H>.
- (147) Kumar, A. S. K.; Sharma, S.; Reddy, R. S.; Barathi, M.; Rajesh, N. Comprehending the Interaction between Chitosan and Ionic Liquid for the Adsorption of Palladium. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *72*, 633–639. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.002>.
- (148) Sayın, M.; Can, M.; Imamoglu, M.; Arslan, M. 1,3,5-Triazine-Pentaethylenehexamine Polymer for the Adsorption of Palladium (II) from Chloride-Containing Solutions. *React. Funct. Polym.* **2015**, *88*, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.02.003>.
- (149) Tsyurupa, M. P.; Davankov, V. A. Porous Structure of Hypercrosslinked Polystyrene: State-of-the-Art Mini-Review. *Funct. Polym.* **2006**, *66*, 768–779. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.11.004>.

- (150) Sabermahani, F.; Saeidi, M.; Sharifzade, V. Removal of Nickel(II) and Palladium(II) from Surface Waters. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2012**, *27* (1), 15–23. <https://doi.org/10.4314/bcse.v27i1.2>.
- (151) Sabermahani, F.; Taher, M. A. Flame Atomic Absorption Determination of Palladium after Separation and Preconcentration Using Polyethyleneimine Water-Soluble Polymer/Alumina as a New Sorbent. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25* (7), 1102–1106. <https://doi.org/10.1039/b927405g>.
- (152) Trieu, Q. A.; Pellet-Rostaing, S.; Arrachart, G.; Traore, Y.; Kimbel, S.; Daniele, S. Interfacial Study of Surface-Modified ZrO₂ Nanoparticles with Thiocetic Acid for the Selective Recovery of Palladium and Gold from Electronic Industrial Wastewater. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *237*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116353>.
- (153) Gys, N.; Pawlak, B.; Lufungula, L. L.; Marcoen, K.; Wyns, K.; Baert, K.; Atia, T. A.; Spooren, J.; Adriaensens, P.; Blockhuys, F.; Hauffman, T.; Meynen, V.; Mullens, S.; Michiels, B. Selective Pd Recovery from Acidic Leachates by 3-Mercaptopropylphosphonic Acid Grafted TiO₂: Does Surface Coverage Correlate to Performance? *RSC Adv.* **2022**, *12* (55), 36046–36062. <https://doi.org/10.1039/D2RA07214A>.
- (154) Izatt, R. M.; Izatt, S. R.; Izatt, N. E.; Krakowiak, K. E.; Bruening, R. L.; Navarro, L. Industrial Applications of Molecular Recognition Technology to Separations of Platinum Group Metals and Selective Removal of Metal Impurities from Process Streams. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2236–2245. <https://doi.org/10.1039/C4GC02188F>.
- (155) Yanagisawa, T. The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.
- (156) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- (157) Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Stucky, G. D. Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array. *Science* **1995**, *268*, 1324–1327. <https://doi.org/10.1126/science.268.5215.1324>.
- (158) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279*, 1–6. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- (159) Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science* **1995**, *269*, 1242–1244. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>.
- (160) Jansen, J. C.; Shan, Z.; Maschmeyer, Th.; Marchese, L.; Zhou, W.; Puil, N. v. d. A New Templating Method for Three-Dimensional Mesopore Networks. *Chem. Commun.* **2001**, 713–714. <https://doi.org/10.1039/b101000j>.
- (161) Blin, J. L.; Léonard, A.; Su, B. L. Well-Ordered Spherical Mesoporous Materials CMI-1 Synthesized via an Assembly of Decaoxyethylene Cetyl Ether and TMOS. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3542–3553. <https://doi.org/10.1021/cm0011965>.
- (162) Matos, J. R.; Kruk, M.; Mercuri, L. P.; Jaroniec, M.; Zhao, L.; Kamiyama, T.; Terasaki, O.; Pinnavaia, T. J.; Liu, Y. Ordered Mesoporous Silica with Large Cage-Like Pores: Structural Identification and Pore Connectivity Design by Controlling the Synthesis Temperature and Time. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 821–829. <https://doi.org/10.1021/ja0283347>.
- (163) Bongur, R. Encapsulation de molécules organiques au sein de silices mésoporeuses. Thèse, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2010.

- (164) Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. Verified Syntheses of Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *125*, 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>.
- (165) Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silica by Co-Condensation of Siloxane and Organosiloxane Precursors. *Chem Commun* **1996**, 1368–1367. <https://doi.org/10.1039/CC9960001367>.
- (166) Boos, A.; Intasiri, A.; Brunette, J.-P.; Leroy, M. J. F. Surfactant-Templated Silica Doped with 1-Phenyl-3-Methyl-4-Stearoylpyrazol-5-One (HPMSP) as a New Sorbent. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 886–889. <https://doi.org/10.1039/b110659g>.
- (167) Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 207–216. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00255-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00255-8).
- (168) de Monredon - Senani, S. Interaction Organosilanes / Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux. Matériaux, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2004.
- (169) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- (170) Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. Verified Syntheses of Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *125*, 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>.
- (171) Chu, Z.; Dreiss, C. A.; Feng, Y. Smart Wormlike Micelles. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 1–30. <https://doi.org/10.1039/c3cs35490c>.
- (172) Hoffmann, H. Fascinating Phenomena in Surfactant Chemistry. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 116–129. <https://doi.org/10.1002/adma.19940060204>.
- (173) Anderson, M. T.; Martin, J. E.; Odinek, J. G.; Newcomer, P. P. Surfactant-Templated Silica Mesophases Formed in Water:Cosolvent Mixtures. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 311–321. <https://doi.org/10.1021/cm9704600>.
- (174) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- (175) Lin, W. New Mineralization Agents for the Synthesis of MCM-4. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 187–196.
- (176) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. *Nature* **1994**, *368*, 317–321. <https://doi.org/10.1038/368317a0>.
- (177) Huynh, J.; Palacio, R.; Safizadeh, F.; Lefèvre, G.; Descostes, M.; Eloy, L.; Guignard, N.; Rousseau, J.; Royer, S.; Tertre, E.; Batonneau-Gener, I. Adsorption of Uranium over NH₂-Functionalized Ordered Silica in Aqueous Solutions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (18), 15672–15684. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16158>.
- (178) Huynh, J.; Palacio, R.; Allavena, A.; Gallard, H.; Descostes, M.; Mamède, A.-S.; Royer, S.; Tertre, E.; Batonneau-Gener, I. Selective Adsorption of U(VI) from Real Mine Water Using an NH₂-Functionalized Silica Packed Column. *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126912>.
- (179) Tikhomirova, T. I.; Fadeeva, V. I.; Kudryavtsev, G. V.; Nesterenko, P. N.; Ivanov, V. M.; Savitchev, A. T.; Smirnova, N. S. Sorption of Noble-Metal Ions Silica with Chemically Bonded

- Nitrogen-Containing Ligands. *Talanta* **1991**, *38*(3), 267–274. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80046-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(91)80046-3).
- (180) Volchkova, E. V.; Boryagina, I. V.; Buslaeva, T. M.; Ablizov, A. A.; Bodnar, N. M.; Ehrlich, E. V. Sorption of Palladium(II) from Nitric Acid Solutions by Silica Modified with Amino Groups. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **2016**, *57* (5), 405–411. <https://doi.org/10.3103/S1067821216050175>.
- (181) Seshardi, T.; Haupt, H.-J. Silica-Immobilized 2-[(2-(Triethoxysilyl)Ethyl)Thio]Aniline as a Selective Sorbent for the Separation and Preconcentration of Palladium. *Anal Chem* **1988**, *60*, 47–52. <https://doi.org/10.1021/ac00152a013>.
- (182) Sharma, R. K.; Pandey, A.; Gulati, S.; Adholeya, A. An Optimized Procedure for Preconcentration, Determination and on-Line Recovery of Palladium Using Highly Selective Diphenyldiketone-Monothiosemicarbazone Modified Silica Gel. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *209* (210), 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.022>.
- (183) Bai, F.; Ye, G.; Chen, G.; Wei, J.; Wang, J.; Chen, J. Highly Selective Recovery of Palladium by a New Silica-Based Adsorbent Functionalized with Macrocyclic Ligand. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *106*, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.12.021>.
- (184) Kang, T.; Park, Y.; Yi, J. Highly Selective Adsorption of Pt²⁺ and Pd²⁺ Using Thiol-Functionalized Mesoporous Silica. *Ind Eng Chem Res* **2004**, *43*, 1478–1484. <https://doi.org/10.1021/ie030590k>.
- (185) Losev, V. N.; Trofimchuk, A. K.; Bartsev, V. M. Complexation of Palladium and Platinum on Silica Gel with Grafted N-(2,6-Dimethyl-4-Methyltriphenylphosphonium Chloride)-Phenyl-N'-Propylthiourea Groups. *Theor. Exp. Chem.* **2000**, *36* (3), 173–177. <https://doi.org/0040-5760/00/3603-0173525.00>.
- (186) Lotfi Zadeh Zhad, H. R.; Sadeghi, O.; Amini, M. M.; Tavassoli, N.; Banitaba, M. H.; Davarani, S. S. H. Extraction of Ultra Trace Amounts of Palladium on 9-Acridinylamine Functionalized SBA-15 and MCM-41. *Sep. Sci. Technol.* **2011**, *46* (4), 648–655. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.528501>.
- (187) Losev, V. N.; Kudrina, Y. V.; Maznyak, N. V.; Trofimchuk, A. K. Use of Silica Gel Chemically Modified with Mercapto Groups for the Extraction, Preconcentration, and Spectroscopic Determination of Palladium. *J. Anal. Chem.* **2003**, *58* (2), 124–128. <https://doi.org/1061-9348/03/5802>.
- (188) Kravchenko, O. V.; Yatsimirskii, K. B.; Belyakova, L. A.; Kozchkova, A. N.; Talanova, G. G. Complexing of Pd(II) and Pt(II) by Dithiooxamide Immobilized on SiO₂. *Theor. Exp. Chem.* **1998**, *34* (6), 338–342. <https://doi.org/10.1007/BF02522658>.
- (189) Liu, P.; Pu, Q.; Su, Z. Synthesis of Silica Gel Immobilized Thiourea and Its Application to the On-Line Preconcentration and Separation of Silver, Gold and Palladium. *R. Soc. Chem.* **2000**, *125*, 147–150. <https://doi.org/0.1039/A906074J>.
- (190) Sharma, S.; Wu, C.-M.; Koodali, R. T.; Rajesh, N. Ionic Liquid-Mesoporous Silica Blend as a Novel Adsorbent for the Adsorption and Recovery of Palladium Ions and Its Applications in Continuous Flow Study and an Industrial Catalyst. *RSC Adv.* **2016**, No. 6, 26668–26678. <https://doi.org/10.1039/C5RA26673D>.
- (191) Jasra, R. V.; Tyagi, B.; Badheka, Y. M.; Choudary, V. N.; Bhat, T. S. G. Effect of Clay Binder on Sorption and Catalytic Properties of Zeolite Pellets. *Ind Eng Chem Res* **2003**, *42*, 3263–3272. <https://doi.org/10.1021/ie010953l>.
- (192) Chandrasekar, G.; Hartmann, M.; Murugesan, V. Preparation of SBA-15 Extrudates: Evaluation of Textural and Mechanical Properties. *J. Porous Mater.* **2009**, *16* (2), 175–183. <https://doi.org/10.1007/s10934-007-9182-7>.

- (193) Magalhães, G. O. de; Ribeiro, J. de O. N.; Vasconcelos, D. C. L.; Vasconcelos, W. L. Production of Pure Granules Of Sba-15 Mesoporous Silica. *Mater. Res.* **2018**, *21*, 1–6. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0148>.
- (194) Sharma, P.; Seong, J.-K.; Jung, Y.-H.; Choi, S.-H.; Park, S.-D.; Yoon, Y. I.; Baek, I.-H. Amine Modified and Pelletized Mesoporous Materials: Synthesis, Textural–Mechanical Characterization and Application in Adsorptive Separation of Carbondioxide. *Powder Technol.* **2012**, *219*, 86–98. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.023>.
- (195) Wadi, B.; Mahomed, A.; Bai, Y.; Osatiashtiani, A.; Manovic, V.; Nabavi, S. A. Formulation, Adsorption Performance, and Mechanical Integrity of Triamine Grafted Binder-Based Mesoporous Silica Pellets for CO₂ Capture. *Powder Technol.* **2021**, *393*, 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.07.033>.
- (196) Martinez, F.; Melero, J. A.; Botas, J. A.; Pariente, M. I.; Molina, R. Treatment of Phenolic Effluents by Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation over Fe₂O₃/SBA-15 Extruded Catalyst in a Fixed-Bed Reactor. *Ind Eng Chem Res* **2007**, *46* (13), 4396–4405. <https://doi.org/10.1021/ie070165h>.
- (197) Vasiliev, P. O.; Shen, Z.; Hodgkins, R. P.; Bergstrom, L. Meso/Macroporous, Mechanically Stable Silica Monoliths of Complex Shape by Controlled Fusion of Mesoporous Spherical Particles. *Chem Mater* **2006**, *18* (20), 4933–4938. <https://doi.org/10.1021/cm061205v>.
- (198) Yildiz, R.; Lorgouilloux, Y.; Dhainaut, J.; Ciotonea, C.; Dacquin, J.-P.; Royer, S.; Courtois, C. Assembly of SBA-15 into Hierarchical Porous Monoliths Replicating Polymeric Scaffolds. *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, *337*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111908>.
- (199) Klinthong, W.; Huang, C.-H.; Tan, C.-S. Polyallylamine and NaOH as a Novel Binder to Pelletize Amine-Functionalized Mesoporous Silicas for CO₂ Capture. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *197*, 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.030>.
- (200) Topka, P.; Karban, J.; Soukup, K.; Jirátořová, K.; Šolcová, O. Preparation of Al–SBA-15 Pellets with Low Amount of Additives: Effect of Binder Content on Texture and Mechanical Properties. Application to Friedel–Crafts Alkylation. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.079>.
- (201) Wang, Z.; Zhu, G.; Wang, Q.; Ding, K.; Tong, Y.; Gao, C. Preparation of Hollow Granules as Micro-Adsorber for Uranium Extraction from Aqueous Solutions. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *301*, 122046. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122046>.
- (202) Ji, G.; Zhu, G.; Wang, X.; Wei, Y.; Wu, H.; Yuan, J.; Gao, C. Granulation of Short Channel SBA-15 Adsorbent and Application for the Removal of U(VI) by Packed Column. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2018**, *316*, 49–59. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5748-x>.
- (203) Mohammedi, H.; Miloudi, H.; Boos, A.; Bertagnolli, C. Lanthanide Recovery by Silica-Cyanex 272 Material Immobilized in Alginate Matrix. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27* (21), 26943–26953. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08484-y>.
- (204) Calleja, G.; Melero, J. A.; Martínez, F.; Molina, R. Activity and Resistance of Iron-Containing Amorphous, Zeolitic and Mesoporous Materials for Wet Peroxide Oxidation of Phenol. *Water Res.* **2005**, *39* (9), 1741–1750. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.013>.
- (205) Gao, M.-W.; Zhu, G.-R.; Wang, X.-H.; Wang, P.; Gao, C.-J. Preparation of Short Channels SBA-15-PVC Membrane and Its Adsorption Properties for Removal of Uranium(VI). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2015**, *304* (2), 675–682. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3862-y>.
- (206) Hu, C. Ions-Induced Gelation of Alginate: Mechanisms and Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *177*, 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086>.

- (207) Bennacef, C. Advances on Alginate Use for Spherification to Encapsulate Biomolecules. *Food Hydrocoll.* **2021**, *118* (106782). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106782>.
- (208) Gourmand, C. Adsorption de "métaux lourds" par des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des ligands bioinspirés : de l'élaboration du matériau à son application à la dépollution de l'eau. Thèse, Université de Strasbourg, 2022. IPHC/DSA/CNRS UMR 7178.
- (209) Gusev, V. Y.; Feng, X.; Bu, Z.; Haller, G. L.; O'Brien, J. A. Mechanical Stability of Pure Silica Mesoporous MCM-41 by Nitrogen Adsorption and Small-Angle X-Ray Diffraction Measurements. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (6), 1985–1988. <https://doi.org/10.1021/jp952158p>.
- (210) Koyano, K. A.; Tatsumi, T.; Tanaka, Y.; Nakata, S. Stabilization of Mesoporous Molecular Sieves by Trimethylsilylation. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9436–9440. <https://doi.org/10.1021/jp9724941>.
- (211) Tatsumi, T.; Koyano, K. A.; Tanaka, Y.; Nakata, S. Stabilisation of Mesoporous Molecular Sieves by Trimethylsilylation. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9436–9440. <https://doi.org/10.1021/jp9724941>.
- (212) Springuel-Huet, M.-A.; Bonardet, J.-L.; Gédéon, A.; Yue, Y.; Romannikov, V. N.; Fraissard, J. Mechanical Properties of Mesoporous Silicas and Alumina-Silicas MCM-41 and SBA-15 Studied by N₂ Adsorption and Xe NMR. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44–45*, 775–784. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00260-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00260-8).
- (213) Greillot, G. Procédés d'échanges d'ions et d'adsorption, 2022.
- (214) Yildiz, R. Etude de la mise en forme de supports de catalyseurs à porosité hiérarchisée, Université de Lille, Lille, 2020.
- (215) Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173* (1–3), 1–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2).
- (216) Kouassi, S. S. Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline, Université de Limoges, 2010.
- (217) N'Guessan, N. E. Role of Cations on the Dissolution Mechanism of Kaolinite in High Alkaline Media. *Appl. Clay Sci.* **2021**, *205*, 12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106037>.
- (218) Mgaidi, A.; Jendoubi, F.; Oulahna, D.; Maaoui, M. E.; Dodds, J. A. Kinetics of the Dissolution of Sand into Alkaline Solutions: Application of a Modified Shrinking Core Model. *Hydrometallurgy* **2004**, *71*, 435–446. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00117-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00117-8).
- (219) Siffert, B. *Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles*, Mémoires du service de la carte géologique d'alsace et de lorraine; Université de Strasbourg, 1962.
- (220) El Mourabit, S.; Guillot, M.; Toquer, G.; Cambedouzou, J.; Goettmann, F.; Grandjean, A. Stability of Mesoporous Silica under Acidic Conditions. *RSC Adv.* **2012**, *2* (29), 10916. <https://doi.org/10.1039/c2ra21569a>.
- (221) Mohammedi, H. Récupération de Polluants Par Des Matériaux Mesostructurés Fonctionnalisés Par Des Ligands Acides. Thèse, Université d'Oran, 2020.
- (222) Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27* (2–3), 207–216. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00255-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00255-8).
- (223) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Const. Solids Liq.* **1916**, *38* (11), 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>.
- (224) Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

- (225) Hall, K. R.; Eagleton, L. C.; Acrivos, A.; Vermeulen, T. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1966**, *5* (2), 212–223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>.
- (226) Al-Ghouti, M. A.; Da'ana, D. A. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *393*, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- (227) Abdelkader, E. Dynamique d'adsorption. In *Procédés d'adsorption et séparations membranaires*, 2024.
- (228) Thomas, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66* (10), 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.
- (229) Frayret, J.; Mermet, J.-M.; Paucot, H. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique. *Tech. Anal.* **2012**, 1–27. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p2719>.
- (230) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Beurroies, I.; Llewellyn, P.; Denoyel, R. Texture des matériaux divisés - Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d'azote. *Tech. Anal.* **2017**, 1–21. <https://doi.org/10.51257/a-v1-p1051>.
- (231) Sun, L.-M.; Meunier, F.; Brodu, N.; Manero, M.-H. Adsorption - Aspects théoriques. *Tech. Ing.* **2016**, 1–19.
- (232) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (233) Truong-Phuoc, L.; Nhut, J.-M.; Vidal, L.; Duong-Viet, C.; Sall, S.; Petit, C.; Sutter, C.; Arab, M.; Jourdan, A.; Pham-Huu, C. Depleted Uranium Oxide Supported Nickel Catalyst for Autothermal CO₂ Methanation in Non-Adiabatic Reactor under Induction Heating. *J. Energy Chem.* **2023**, *85*, 310–323. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.035>.
- (234) Wirth, E.; Guitteny, F.; Mathonat, C. Thermogravimétrie. *Tech. Ing.* **2014**, 1–24.
- (235) Ruste, J. Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements. *Tech. Ing.* **2013**, 1–19.
- (236) Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. Cooperative Organization of Inorganic-Surfactant and Biomimetic Assemblies. *Science* **1995**, *267* (5201), 1138–1143. <https://doi.org/10.1126/science.7855591>.
- (237) Anastas, P. T.; Warner, J. C.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, 1. paperback.; Oxford University Press: Oxford, 2000.
- (238) Almeida, J. C.; Neves, M. C.; Trindade, T.; Freire, M. G.; Pereira, E. Silica Supported Ionic Liquids for the Efficient and Selective Recovery of Platinum and Palladium from Aqueous Media. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2024**, *12* (1), 442–449. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c06263>.
- (239) Li, S.; Han, K. S.; Feng, G.; Hagaman, E. W.; Vlcek, L.; Cummings, P. T. Dynamic and Structural Properties of Room-Temperature Ionic Liquids near Silica and Carbon Surfaces. *Langmuir* **2013**, *29* (31), 9744–9749. <https://doi.org/10.1021/la401172z>.
- (240) Ghoufi, A.; Szymczyk, A.; Malfreyt, P. Ultrafast Diffusion of Ionic Liquids Confined in Carbon Nanotubes. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 28518. <https://doi.org/10.1038/srep28518>.
- (241) Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47* (3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).

- (242) Payne, T. E.; Brendler, V.; Comarmond, M. J.; Nebelung, C. Assessment of Surface Area Normalisation for Interpreting Distribution Coefficients (Kd) for Uranium Sorption. *J. Environ. Radioact.* **2011**, *102* (10), 888–895. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.04.005>.
- (243) Grant, R.; Manzeik, L. Proceedings of IPMI Seminar on Precious Metals Recovery and Refining, 1989.
- (244) Malik, P.; Paiva, A. P. Liquid-Liquid Extraction of Ruthenium from Chloride Media by N,N'-Dimethyl- N,N'- Dicyclohexylmalonamide. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 176–189. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.539463>.
- (245) Papaiconomou, N.; Billard, I.; Chainet, E. Extraction of Iridium(IV) from Aqueous Solutions Using Hydrophilic/Hydrophobic Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 48260–48266. <https://doi.org/10.1039/c4ra06991a>.
- (246) Wang, N.; Wang, Q.; Lu, W.; Ru, M.; Yang, Y. Extraction and Stripping of Platinum (IV) from Acidic Chloride Media Using Guanidinium Ionic Liquid. *J. Mol. Liq.* **2019**, *293* (111040). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111040>.
- (247) Sarkar, S. G.; Dhadke, P. M. Solvent Extraction Separation of Gold with Cyanex 302 as Extractant. *J. Chin. Soc.* **2000**, *47*, 869–873. <https://doi.org/10.1002/jccs.200000117>.
- (248) Othman, N.; Noah, N. F. M.; Sulaiman, R. N. R.; Abdullah, N. A.; Bachok, S. K. Liquid-Liquid Extraction of Palladium from Simulated Liquid Waste Using Phosphinic Acid as a Carrier. *J. Teknol.* **2014**, *68* (5), 41–45. <https://doi.org/10.11113/jt.v68.3029>.
- (249) García, E.; Saucedo, I.; Navarro, R.; Dzul, M.; Del Pilar González, M.; Elorza, E.; Guibal, E. Encapsulation of Cyanex 302 with Alginate for Palladium Recovery. *Macromol. Symp.* **2017**, *374* (1), 1600135. <https://doi.org/10.1002/masy.201600135>.
- (250) Mimura, H.; Ohta, H.; Akiba, K.; Onodera, Y. Selective Uptake and Recovery of Palladium by Biopolymer Microcapsules Enclosing Cyanex 302 Extractant. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2001**, *38* (5), 342–348. <https://doi.org/10.1080/18811248.2001.9715038>.
- (251) Vincent, T.; Guibal, E.; Chiarizia, R. Palladium Recovery by Reactive Precipitation Using a Cyanex 301-Based Stable Emulsion. *Sep. Sci. Technol.* **2007**, *42* (16), 3517–3536. <https://doi.org/10.1080/01496390701626735>.
- (252) Fu, L.; Favier, D.; Charitat, T.; Gauthier, C.; Rubin, A. A New Tribological Experimental Setup to Study Confined and Sheared Monolayers. *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, *87* (3), 033903. <https://doi.org/10.1063/1.4943670>.
- (253) Sole, K. C. The Evolution of Cobalt–Nickel Separation and Purification Technologies: Fifty Years of Solvent Extraction and Ion Exchange. *Miner. Met. Mater. Soc.* **2018**, 1167–1191. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_95.
- (254) Hiskey, J. B.; Sole, K. C. Solvent Extraction of Copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 30. *Hydrometallurgy* **1995**, *37*, 129–147.
- (255) Sole, K. C.; Hiskey, J. B.; Ferguson, T. L. AN ASSESSMENT OF THE LONG- TERM STABILITIES OF CYANEX302 AND CYANEX301 IN SULFURIC AND NITRIC. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1993**, *11* (5), 783–796. <http://dx.doi.org/10.1080/07366299308918186>.
- (256) Kokunesoski, M.; Gulicovski, J.; Matovic, B.; Logar, M.; Milonjic, S. K.; Babic, B. Synthesis and Surface Characterization of Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *124*, 1248–1252. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.066>.
- (257) Nitta, S. V.; Pisupatti, V.; Jain, A.; Jr, P. C. W.; Gill, W. N.; Plawsky, J. L. Surface Modified Spin-on Xerogel Films as Interlayer Dielectrics. *J Vac Sci Technol B* **1999**, *17* (1), 205–212. <http://dx.doi.org/10.1116/1.590541>.

- (258) Yasir, N.; Khan, A. S.; Akbar, N.; Hassan, M. F.; Ibrahim, T. H.; Khamis, M.; Siddiqui, R.; Khan, N. A.; Nancarrow, P. Amine-Based Deep Eutectic Solvents for Alizarin Extraction from Aqueous Media. *Processes* **2022**, *10* (794), 1–19. <https://doi.org/10.3390/pr10040794>.
- (259) Zelakiewicz, B. S.; Lica, G. C.; Deacon, M. L.; Tong, Y. ¹³C NMR and Infrared Evidence of a Dioctyl-Disulfide Structure on Octanethiol-Protected Palladium Nanoparticle Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10053–10058. <https://doi.org/10.1021/ja0491883>.
- (260) Torgov, V. G.; Us, T. V.; Korda, T. M.; Kostin, G. A.; Tkachev, S. V.; Drapailo, A. B. Extraction of Palladium with Acyclic Analogs of Thiocalix[4]Arenes from Nitric Acid Solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2013**, *58* (11), 1383–1389. <https://doi.org/10.1134/S0036023613110211>.
- (261) Guyon, V.; Guy, A.; Foos, J.; Chomel, R.; Lebuzyte, G.; Lemaire, M. New Extractant for Selective Recovery of Palladium from High Level Radioactive Waste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1994**, *187* (1), 19–24.
- (262) Wang, S.; Vincent, T.; Roux, J.-C.; Faur, C.; Guibal, E. Pd(II) and Pt(IV) Sorption Using Alginate and Algal-Based Beads. *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 567–579. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.039>.
- (263) Chen, J.; Tendeyong, F.; Yiaccoumi, S. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper Ion Uptake by Calcium Alginate. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (5), 1433–1439. <https://doi.org/10.1021/es9606790>.
- (264) Hassan, R. M. Alginate Polyelectrolyte Ionotropic Gels. *J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 5806–5810. <https://doi.org/10.1007/BF01130118>.
- (265) Chuang, J.-J.; Huang, Y.-Y.; Lo, S.-H.; Hsu, T.-F.; Huang, W.-Y.; Huang, S.-L.; Lin, Y.-S. Effects of pH on the Shape of Alginate Particles and Its Release Behavior. *Int. J. Polym. Sci.* **2017**, No. 3902704, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/3902704>.
- (266) Reshetnikov, S.; Budaev, Z.; Livanova, A.; Meshcheryakov, E.; Kurzina, I. Effect of Particle Size on Adsorption Kinetics of Water Vapor on Porous Aluminium Oxide Material. *J. Phys. Conf. Ser.* **2019**, *1145*, 1–9. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1145/1/012033>.
- (267) Fan, X.; Zhou, J.; Wang, T.; Zheng, J.; Li, X. Opposite Particle Size Effects on the Adsorption Kinetics of ZIF-8 for Gaseous and Solution Adsorbates. *RSC Adv.* **2015**, *5* (72), 58595–58599. <https://doi.org/10.1039/C5RA09981A>.
- (268) Nikoloski, A. N.; Ang, K.-L.; Li, D. Recovery of Platinum, Palladium and Rhodium from Acidic Chloride Leach Solution Using Ion Exchange Resins. *Hydrometallurgy* **2015**, *152*, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>.
- (269) Turanov, A. N.; Karandashev, V. K.; Artyushin, O. I.; Sharova, E. V.; Genkina, G. K. Adsorption of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions Using Polymeric Resins Impregnated with Novel N-Substituted 2-(Diphenylthiophosphoryl)Acetamides. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *187*, 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.068>.
- (270) Mohdee, V.; Parasuk, V.; Pancharoen, U. Synergistic Effect of Thiourea and HCl on Palladium (II) Recovery: An Investigation on Chemical Structures and Thermodynamic Stability via DFT. *Arab. J. Chem.* **2021**, *14* (7), 103196. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103196>.
- (271) Zante, G. Lithium Extraction from Complex Aqueous Solutions Using Supported Ionic Liquid Membranes. *J. Membr. Sci.* **2019**, *580*, 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.013>.
- (272) Economidou, M.; Mistry, N.; Wheelhouse, K. M. P.; Lindsay, D. M. Palladium Extraction Following Metal-Catalyzed Reactions: Recent Advances and Applications in the Pharmaceutical Industry. *Org. Process Res. Dev.* **2023**, *27* (9), 1585–1615. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.3c00210>.

- (273) Deschênes, G. *Contribution à l'étude du traitement de l'or par la thiourée*; Energie, mines et ressources Canada, Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie: Ottawa, 1989.
- (274) Pantani, F.; Desideri, P. G. Thiourea Complexes of Some Noble metals A Polarographic Determination of Rhodium. *Talanta* **1960**, *5* (2), 69–74. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(60\)80143-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(60)80143-9).
- (275) Turanov, A. N. Adsorption of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions Using Polymeric Resins Impregnated with Novel N-Substituted 2-(Diphenylthiophosphoryl)Acetamides. *Sep. Purification Technol.* **2017**, *187*, 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.068>.
- (276) Aktas, S.; Morcali, M. H. Gold Uptake from Dilute Chloride Solutions by a Lewatit TP 214 and Activated Rice Husk. *Int. J. Miner. Process.* **2011**, *101* (1–4), 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.07.007>.
- (277) Lewatit®. Product Information Lewatit® MonoPlus TP 214.
- (278) Lewatit®. Efficient Removal of Mercury with Lewatit® MonoPlus TP 214 Ion Exchange Resin from Industrial Wastewater.
- (279) Zein, R. Étude de l'extraction de La(III), Eu(III), Lu(III) Avec Des Silices MCM-41 Imprégnées Par Cyanex 272 et [C8mim]⁺[NTf2]⁻, Université de Strasbourg, Strasbourg, 2023.
- (280) Kumar, D. Metal Sorption by Algal Biomass: From Batch to Continuous System. *Algal Res.* **2016**, *18*, 95–109. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.05.026>.
- (281) Hubicki, Z.; Wolowicz, A. Ion Exchange Removal of Palladium(II) from Multicomponent Chloride Solutions Using Amberlyst A-26 Kinetic Studies, 2009.
- (282) Dardel, F. D. Échange d'ions - Principes de base. *Tech. Ing.* **2015**, 1–20.
- (283) François, M. Potentialités des MOFs pour l'épuration de l'air vis-à-vis de mélanges de composés organiques volatils, Université de Lorraine, 2023.
- (284) Peralta, D.; Quoineaud, A.-A.; Pirngruber, G. D. Comparison of the Behavior of Metal Organic Frameworks and Zeolites for Hydrocarbon Separations. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134* (19), 8115–8126. <https://doi.org/10.1021/ja211864w>.
- (285) Kapoor, A.; Yang, R. T. Roll-up in Fixed-Bed, Multicomponent Adsorption under Pore-Diffusion Limitation. *AIChE J.* **1987**, *33* (7), 1215–1217. <https://doi.org/10.1002/abio.370040210>.
- (286) Berta, D. A.; Spofford, W. A.; Boldrini, P.; Amma, E. L. The Crystal and Molecular Structure of Tetrakis(Thiourea)Palladium(II) Chloride. *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (1), 136–142. <https://doi.org/10.1021/ic50083a028>.

Conception, synthèse et mise en forme d'un matériau poreux innovant.

Application à la récupération des platinoïdes contenus dans les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)

Résumé

Les platinoïdes forment un groupe de six métaux parmi les plus rares de la croûte terrestre. Ces ressources minérales, indispensables à l'économie française, font partie de la liste des matières premières critiques car les réserves mondiales sont essentiellement situées à l'étranger. Afin de diversifier les sources d'approvisionnement et de diminuer les pressions extractives sur l'environnement, une filière de recyclage de ces métaux en fin de vie peut être développée. Ces métaux (notamment le palladium) sont très concentrés dans les déchets des équipements électriques et électroniques (DEEE). Dans ce travail de thèse, un matériau mis en forme, à base de poudre de silice mésoporeuse fonctionnalisée avec un ligand soufré (le sulfure de dioctyle) a été développé pour l'extraction sélective du palladium en solution acide. Plusieurs aspects structuraux ont été optimisés : forme du matériau (bille), taille, résistance mécanique, tenue au milieux acides, propriétés poreuses, etc. Le matériau perfectionné est capable d'opérer aussi bien en milieu synthétique qu'en milieu réel. Des essais en mode continu ont pu être menés notamment sur des solutions industrielles fournies par le partenaire du projet de recherche, WeeeCycling. Ce matériau extrait sélectivement Pd(II) présent dans une solution industrielle contenant également du cuivre, du fer, du nickel, du chrome, de l'étain, du zinc, etc. De plus, il est possible de réutiliser ce matériau sur plusieurs cycles d'extraction / élution en mode batch comme en mode continu.

Mots-clés : Platinoïdes, procédé d'adsorption, complexation, silice mésoporeuse, effluent industriel, extraction sélective

Résumé en anglais

Platinoids is a group of six of the rarest metals in the earth's crust. These mineral resources, essential to the French economy, are part of the list of critical raw materials because the world's reserves are mainly located abroad. In order to diversify sources of supply and reduce extractive pressures on nature, a recycling sector for these end-of-life metals can be developed. These metals (notably palladium) are highly concentrated in waste from electrical and electronic equipment (WEEE). In this thesis work, a shaped material based on mesoporous silica powder functionalized with a sulfur ligand (dioctyl sulfide) was developed for the selective extraction of palladium in acid solution. Several structural aspects have been optimized: shape of the material (ball), size, mechanical resistance, resistance to acidic environments, porous properties, etc. The improved material is capable of operating both in a synthetic environment and in a real environment. Continuous mode studies were carried out on industrial solutions provided by the research project partner, WeeeCycling. This material extracts selectively Pd(II) present in an industrial solution also containing copper, iron, nickel, chromium, tin, zinc, etc. It is also possible to reuse this material over several extractions/elutions cycles in batch mode as well as in continuous mode.

Keywords : Platinoids, adsorption process, complexation, mesoporous silica, industrial effluent, selective extraction