



**HAL**  
open science

**TRANSPORT D'IONS SOUS L'EFFET D'UN CHAMP  
ELECTRIQUE EN MILIEU POREUX :  
APPLICATION À LA SEPARATION DE TERRES  
RARES PAR ÉLECTROPHORÈSE À FOCALISATION**

Antonio Idivan Vieira-Nunes

► **To cite this version:**

Antonio Idivan Vieira-Nunes. TRANSPORT D'IONS SOUS L'EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE EN MILIEU POREUX : APPLICATION À LA SEPARATION DE TERRES RARES PAR ÉLECTROPHORÈSE À FOCALISATION. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 1999. Français. NNT: . tel-00011215v1

**HAL Id: tel-00011215**

**<https://theses.hal.science/tel-00011215v1>**

Submitted on 15 Dec 2005 (v1), last revised 21 Mar 2006 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES  
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE  
(LSGC – CNRS)

## THÈSE

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR de l'I.N.P.L.**

*Spécialité : Génie des Procédés*

Par

**Antônio Idivan VIEIRA-NUNES**

*Ingénieur en Génie Chimique*

*De l'Universidade Federal do Rio Grande do Norte UFRN - Brasil*

*Mestrado em Engenharia Química DEQ/PPGEQ/UFRN - Brasil*

Sujet :

**TRANSPORT D'IONS SOUS L'EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE EN MILIEU  
POREUX : APPLICATION À LA SEPARATION DE TERRES RARES PAR  
ÉLECTROPHORÈSE À FOCALISATION**

Soutenue publiquement le 25 janvier 1999 devant la commission d'examen :

Président :	M. G. VALENTIN	(Dir. de Recherche CNRS-LSGC-ENSIC-Nancy)
Rapporteurs :	M. V. SANCHEZ	(Dir. de Recherche CNRS à l'Uni. P. Sabatier-Toulouse)
	M. P. TURQ	(Prof. à l'Uni. Pierre et Marie Curie-Paris)
Examineurs :	M. C. P. DE SOUZA	(Prof. à l'UFRN - DEQ-PPGEQ-Brésil)
	M. F. LAPICQUE	(Dir. de Recherche CNRS-LSGC-ENSIC-Nancy)
	Mme. L. MUHR	(Maître de Conférences CNRS-LSGC-ENSIC-Nancy)

## Remerciements

Tout d'abord je remercie M. François LAPICQUE et Mme. Laurence MUHR qui m'ont beaucoup encouragé et aidé quotidiennement en m'encadrant patiemment pour ce travail en tant que : Directeur et codirecteur de thèse, non seulement pour le soutien scientifique de leur connaissance, mais également pour la lecture soignée de ce mémoire.

Mes remerciements s'adresseront aussi pour le soutien financier reçu de deux organismes gouvernementaux : CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) du Brésil et SFERE( Société Française pour les Ressources Educatives) de la France, qui font partie d'une convention bilatérale entre les deux pays.

J'exprime ici toute ma reconnaissance au Professeur Carlson P. DE SOUZA qui m'a facilité, dès le début, pour trouver les voies de la recherche et pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de faire partie du jury, ainsi que pour son déplacement du Brésil jusqu'à Nancy lors de la soutenance de ma thèse.

Mes sincères remerciements à M. Gérard VALENTIN d'avoir accepté d'être le président du jury de ma thèse et également je tiens à remercier le professeur Pierre TURQ et M. Victor SANCHEZ pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs.

Je tiens à remercier également M. le Directeur H. LINTZ qui m'a accueilli au LSGC ( Laboratoire des Sciences du Génie Chimique) et M. Gabriel WILD chef du groupe TREP (Réacteur Polyphasique et Electrochimique) dans lequel j'ai participé.

Toute ma gratitude pour l'excellente qualité des travaux de M. Claude GRANDJEAN qui a fabriqué la partie électronique et m'a aidé à la mettre au point et je remercie également toute l'équipe de l'atelier spécialement M. Pascal BEAURAIN pour la réalisation des cellules expérimentales.

Je tiens à souligner le grand soutien affectif et persévérant de ma chère épouse Eulaidia et l'encouragement moral, non seulement de ma femme mais également de ma mère française Mme Reine OLRYS qui me considère déjà comme son dernier-né.

Je terminerai sans oublier de remercier mes amis et tout l'ensemble du personnel du Laboratoire, qui ont contribué à la réalisation de cette thèse de Doctorat.

# **CHAPITRE I**

## I - INTRODUCTION GENERALE

Les terres rares dans les gisements miniers sont fréquemment sous la forme de mélanges d'oxydes à l'état trivalent [BOURION (1933) et POURBAIX (1963)]. La récupération d'un sel unique de terre rare requiert d'importantes opérations de séparation au moyen de techniques telles que l'oxydation [CHARLOT (1974)], la cristallisation fractionnée [BRUNISHOLZ (1955)], la précipitation fractionnée [BRUNISHOLZ et al. (1955)], l'échange d'ions [MAYER et FREILING (1953), FREILING et BUNNEY (1954) et JAMES et al. (1968)], et l'extraction par solvants [SHERRINGTON (1983)]. D'autres méthodes de séparation peuvent être envisagées comme l'électrophorèse, dont le principe repose sur le déplacement des ions sous l'action d'un champ électrique. Généralement bien connue dans le domaine de la chimie analytique [HIROKAWA et al. (1983), ALBERT et al. (1993), GRIMM et HEROLD (1993) et SCHUSTER et GRATZFELD-HÜSGEN (1994)], l'électrophorèse peut être menée en continu, notamment pour la séparation de biomolécules [ESCALE et al. (1987), ZHENG et al. (1991), SWEDBERG et MILLER (1994) et CLIFTON et al. (1996)]. De nombreux travaux ont été effectués par plusieurs équipes de chercheurs, entre autres les japonais, dans le but de séparer les terres rares en utilisant différentes méthodes et techniques d'électrophorèse comme l'électrophorèse de zone et l'isoélectrofocalisation sur papier [SATO et al. (1952), MAKI (1956), LEDERER (1958), PUCAR et JAKOVAC (1960), KISO et al. (1965) et HIRATA et ITO (1990)].

La complexation de l'espèce métallique par de grosses entités organiques, de nombre de coordination élevé comme l'EDTA (acide éthylènediamine-tétraacétique) qui a souvent été choisi parmi plusieurs agents complexants [BRUNISHOLZ (1955), FRIEDLI et SCHUMACHER (1961), KISO et al. (1965) et HIRATA et ITO (1990)], permet d'augmenter fortement la taille de l'ion considéré de façon à donner des conditions de déplacement convenables. De plus, la complexation modifie la charge de l'ion métallique et donc son sens de déplacement sous l'action d'un champ électrique. Dans le cas de la complexation par la base conjuguée d'un acide faible, le niveau d'avancement de la réaction de complexation est d'autant plus important que le pH est élevé. La présence d'un gradient de pH dans la largeur de la cellule permet au sel métallique d'être présent sous forme cationique, et donc libre en milieu acide, ou bien anionique, lorsque complexé, à des pH plus alcalins ; cette méthode est connue sous le nom d'isoélectrofocalisation. Elle est réalisée par l'usage d'un complexant acide ou basique, associé à un gradient de pH, et assure la convergence du flux d'une espèce au point isoélectrique vers le bas de la cellule: en ce point s'annule la mobilité effective, résultante des composantes horizontales des vitesses des différentes formes du sel métallique.

La séparation de sels de terres rares d'un mélange met en jeu de nombreux phénomènes physiques (transports, échauffement par effet Joule) et chimiques (complexation, équilibres acido-basiques). La performance de la technique dépend des comportements de chacune des espèces constituant le mélange, et notamment de la différence des points isoélectriques: dans l'objectif de développer un procédé de séparation, nous avons étudié le

comportement d'une terre rare unique (Lanthane, Praséodyme, Néodyme et Cérium) dans une cellule d'électrophorèse par Isoélectrofocalisation.

La complexation par l'EDTA des ions métalliques cités précédemment a fait l'objet d'une étude approfondie prenant en compte les différents équilibres acido - basiques et de complexation. L'EDTA est un tétracide,  $H_4Y$ , et seule sa forme basique  $Y^{4-}$  agit sur la cation  $M^{+3}$  donnant l'anion  $MY^-$ , en équilibre avec sa forme protonée  $MHY$ . La trajectoire de l'espèce métallique complexée est suivie dans une chambre rectangulaire (240 x 330 mm) de faible épaisseur (2,0 mm). Les solutions de terres rares et d'agent complexant sont injectées en haut de la cellule et percolent dans le lit poreux constitué de fines billes de verre de 160  $\mu m$  de diamètre. Les fractions de solution sont collectées au bas de la cellule par 23 petits tubes. Deux électrodes placées de part et d'autre de la chambre permettent d'appliquer un champ électrique horizontal inférieur à 2500 V/m perpendiculaire au flux de liquide. De même, les concentrations sont limitées en deçà de  $10^{-3}$  M afin de réduire la conductivité du milieu et limiter le dégagement de chaleur par effet Joule ainsi que les phénomènes de convection naturelle. La cellule est munie de 42 capteurs de température et 42 sondes de potentiel électrique connectés à un ordinateur pour l'acquisition de données.

La trajectoire de l'espèce métallique dépend de plusieurs phénomènes de transport: convection forcée de la solution, diffusion moléculaire sous l'action de gradients de concentration (qui se traduit par la dispersion des pics de concentration), et la migration électrique: la mobilité effective d'un sel métallique, est la somme pondérée des mobilités des différentes espèces métalliques  $M^{+3}$ ,  $MY^-$  et  $MHY$ , la mobilité de cette dernière étant nulle. La mobilité effective des différents métaux en fonction du pH a été décrite. Le point isoélectrique a été déterminé dans chaque cas: il varie dans le domaine de pH 2,0-4,0 selon la nature de l'élément de terre rare et la concentration en complexant. Le montage expérimental permet de suivre la dispersion métallique en bas de la cellule ainsi que les distributions bidimensionnelles de la température et du potentiel local à partir de l'acquisition sur ordinateur.

En 1993, un travail a été effectué au Brésil, au Laboratoire de Génie Chimique de l'Université Federal do Rio Grande do Norte dans le cadre du programme DEQ/PPGEQ financé par le Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq). Au cours de cette étude, une cellule d'électrophorèse en régime continu comportant un lit poreux a été mise au point pour la séparation des ions métalliques [VIEIRA-NUNES (1995)]. Les résultats de ce travail nous ont conduits à élaborer une nouvelle cellule d'électrophorèse un peu plus sophistiquée ;c'est ce qui est à l'origine du présent travail de thèse au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), unité propre du Centre National de la Recherche Scientifique hébergée par l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy - France. Dans ce contexte, ce mémoire concerne l'étude de la séparation de terres rares par isoélectrofocalisation avec la mise au point d'une cellule verticale en écoulement continu dans un lit poreux. Ainsi, cette étude a tout d'abord été consacrée à la construction de l'ensemble de la cellule. Cette étape a consommé la moitié du temps dédié à ce travail, en raison de problèmes techniques concernant l'acquisition de données et la détermination des conditions opératoires. Afin de

résoudre certains problèmes, nous avons décidé de construire, en parallèle, une deuxième cellule horizontale, plus petite et beaucoup plus simple : l'objectif était de déterminer certains paramètres opératoires (concentrations des échantillons, pH, champ électrique, courant et la focalisation) et d'effectuer une modélisation simplifiée pour valider les résultats expérimentaux. Dans un deuxième temps, on a considéré l'isoélectrofocalisation comme méthode de séparation en écoulement continu dans un lit poreux dans la cellule verticale. Nous avons alors tout d'abord vérifié le comportement d'un élément de terre rare en présence d'un complexant, puis le cas d'un mélange de deux éléments a été étudié.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALBERT, M., C. DEMESMAY et J. L. ROCCA (1993). "Séparation d'Espèces Séléniées Organiques et Minérales par Electrophorèse Capillaire.", *Analisis*, **21**, p:403-423.

BOURION, F. "Traité de Chimie Minérale." **Tome VIII**, Masson et Cia, 1933.

BRUNISHOLZ, G. (1955). "Sur la Séparation des Terres Rares à L'aide de L'acide Ethylènediamine-Tétraacétique.", *Helv. Chim. Acta.*, **38**, 455-459.

BRUNISHOLZ, G. (1955). "Sur la Séparation des Terres Rares à l'Aide de l'Acide Ethylènediamine-Tétraacétique - III Séparation par Cristallisation des sels complexes Na[RY].", *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1654-1657.

BRUNISHOLZ, G., E. VESCOVI et M. LORETAN (1955). "Sur la Séparation des Terres Rares à L'aide de L'acide Ethylènediamine-Tétraacétique - II Quelques Propriétés des Sels Complexes Na[RY].", *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1186-1190.

CHARLOT, G. "Chimie Analytique Quantitative." **Tome II**, Masson et Cia., Paris, 1974.

CLIFTON, M. J., H. R. BALMANN et V. SANCHEZ (1996). "Protein Separation by Continouos-Flow Electrophoresis in Microgravity.", *AIChE Journal*, **42**, 2069-2079.

ESCALE, F., E. CASADEMONT, P. ALINAT et V. SANCHEZ (1987). "Potentialités d'Application de l'Electrophorèse de Zone a Ecoulement Continu.", *Revue de l'institut Pasteur de Lyon*, **20**, 103-110.

FREILING, E. C. et L. R. BUNNEY (1954). "Ion Exchange as a Separations Method. VII. Near Optimum Conditions for the Separation of Fission Product Rare Earths with Lactic Acid Eluant at 87°.", *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1021-1022.

FRIEDLI, W. et E. SCHUMACHER (1961). "Über Elektrophoretische Ionenfokussierung X, Die Analyse von Seltenen Erdgemischen.", *Helv. Chim. Acta.*, **44**, 1829-1856.

GRIMM, R. et M. HEROLD (1993). "Sensitive Amino Acid Analysis Using Fluorescence Detection.", *Hewlett Parckard*, **12-5091-7740E**, .

HIRATA, Y. et R. ITO (1990). "Continuous Separation of Rare-Earth Elements by Electrophoresis.", *Proceeding of the international symposium on processing of metal, rare-metals 90*, 61-64.

HIROKAWA, T., M. NISHINO, N. AOKI, Y. KISO, Y. SAWAMOTO, T. YAGI et J.-I. AKIYAMA (1983). "Table of Isotachophoretic Indeces I. Simulated Qualitative and Quantitative Indeces of 287 Anionic Substances in the Range pH 3-10.", *Journal of Chromatography*, **271**, D1-D106.



JAMES, D. B., J. E. POWELL et H. R. BURKHOLDER (1968). "Displacement Ion-Exchange Separation of Ternary Rare Earth Mixtures with Chelating Eluants.", *Journal of Chromatography*, **35**, 423-429.

KISO, Y., I. YAMADA et Y. YAMAMOTO (1965). "The Separation of Rare Earths by Paper Electromigration and Focusing Chromatography.", *Bul. Chem. Soc.*, **38**, 695-698.

LEDERER, M. (1958). "The Paper Electrophoretic Separation of Rare Earths Using 1% Citric Acid as Electrolyte.", *Journal of Chromatography*, **1**, 86-89.

MAKI, M. (1956). "Electrochromatography. XVIII. Separation of Rare Earths.", *Japan Analyst*, **5**, 571-573.

MAYER, S. W. et E. C. FREILING (1953). "Ion Exchanges as a Separation Method. VI. Column Studies of the Relative Efficiencies of Various Complexing Agents for the Separation of Lighter Rare Earths.", *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5647-5649.

POURBAIX, M. "Atlas D'équilibres Electrochimiques." **Section 6**, Gautier-Villar & Cia., Paris, 1963.

PUCAR, Z. et Z. JAKOVAC (1960). "Continuous Electrophoretic Separations of Radioactive Rare Earth Mixtures I. Separation of  $^{144}\text{Ce}$ - $^{160}\text{Tb}$ - $^{170}\text{Tm}$ - and  $^{144}\text{Ce}$ - $^{152}\text{Eu}$ - $^{169}\text{Yb}$  in 0,05 M Lactic Acid.", *Journal of Chromatography*, **3**, 477-481.

SATO, T. R., H. DIAMOND, W. P. NORRIS et H. H. STRAIN (1952). "Electrochromatographic Separations of Rare Earths.", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6154-6155.

SCHUSTER, R. et A. GRATZFELD-HÜSGEN (1994). "CZE analysis of Artificial Sweeteners and Preservatives in Drinks.", *Hewlett Packard*, **12-5963-1122E**, .

SHERRINGTON, L. "Commercial Progresses for Rare Earths and Thorium, In: Handbook of Solvent Extration." , John Wiley, New York, 1983.

SWEDBERG, S. A. et C. MILLER (1994). "Protein analysis via Phosphate-deactivated Fused-silica Capillaries using Salt Additives.", *Hewlett Packard*, **12-5962-9965E**, .

VIEIRA-NUNES, A. I. "Desenvolvimento de uma Célula de Eletroforese Cuntinua com Soporte Granulado para Separação de Ions Metalicos." **Tese de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 1995.

ZHENG, S. N., T. YONEMOTO et T. TADAKI (1991). "Continuous-flow Electrophoresis for Concentration of Protein.", *J. Chem. Eng. of Japan*, **24**, 62-68.

## **TABLE DE MATIÈRES**

<b>CHAPITRE I .....</b>	<b>1</b>
<b>I - INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>2</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>5</b>

# **CHAPITRE II**

## II - TERRES RARES

### II-1. Propriétés Générales

L'histoire de la découverte des terres rares est une des plus longues et des plus compliquées de toutes celles qui concernent les sciences physico-chimiques. Le premier minerai de terre rare Cérite a été trouvé en 1750, mais considéré d'abord comme un composé de tungstène. Il fallut plus de cinquante ans pour que, simultanément, Klaproth et Berzelius mettent en évidence un oxyde encore inconnu, la céria. En 1794, Johan Gadolin avait découvert la première terre rare, dénommée d'abord ytterbia, puis yttria. L'étude de la céria et de l'yttria montra par la suite qu'en réalité ces substances étaient des mélanges complexes de plusieurs éléments inconnus, mais chimiquement identiques.

Les terres rares forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables. Dans la classification périodique des éléments, les terres rares sont classifiées dans le groupe des lanthanides et occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f [EYRING et GSCHNEIDER (1979), BOURION (1933)].

La prédominance dans les minéraux, soit des lanthanides légers, soit de l'yttrium et des lanthanides lourds, de même que l'évolution des propriétés chimiques et de la structure électronique, avec une certaine discontinuité au centre de la série, ont conduit à subdiviser la famille en un groupe cérique (du lanthane au gadolinium) et un groupe yttrique (du gadolinium au lutétium). Néanmoins, la similitude des propriétés chimiques des lanthanides, comme par exemple, la trivalence uniforme en solution, a constitué longtemps l'obstacle majeur au développement de leur étude et de leur utilisation industrielle. À l'exception de quelques éléments pouvant présenter des valences anormales, principalement le cérium, facilement oxydable à la valence +4, les lanthanides sont restés, jusque vers les années 40, des curiosités de laboratoire et n'étaient obtenus à l'état relativement pur que par des séparations chimiques extrêmement longues et laborieuses, comme par exemple, la cristallisation ou des précipitations fractionnées.

Les minéraux de lanthanides sont très nombreux. On en a décrit plus de deux cents, de compositions très diverses, avec prédominance, soit du groupe cérique, soit du groupe yttrique. Parmi les principaux, citons les carbonates et fluorcarbonates (lanthanite, bastnaésite, parisite), les phosphates (monazite et xénotime). Mais deux d'entre eux seulement forment des gisements importants exploités industriellement : la monazite, à la fois minerai de terres rares et de thorium, que l'on rencontre en dépôts de sables au Brésil, en Inde, aux États-Unis, en Afrique du Sud, Australie, Malaisie, Corée, Indonésie, et surtout la bastnaésite, dont il existe en Californie et en Chine des gisements qui constituent sans doute la plus grande réserve naturelle de terres rares du monde [LEVEQUE et MAESTRO (1992)].

## II-2. Méthodes Classiques de Séparation et de Purification

La séparation des lanthanides les uns des autres reste encore à l'heure actuelle un problème difficile du point de vue économique, malgré l'efficacité des techniques d'échanges d'ions et d'extraction par solvants; cela tient à la répartition très inégale des différents éléments du groupe dans leurs mélanges naturels, et au fait que quelques-uns d'entre eux seulement trouvent des applications, tandis que les autres constituent une masse importante de sous-produits qui grève le prix des opérations.

Certains lanthanides peuvent toutefois être séparés dans de bonnes conditions par des opérations chimiques dites *classiques*. Il s'agit, d'une part, des éléments pouvant prendre des valences différentes de 3, et d'autre part, de ceux qui sont particulièrement abondants dans les mélanges naturels. Les premiers peuvent être isolés par des méthodes d'oxydation ou de réduction sélective, les seconds extraits, du moins partiellement, par les méthodes de fractionnement (précipitation ou cristallisation).

### II-2.1. Oxydation

L'oxydation sélective s'applique de façon parfaite à la séparation du cérium qui, à l'état tétravalent, est beaucoup moins basique que les autres lanthanides. Si on part d'une solution, on fait réagir un réactif oxydant tel que le persulfate, le bromate ou le permanganate, en milieu peu acide, puis on fait précipiter le cérium (IV) par hydrolyse sous forme d'un sel basique, ou bien on extrait sélectivement par un solvant organique tel que le tributylphosphate. Mais, très souvent, on procède inversement à l'oxydation des hydroxydes par chauffage à l'air entre 100 et 150 °C, puis à la dissolution sélective des lanthanides trivalents par une solution d'acide nitrique diluée [SPEDDING et DAANE (1971)].

### II-2.2. Cristallisation Fractionnée

Après l'extraction du cérium et éventuellement d'autres éléments, les mélanges de terres rares ne contiennent plus que des éléments de propriétés chimiques très voisines, qui ne peuvent être séparés les uns des autres que par des méthodes de fractionnements successifs. En considérant deux éléments voisins, l'efficacité d'un fractionnement s'évalue par le rapport de leurs concentrations relatives dans le mélange avant et après l'opération. Ce rapport, appelé *facteur de séparation*, dépend évidemment de la variation dans la série des lanthanides, de la propriété utilisée pour l'opération.

La méthode de cristallisations fractionnées fut certainement la plus utilisée autrefois pour la séparation des terres rares; elle est fondée sur les différences de solubilité dans l'eau des sels de lanthanides tels que les nitrates doubles magnésiens, ammoniacaux, les sulfates [BOURION (1933)] et l'acide éthylènediamine-tétraacétique (EDTA) [BRUNISHOLZ (1955)]. En concentrant une solution de sels isomorphes jusqu'à cristallisation partielle, les cristaux sont enrichis en éléments dont les sels sont moins

solubles, et la solution en corps plus solubles; on peut répéter l'opération sur les deux fractions obtenues, et poursuivre les fractionnements jusqu'à l'obtention de produits purs. Dans la pratique, on regroupe les fractions de compositions voisines, et on se limite à un nombre modeste d'opérations pour préparer des fractions enrichies en certains éléments abondants, comme par exemple des concentrés de néodyme, praséodyme ou lanthane dans le groupe des terres cériques.

### II-2.3. Précipitation Fractionnée

Les précipitations fractionnées exploitent les différences d'insolubilité observées pour certains composés de lanthanides en présence de quantités limitées de réactif précipitant. Ainsi, les hydroxydes précipitent dans l'ordre de leur basicité croissante, et les premiers précipités seront donc enrichis en lanthanides lourds; pour obtenir une précipitation sélective, il faut travailler en solution diluée, par exemple en faisant passer de l'ammoniac gazeux mélangé à de l'air dans une solution de nitrates; on peut de cette façon obtenir des précipités de lanthane pratiquement pur. La précipitation des sulfates doubles avec le sodium [BOURION (1933)], obtenue par addition progressive de sulfate de sodium à une solution de sulfate de lanthanides, fournit inversement des précipités d'abord riches en terres cériques, puis en terres yttriques; c'est l'une des méthodes les plus employées industriellement pour la séparation des deux sous-groupes de lanthanides. BRUNISHOLZ et al. (1955) ont étudié la précipitation fractionnée des oxalates en milieu complexant avec l'acide éthylènediamine-tétraacétique (EDTA), qui suit le même ordre et permet des séparations efficaces.

### II-2.4. Echanges d'ions

Les techniques d'échanges d'ions sont à l'origine du développement spectaculaire de l'utilisation des lanthanides dans la recherche et l'industrie. Elles ont été beaucoup étudiées par [SPEDDING et DAANE (1971)]. La possibilité de séparer les cations des terres rares par adsorption puis désorption sur échangeurs d'ions était connue depuis longtemps, mais le procédé n'a pris de l'importance qu'après la Seconde Guerre mondiale. Le facteur essentiel de l'efficacité de la séparation est la différence de stabilité des complexes dans la série des lanthanides, stabilité qui varie de façon inverse de la basicité; en mettant une solution complexante au contact d'un échangeur d'ions sur lequel les cations de terres rares ont été préalablement fixés, on provoque une désorption préférentielle des éléments dont les complexes sont les plus stables, et la solution s'enrichit en ces éléments. En pratique, pour donner à l'opération son efficacité maximale, on opère sur des *colonnes*, tubes verticaux remplis de granulé de résine échangeuse d'ions. Le mélange à séparer ayant été fixé au niveau de la partie supérieure de la colonne (entrée) par injection d'une solution de chlorures ou de nitrates, le passage de la solution éluante provoque une série de désorptions et de ré-adsorptions des ions lanthanides, équivalentes à la succession d'un nombre considérable de fractionnements. Les agents complexants les plus efficaces sont l'acide citrique et l'acide éthylènediamine-tétraacétique (EDTA) BRUNISHOLZ (1957).

## II-2.5. Extractions par Solvants

Comme dans le cas de l'échange d'ions, la possibilité de séparer les lanthanides par extraction sélective à l'aide de solvants organiques était connue bien avant que le choix de réactifs et de conditions convenables ainsi que la mise en oeuvre de techniques continues n'en fassent une méthode de production vraiment efficace. Si une solution aqueuse de sels de lanthanides est mise en contact avec un solvant organique approprié, la substance se répartit entre les deux phases liquides, et le coefficient de partage (rapport des concentrations dans la phase organique et dans la phase aqueuse) varie avec le numéro atomique du lanthanide; la phase organique s'enrichit, en général, en éléments lourds. Les facteurs de séparation (rapport des coefficients de partage d'un élément au suivant) ne sont toutefois pas très élevés, de sorte que la séparation des constituants d'un mélange nécessite de nombreuses extractions successives, que l'on réalise en faisant circuler la solution aqueuse de sels et le solvant organique à contre-courant, dans une batterie d'extracteurs [SHERRINGTON (1983)].

Les solvants organiques initialement utilisés étaient des éthers, des cétones et  $\beta$ -dicétones, ainsi que des alcools tels que le butanol, mais c'est avec le N-tributylphosphate (TBP) que les premiers résultats marquants ont été obtenus, et c'est encore ce solvant qui est le plus utilisé.

## II-3. Applications Industrielles

L'industrie des terres rares date de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, et elle a d'abord consommé essentiellement, soit des mélanges provenant de la monazite après extraction du thorium, soit des composés d'éléments faciles à séparer comme le cérium et le lanthane. Ce n'est que beaucoup plus tard, vers le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, que se sont développées les utilisations basées sur les propriétés spécifiques de certains lanthanides.

### II-3.1. Verre et Catalyseurs

Les industries du verre et de la céramique comptent parmi les principales consommatrices de lanthanides. Des tonnages très importants d'oxydes de terres cériques, et plus spécialement d'oxyde de cérium, sont vendus sous forme de poudres pour polissage du verre (glaces, miroirs, prismes, lentilles et verres correcteurs d'optique médicale). Mais les oxydes de lanthanides interviennent aussi directement dans la fabrication de certains verres spéciaux : verre au lanthane à haut indice de réflexion et faible dispersion, verres de contraste au didyme (mélange de néodyme et praséodyme), verres protecteurs au néodyme absorbant les radiations jaunes des lampes au sodium, verres filtrants au cérium absorbant; l'oxyde de cérium, par son pouvoir oxydant, est aussi un excellent décolorant et stabilisant, il permet de préparer des verres de grande clarté et résistant aux radiations énergétiques (rayons X, rayons  $\gamma$ ) [LACZKA et STOCH (1990)].

L'industrie des catalyseurs a fourni également aux lanthanides un débouché considérable, avec la mise au point de catalyseurs à base de terres rares pour le cracking du pétrole ; ces catalyseurs améliorent le rendement en fractions légères du cracking et sont peu coûteux, car on les fabrique à partir de zéolites (alumino-silicates) et de mélanges de terres cériques (La, Nd, Pr) [WALLACE (1981)].

### II-3.2. Métallurgie

Les utilisations des lanthanides sous forme métallique consomment de 8 à 10 % de leur production globale. Elles font surtout appel à des mélanges, tels que le *Mischmetall* (mélange des métaux cériques) utilisé en alliage avec 30 % de fer pour la fabrication des pierres à briquets. Cette industrie, qui date du début du siècle, est un monopole des producteurs de terres rares, et la production mondiale dépasse maintenant 500 tonnes par an, soit près de cinq milliards de pierres.

Par ailleurs, le mischmétal est de plus en plus utilisé en sidérurgie, comme désoxydant et désulfurant, pour la fabrication de fer ductile et d'aciers inoxydables à grains fins, pouvant être travaillés à chaud, et en fonderie, comme stabilisateur du carbone dans l'élaboration des fontes à graphite.

Les métallurgistes utilisent aussi les métaux des lanthanides en alliages avec des métaux non ferreux, pour obtenir des propriétés améliorées. L'addition de mischmétal aux alliages nickel-chrome augmente leur résistance à la corrosion à chaud, et elle intervient dans la fabrication de presque toutes les qualités de fils électriques pour éléments chauffants. D'autre part, les propriétés magnétiques des métaux des lanthanides, qui n'avaient pas trouvé d'applications industrielles notables, sont passées au premier plan récemment avec la découverte des alliages de cobalt-lanthanides, de formule  $\text{LnCo}_5$  ou  $\text{Ln}_2\text{Co}_{17}$ , qui sont des aimants permanents plus puissants que tous ceux connus jusqu'à présent. On a fabriqué par exemple par frittage des aimants de samarium-cobalt ( $\text{SmCo}_5$ ) ayant des caractéristiques au moins deux fois plus élevées que les aimants de cobalt-platine industriels, et beaucoup moins chers que ces derniers; les performances théoriques de certains alliages cobalt-lanthanides (en particulier  $\text{PrCo}_5$ ) sont encore supérieures aux valeurs actuellement atteintes [STRNAT et al. (1967)]. Par ailleurs, la mise au point d'alliages ternaires Nd-Fe-B ou Pr-Fe-B (aimants néodyme/praséodyme-fer-bore) [SAGAWA et al. (1984) et CROAT et al. (1984)] préparés par fusion augmente encore l'intérêt de ces nouveaux aimants, utilisables non seulement pour les tubes micro-ondes et les autres dispositifs électroniques, mais également pour la construction des moteurs électriques.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BOURION, F. "Traité de Chimie Minérale." **Tome VIII**, Masson et Cie, Paris, 1933.
- BRUNISHOLZ, G. (1955). "Sur la Séparation des Terres Rares à l'Aide de l'Acide Ethylènediamine-Tétraacétique - III Séparation par Cristallisation des sels complexes Na[RY].", *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1654-1657.
- BRUNISHOLZ, G. (1957). "Sur la Séparation des Terres Rares à l'Aide de l'Acide Ethylènediamine-Tétraacétique - IV Séparation sur Echangeurs d'Ions.", *Helv. Chim. Acta*, **40**, 2004-2007.
- BRUNISHOLZ, G., E. VESCOVI et M. LORETAN (1955). "Sur la Séparation des Terres Rares à L'aide de L'acide Ethylènediamine-Tétraacétique - II Quelques Propriétés des Sels Complexes Na[RY].", *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1186-1190.
- CROAT, J. J., J. F. HERBST, R. W. LEE et W. PINKERTON (1984). "Pr-Fe and Nd-Fe Based Materials: A New Class of High Performance Permanent Magnets.", *J. Appl. Phys.*, **55**, 2078-2082.
- EYRING, L. et K. A. GSCHNEIDER. "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths." **15**, Elsevier Science, New York, 1979.
- LACZKA, M. et L. STOCH (1990). "Rare Earth Elements as Components of Special Glasses.", *J. of the Less- Common. Metals*, **166**, 163-171.
- LEVEQUE, A. et P. MAESTRO (1992). "Terres Rares.", , **J 6630**, 1-16.
- SAGAWA, M., S. FUJIMURA, M. TOGAWA, H. YAMAMOTO et Y. MATSURA (1984). "New Materials of Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe.", *J. Appl. Phys.*, **55**, 2083-2087.
- SHERRINGTON, L. "Commercial Progresses for Rare Earths and Thorium, In: Handbook of Solvent Extraction." , John Wiley, New York, 1983.
- SPEEDING, F. H. et A. H. DAANE. "Rare Earths." , Krieger Publ., Melbourne, 1971.
- STRNAT, K., G. HOFFER, J. OLSON, W. OSTERTAG et J. J. BECKER (1967). "A Family of New Cobalt Based Permanent Magnet Material.", *Journal Applied Physics*, **38**, 1001-1002.
- WALLACE, D. N. (1981). "The Use Rare Earth Elements in Zeolite Cracking Catalyts.", *A.C.S. Symposium Series*, **164**, 101-116.



<b>CHAPITRE II .....</b>	<b>7</b>
<b>II - TERRES RARES.....</b>	<b>8</b>
<b>II-1. Propriétés Générales.....</b>	<b>8</b>
<b>II-2. Méthodes Classiques de Séparation et de Purification .....</b>	<b>9</b>
II-2.1. Oxydation .....	9
II-2.2. Cristallisation Fractionnée .....	9
II-2.3. Précipitation Fractionnée .....	10
II-2.4. Echanges d'ions .....	10
II-2.5. Extractions par Solvants .....	11
<b>II-3. Applications Industrielles.....</b>	<b>11</b>
II-3.1. Verre et Catalyseurs.....	11
II-3.2. Métallurgie.....	12
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>13</b>

# **CHAPITRE III**

## III - ÉLECTROPHORESE

### III-1. Historique

L'électrophorèse a été découverte par PICTON et LINDER (1892) qui l'ont définie comme le déplacement des *macroions*, des particules et des bactéries sous l'action d'un champ électrique, en solution aqueuse ou dans d'autres solvants. À cette même époque d'autres chercheurs [WHETHAM (1893), WHETHAM (1895), HARDY (1900), KENDALL et CRISTTENDEN (1923)], ont introduit le concept d'*ionophorèse*, étudiant la vitesse ionique de certaines espèces. Ce dernier terme a été défini comme le déplacement des petits ions sous l'effet d'un champ électrique.

Il faut bien préciser la différence entre électrolyse et électrophorèse, car le transport du courant électrique est assuré dans les deux cas par les déplacements en sens inverses d'ions positifs et d'ions négatifs. Dans l'électrophorèse, l'un des ions (négatif ou positif) est incomparablement plus gros que les autres et est appelé *macroion*. Cette différence de taille n'introduit pas de modifications essentielles dans le mécanisme de transport ; il s'agit toujours du même phénomène. La distinction principale entre électrolyse et électrophorèse est surtout d'ordre pratique. Dans le premier cas, on s'intéresse avant tout aux produits recueillis ou décomposés aux électrodes. Dans le second cas, on s'intéresse à la purification ou séparation d'un mélange par la différence de vitesses du transport des ions. L'électrophorèse est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse et principalement pour la séparation des mélanges de produits d'intérêt biologique. La séparation d'un constituant d'un mélange de fractions a été la première application de l'électrophorèse.

Bien que le phénomène lié au transport électrophorétique soit connu depuis longtemps, son utilisation à des fins analytiques ne remonte qu'à 1937, date à laquelle TISELIUS (1937) a séparé les constituants du sérum à l'aide de la méthode dite en *solution libre* ou *frontière mobile*. Depuis lors, de nombreux procédés de séparation par électrophorèse sont apparus et un grand nombre d'applications analytiques et même préparatives en ont découlé et concernent des électrolytes très divers : anions, cations, minéraux complexes et biomolécules.

Jusqu'en 1923, aucun principe d'électrophorèse autre que l'électrophorèse de zone, c'est à dire fondé sur la différence de mobilité, n'a été décrit. KENDALL et CRISTTENDEN (1923) parvinrent à séparer des métaux de terres rares ainsi que certains acides simples par une méthode de migration des ions. Il s'agissait en fait de l'isotachophorèse, dont nous verrons le principe plus loin. Une autre technique est l'électrophorèse à focalisation, ou isoélectrofocalisation, introduite par SVENSSON (1961).

Il convient de souligner le fait que l'électrophorèse peut être mise en œuvre de manière discontinue, à des fins analytiques et sur de faibles quantités de produits, ou continue, permettant de traiter une quantité d'échantillon plus importante, les flux pouvant atteindre

quelques grammes par heure. Comme nous le verrons plus loin, l'électrophorèse continue a des applications analytiques mais également préparatives, comme la chromatographie sur colonne.

Dans les années 50 ont été introduits les termes *d'électromigration* et *d'électrochromatographie* par SATO et NORRIS (1952) ; SATO et al. (1952 ; MAKI (1956 ; LEDERER (1958). Cette dernière méthode est un couplage d'électrophorèse et de chromatographie, dans un dispositif expérimental en écoulement continu pour séparer des métaux radioactifs en utilisant la technique d'électrophorèse sur papier. Mais c'est seulement un peu plus tard que cette technique fut mise au point pour la séparation des éléments de terres rares radioactives [PUCAR et JAKOVAC (1960) ; JAKOVAC et PUCAR (1962)]. Récemment, les chercheurs japonais HIRATA et ITO (1990) ont utilisé deux méthodes pour séparer des éléments de terres rares par électrophorèse en écoulement continu : l'électrophorèse de zone et l'électrophorèse à focalisation ; ils ont utilisé la même technique d'électrophorèse sur papier. Si on ne devait retenir qu'une autre date importante dans la longue histoire de l'électrophorèse, on retiendra l'année 1965, date d'introduction de l'électrophorèse capillaire qui est devenue une des techniques analytiques les plus développées à partir des années 80.

### III-2. Principes des Méthodes Fondamentales et Applications

Sous l'influence d'un champ électrique appliqué E, les espèces ioniques se déplacent à une vitesse, v, donnée par l'expression suivante:

$$v = UE \tag{III.1}$$

où U est la mobilité effective des espèces ioniques qui dépend de plusieurs facteurs. Les différences dans les mobilités effectives engendrent des différences de vitesse de déplacement des ions et les espèces ioniques peuvent être séparées en utilisant cet effet. Les techniques de séparation basées sur ce principe sont appelées *Méthodes de Séparation Electrophorétique* et peuvent être partagées en trois types principaux : *l'électrophorèse de zone*, *l'électrophorèse de frontière mobile* (ou en solution libre) et *l'isotachophorèse*.

Dans l'électrophorèse à *isoélectrofocalisation*, les espèces ioniques ne sont pas séparées par des différences de mobilité mais par des différences dans les valeurs du point isoélectrique pI. A l'état stationnaire, les espèces ioniques ne migrent pas. Dans le cas où ces espèces ioniques migrent par le procédé électrophorétique pour atteindre un état stable, la méthode d'électrophorèse à isoélectrofocalisation peut, elle aussi, être considérée comme une technique d'électrophorèse; ainsi quatre types principaux d'électrophorèse peuvent être distingués.

En principe, toutes ces méthodes électrophorétiques peuvent être appliquées dans une installation d'électrophorèse quelconque. Une telle installation comporte généralement

cinq unités fondamentales : *les compartiments cathodique et anodique, la chambre de séparation, le système d'injection et le détecteur.*

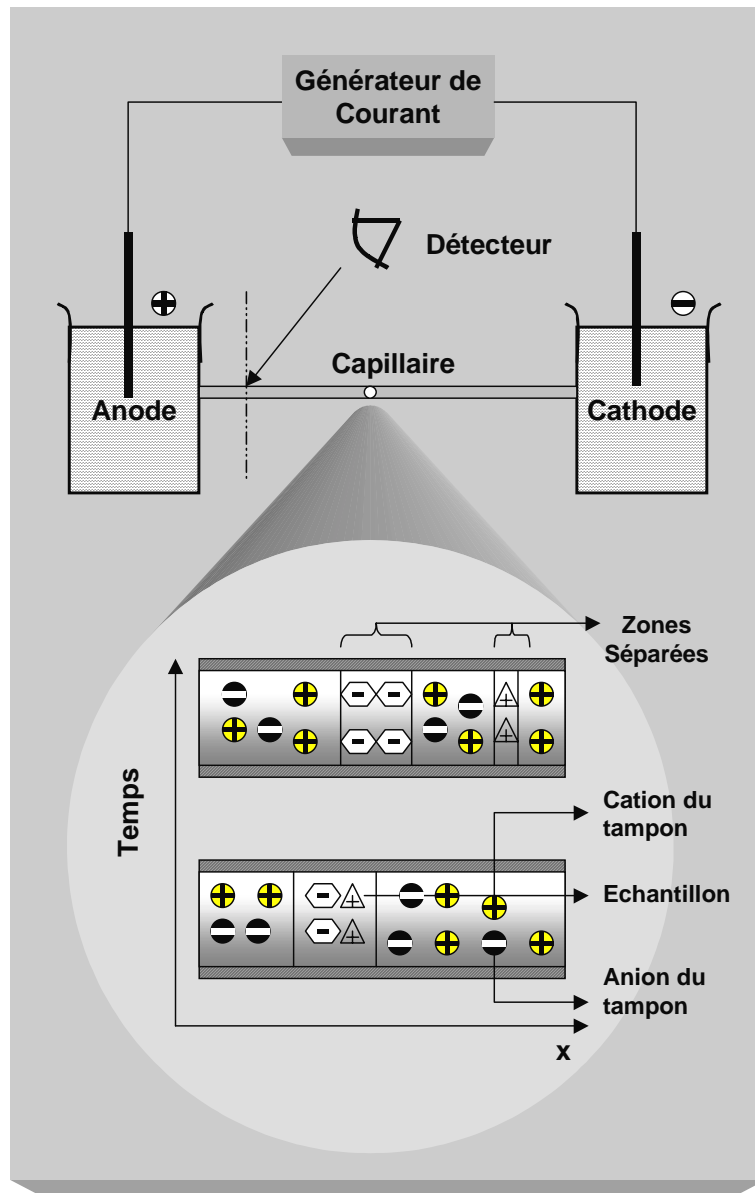
## III-2.1. Électrophorèse de Zone

### III-2.1.1. Principes

Nous regrouperons sous le nom électrophorèse de zone les méthodes dont le principe de séparation est basé sur la différence de mobilité électrophorétique. Ainsi, deux particules de vitesses de migration différentes parcourent des distances différentes en un intervalle de temps donné ; elles vont ainsi être localisées dans des zones différentes.

Pour la description du principe de l'électrophorèse de zone, nous considérerons une chambre constituée d'un tube capillaire relié aux compartiments cathodique et anodique (Figure III-1). Le système tout entier ( les compartiments cathodique et anodique ainsi que la chambre de séparation) est rempli avec une solution d'électrolyte support, substance saline, acide ou alcaline, qui est utilisée pour conduire le courant électrique et ayant généralement un pouvoir tampon. L'échantillon (un mélange d'espèces anioniques et cationiques ) est introduit dans le système qui contient la solution d'électrolyte support. En général, la concentration de l'électrolyte support est élevée par rapport à celle des espèces ioniques de l'échantillon et permet de maintenir un pH relativement constant et un gradient de potentiel uniforme dans le système entier.

Les espèces ioniques de l'électrolyte ont une certaine mobilité effective et, quand un courant électrique passe à travers le système, ces espèces ioniques migrent avec des vitesses spécifiques : les cations migrent vers la cathode et les anions vers l'anode. Les espèces ioniques de l'échantillon migrent aussi sous l'action du champ électrique appliqué ; chacune des espèces ioniques a une vitesse caractéristique dépendant des conditions choisies. Puisque la concentration de l'électrolyte est élevée, toutes les espèces ioniques de l'échantillon migrent avec une vitesse constante et il en résulte un flux d'ions de l'électrolyte support suivi par un flux d'ions de l'échantillon. La diffusion donne des pics très larges, et les phénomènes d'adsorption peuvent causer des problèmes supplémentaires. Dans ce cas, la détection est effectuée par une méthode spécifique comme par exemple la spectrophotométrie.



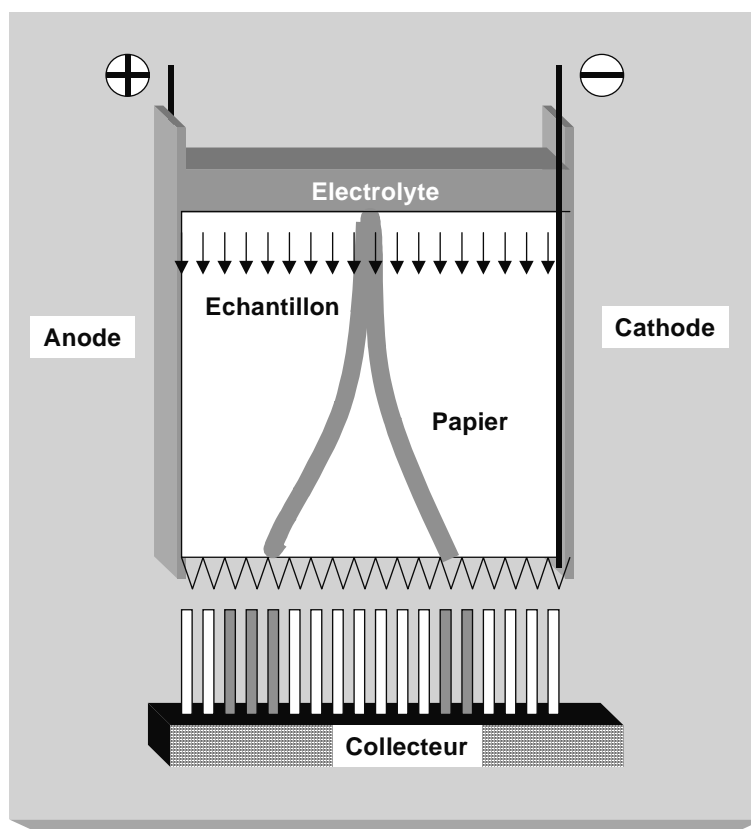
**Figure III-1** Représentation de la séparation par l'électrophorèse de zone.

### III-2.1.2. Électrophorèse sur Support en Papier

Par rapport à l'ancienne méthode d'électrophorèse en solution libre (frontière mobile), cette technique sur papier a été beaucoup plus utilisée dans des dispositifs expérimentaux de configurations extrêmement simples. On peut dire que l'électrophorèse sur papier a bénéficié de la technique de chromatographie sur papier, car les exigences de qualité du papier sont les mêmes : épaisseur constante, porosité régulière, pureté chimique et résistance mécanique suffisante.



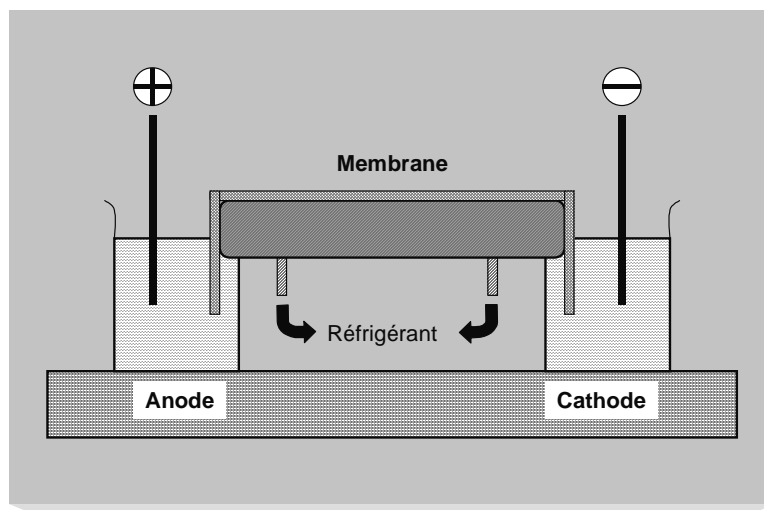
Le principe général d'un dispositif expérimental d'électrophorèse sur papier peut se résumer ainsi (Figure III-2): l'extrémité supérieure d'une bande de papier convenablement dimensionnée et tendue, est prolongée dans un réservoir contenant la solution d'électrolyte qui doit assurer la constance de la force ionique et, généralement, celle du pH. Par percolation la solution passe sur le papier sous l'effet de la capillarité. De chaque côté (gauche et droite) du papier sont placées deux électrodes permettant d'établir une différence de potentiel. La solution étudiée est déposée sur un point de la partie supérieure du papier et les échantillons sont collectés en bas de différentes manières comme, par exemple, en forme triangulaire [HIRATA et ITO (1990)].



**Figure III-2** Représentation de la séparation par électrophorèse sur support en papier.

### III-2.1.3. Électrophorèse sur Membrane en Acétate de Cellulose

C'est en 1957 que KOHN (1957) a introduit cette technique couplée avec la méthode de séparation par électrophorèse de zone. Elle est aussi simple que l'électrophorèse sur papier et les membranes en acétate de cellulose ont remplacé le papier. La cellule se compose de deux compartiments où sont placées les électrodes (anode et cathode); la membrane est disposée entre ces compartiments qui sont par ailleurs remplis d'une solution tampon (Figure III-3). On peut dire que la transparence et l'uniformité de la porosité sont des avantages par rapport au papier. Les applications de cette technique concernent surtout la séparation de substances biochimiques [ANDREWS (1986) ; DUNBAR (1990)].

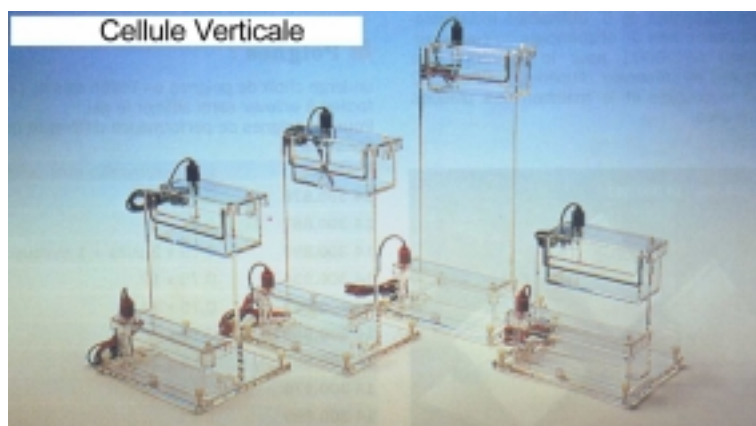


**Figure III-3** Représentation de la séparation par électrophorèse sur membrane en acétate de cellulose.

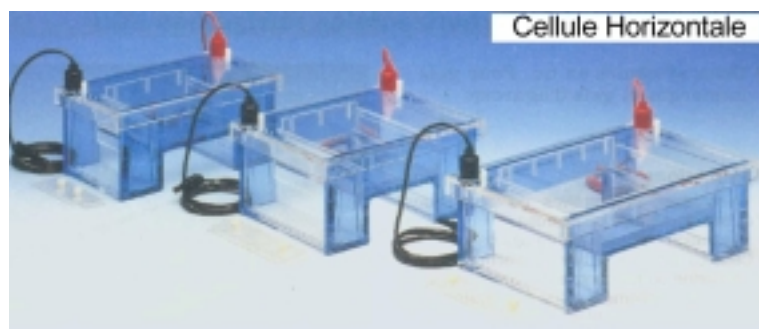
#### III-2.1.4. Électrophorèse sur Gel

Cette technique a été proposée par Smithies en 1955. Elle utilise un amidon partiellement hydrolysé avec lequel on fait un gel contenant de 13 à 15 g d'amidon pour 100 ml de tampon. Le mélange, fluide à l'ébullition, est coulé dans un bac où il prend en gel par refroidissement. On insère, par exemple, les protéines à séparer dans une fente pratiquée dans le gel. Après électrophorèse, on coupe le gel dans son épaisseur et on révèle les protéines par un des colorants habituels. C'est seulement en 1960 que S. Raymond [RAYMOND et WANG (1960)] a utilisé un nouveau gel à base d'acrylamide. Il existe des appareils très polyvalents, plus élaborés, en général utilisés pour séparer les protéines, et qui permettent de mettre en œuvre pratiquement tous les types d'électrophorèse actuellement connus.

L'instrumentation est constituée d'une cuve où sont placés le gel et les deux électrodes reliées à un générateur de courant électrique. Les cuves commerciales disponibles sont de deux types, principalement, verticales (Figure III-4) et horizontales (Figure III-5). Dans les deux cas le gel est mis en sandwich entre deux plaques de verre ou acrylique. Les protéines à séparer sont déposées à une extrémité du gel dans lequel elles se déplacent sous l'action du champ électrique.



**Figure III-4** *Cellule Verticale (Prolabo).*



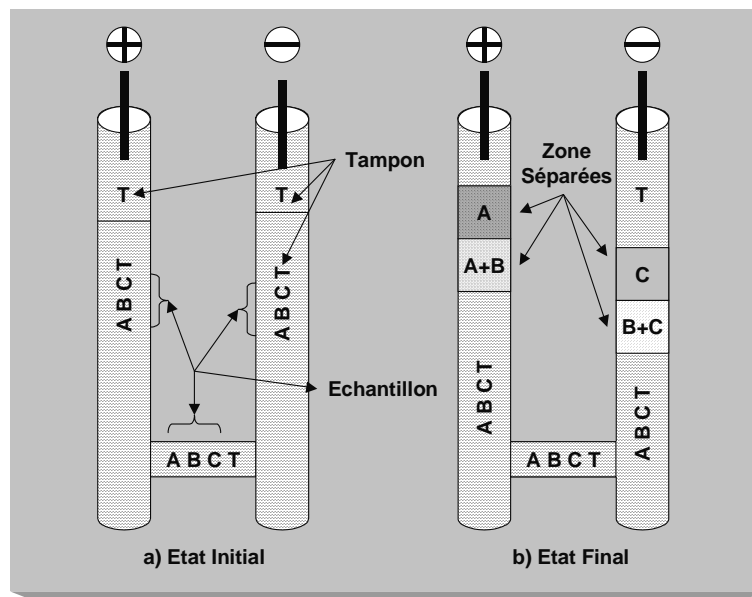
**Figure III-5** *Cellule Horizontale (Prolabo).*

### III-2.1.5. Électrophorèse sur Support Granulé

Parmi tous les supports qui ont déjà été utilisés dans les différentes techniques d'électrophorèse, chacun a des avantages et des inconvénients comme, par exemple, le papier qui présente des problèmes d'évaporation du liquide à la surface. Les propriétés du gel influent sur la migration électrique en raison du phénomène d'électro-osmose dont nous parlerons plus loin. Les supports granulés sont classifiés selon le diamètre de leurs particules : le gel de silice est par exemple une poudre très fine. On peut aussi avoir une poudre constituée de billes de verre de diamètre plus élevé, de l'ordre de 100 à 200  $\mu\text{m}$ . L'utilisation d'un support granulé est presque la même que pour le gel, sauf qu'il n'y a pas de préparatifs au niveau de la concentration, mais en revanche, sa surface doit être parfaitement propre. Peu de références bibliographiques font allusion à des travaux réalisés avec ce genre de support. Le plus ancienne date de 1949 quand SVENSSON et BRATTSTEN (1949) ont utilisé la poudre de billes de verre de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre comme support dans un montage d'électrophorèse en écoulement continu pour la séparation de protéines. Des travaux plus récents [ZHENG et al. (1989) et ZHENG et al. (1992)] font appel à des billes de verre comme support dans un dispositif en écoulement continu recyclé pour la séparation des acides aminés.

### III-2.2. Électrophorèse à Frontière Mobile

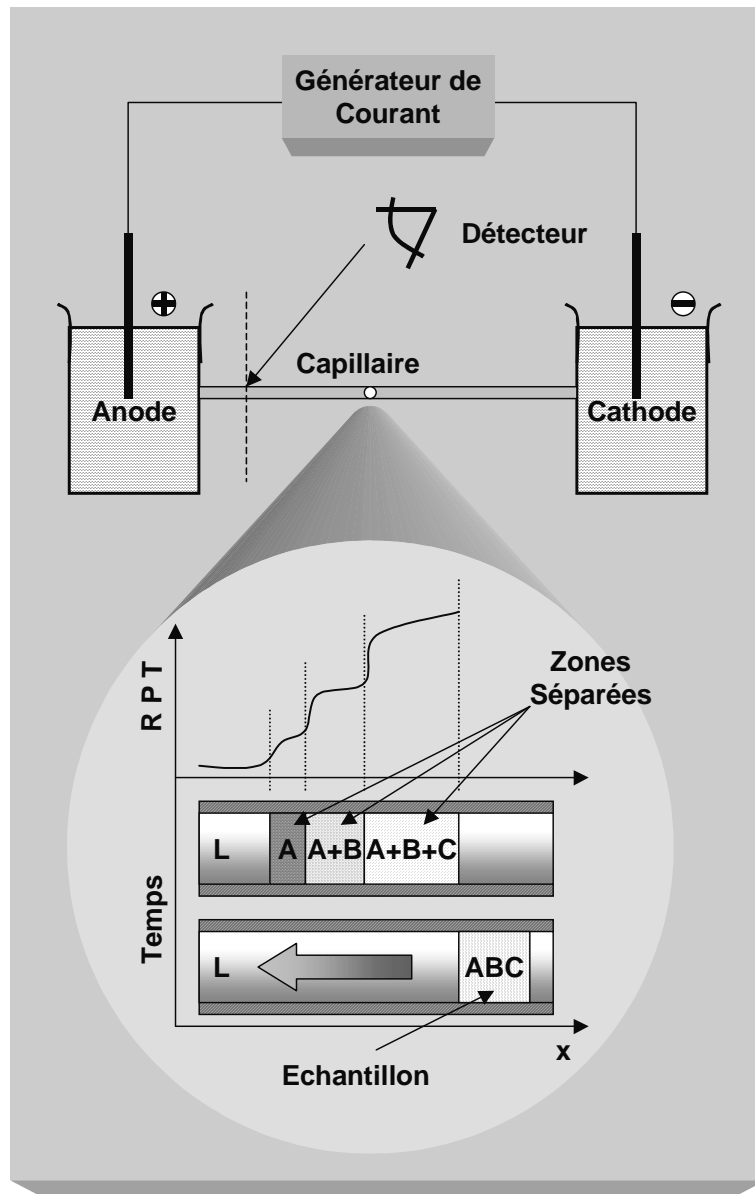
Considérons tout d'abord et à titre d'exemple la séparation des espèces anioniques selon la méthode de TISELIUS (1937). Dans la Figure III-6, les espèces ioniques à séparer en solution dans un tampon donné, remplissent la partie inférieure d'un tube en U. La partie supérieure est remplie avec la solution tampon. Si un courant électrique est appliqué au système, les espèces anioniques migrent dans la direction de l'anode et, après un certain temps, une séparation partielle s'y produit. Dans le cas où la mobilité effective des espèces ioniques A, B et C diminue dans l'ordre  $U_A > U_B > U_C$ , deux séries de zones mixtes seront obtenues : du côté anodique du tube en U, on trouve tout d'abord une zone qui contient A, puis une zone qui contient A + B. Du côté cathodique se trouvent également deux zones qui contiennent respectivement C et C + B, comme l'illustre sur la Figure III-6 b.



**Figure III-6** Représentation du principe de séparation par électrophorèse en solution libre.

Il est aussi possible d'avoir une autre vision de cette méthode de séparation. Les espèces anioniques peuvent être séparées en utilisant un tube capillaire comme chambre de séparation, relié aux compartiments cathodique et anodique. Le compartiment anodique et le capillaire sont remplis avec une solution d'électrolyte support qui comporte des espèces ioniques plus mobiles que les espèces à séparer. Lorsque l'échantillon est introduit dans le compartiment cathodique les espèces anioniques migrent vers l'anode, et les anions de l'échantillon ne peuvent jamais dépasser les anions de l'électrolyte support conducteur puisque leur mobilité est plus élevée. Les différences de mobilités des espèces anioniques de l'échantillon sont presque égales entre elles. Ainsi, une situation comme celle qui est illustrée sur la Figure III-7 sera obtenue après un certain temps. La substance A, qui est plus mobile que les autres substances de l'échantillon, est partiellement séparée de B et C. La substance B,

mélangée avec A, forme la deuxième zone de l'échantillon après la zone de A pure. La troisième zone contient le mélange A+B+C.

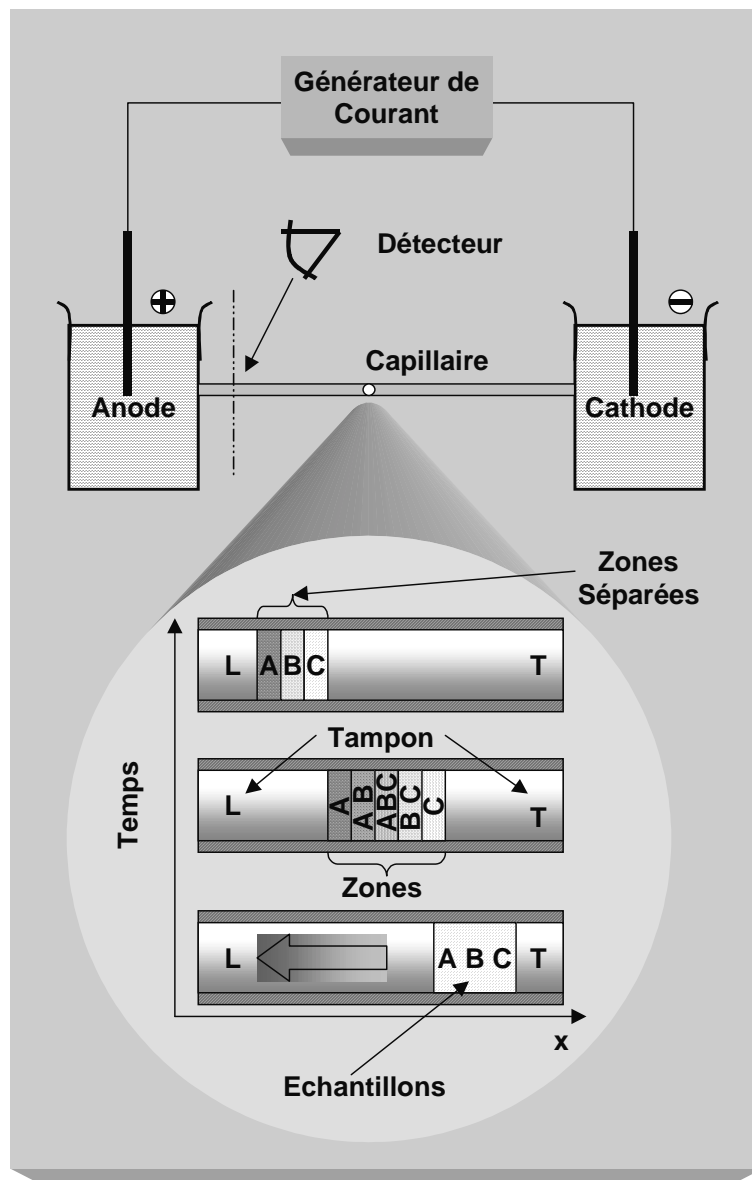


**Figure III-7** Séparation selon le principe de frontière mobile : Variations schématiques du Potentiel (P), de la Résistance électrique (R) et de la Température (T) en fonction de la distance.

### III-2.3. Isotachophorèse

Cette technique a d'abord été introduite sous d'autres dénominations, comme par exemple: la méthode de la migration ionique [KENDALL et CRISTTENDEN (1923)] et l'électrophorèse de déplacement. Le terme isotachophorèse « iso (égale), tacho (vitesse), phorèse (déplacement) » a été introduit dans les années 70, et signifie vitesse égale de toutes les zones dans l'état stationnaire.

Nous considérerons ici, comme précédemment, la séparation d'espèces anioniques dans un tube capillaire (Figure III-8). Pour séparer ces espèces, le tube capillaire et le compartiment anodique sont remplis d'un électrolyte support dont les anions doivent avoir une mobilité plus élevée que la mobilité de tous les ions de l'échantillon. Les ions du milieu conducteur doivent posséder un pouvoir tampon à un pH adéquate pour les expériences. Le compartiment cathodique est rempli avec une solution électrolytique que nous appellerons terminale et qui contient des espèces anioniques ayant une mobilité plus basse que les espèces de l'échantillon. En général, l'échantillon est introduit au niveau de la solution d'électrolyte support (conducteur et terminal) au moyen d'une micro - seringue.



**Figure III-8** Représentation des zones de séparation par isotachophorèse.

Quand un courant électrique est appliqué au système, la différence de potentiel va générer un champ électrique uniforme sur la zone de l'échantillon. Ainsi, chaque espèce anionique de l'échantillon aura sa propre vitesse de migration, selon l'équation (III.1).

Les espèces anioniques de l'échantillon ayant la mobilité la plus élevée se déplaceront en premier suivies des espèces de faible mobilité qui restent par derrière. Ainsi, deux zones sont obtenues comme dans tous les cas d'électrophorèse en *solution libre*. Dans la série de zones mixtes, les espèces sont rangées dans l'ordre décroissant de leur mobilité effective.

Pendant le déplacement, les ions de l'électrolyte support conducteur L ne peuvent jamais être dépassés par les anions de l'échantillon, puisque leur mobilité effective est choisie comme la plus élevée. Parallèlement, les ions de la phase terminale ne peuvent jamais dépasser les espèces anioniques de l'échantillon. Dans ce cas, les zones de l'échantillon sont intercalées entre le support électrolyte conducteur et terminal. Dans les zones mixtes de l'échantillon, la séparation se poursuit et, après un certain temps, quand la séparation est complète, une série de zones est obtenue dans laquelle chaque zone ne contient qu'une espèce ionique de l'échantillon. Pendant la séparation, cette série de zones est encore intercalée entre les supports conducteur et terminal L et T.

La première zone de l'échantillon contient les espèces anioniques avec la mobilité effective la plus élevée; par ailleurs, la dernière zone contient les anions avec la mobilité effective la plus basse. Dans ce cas, on peut dire qu'un système de séparation par isotachophorèse est établi. Cependant, une ou plusieurs espèces anioniques peuvent se présenter dans une zone mixte, c'est-à-dire, contenant des espèces de mobilité effective identique. Ainsi, toutes les zones doivent se déplacer de manière liée, contrairement à la méthode de l'électrophorèse de zone, où toutes les zones sont libres. Ici les zones ne peuvent pas être libérées puisque il n'existe pas de solution électrolytique entre elles.

Dans cet état stable, toutes les zones ont des vitesses identiques de migration, déterminées par la vitesse de migration des espèces de la solution du support d'électrolyte conducteur. Considérons les zones L, A, B, C et T :

$$v_L = v_A = v_B = v_C = v_T \quad (\text{III.2})$$

ou

$$U_L E_L = U_A E_A = U_B E_B = U_C E_C = U_T E_T \quad (\text{III.3})$$

L'équation (III.2) est la caractéristique fondamentale pour la séparation par cette méthode et sera appelée la *condition isotachophorétique*.

Comme les espèces sont arrangées dans l'ordre décroissant de leur mobilité effective, c'est-à-dire,  $U_L > U_A > U_B > U_C > U_T$ , les forces générées par le champ électrique augmentent sur le côté arrière de chaque zone. Si on travaille à une densité de courant constante, la résistance augmente ainsi sur le côté arrière et donc les températures augmentent dans les zones précédentes.

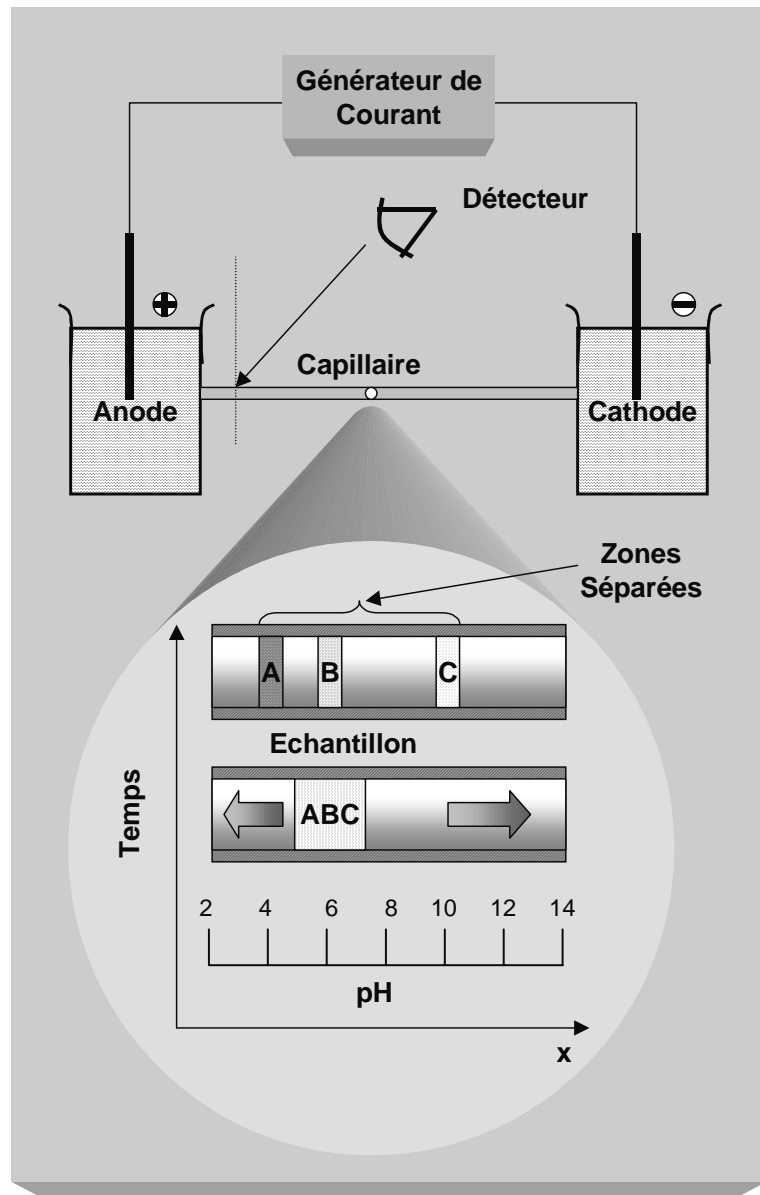
L'accroissement du gradient de potentiel entre deux zones voisines induit deux caractéristiques importantes aux systèmes isotachophorétiques. La première caractéristique est l'auto-correction des limites de zone. Quand une zone a atteint l'état stable, ses limites sont bien délimitées contrairement à l'électrophorèse de zone, où les pics sont larges en raison de l'adsorption et des phénomènes de diffusion. Cet effet peut aisément être compris. Si un ion situé à l'arrière d'une zone subit une force plus élevée, alors il acquerra une vitesse de migration plus élevée en accord avec l'équation (III.1), jusqu'à ce qu'il se positionne dans sa propre zone. S'il passe dans une zone amont, où la force due au champ électrique est plus basse que celle qui correspond à sa vitesse, sa vitesse diminuera et il se repositionnera dans sa zone. La deuxième caractéristique est l'accroissement de la température dans les zones successives. Cette propriété permet de détecter les différentes zones à l'aide d'un capteur de température.

### III-3. Isoélectrofocalisation

Les substances amphotères (comme les protéines), qui contiennent des groupes fondamentaux basique et acide dans leurs molécules, ont un point isoélectrique pI, défini comme la valeur du pH à laquelle ils n'ont aucune charge nette. Dans une solution de pH égal à leur pI, ces substances amphotères ne migrent pas quand elles sont placées dans un champ électrique. Dans une solution ayant une valeur de pH plus élevée, elles perdent des protons et deviennent chargées négativement : elles migreront alors vers l'anode. A bas pH, leurs charges seront positives et elles migreront par conséquent vers la cathode.

Le principe fondamental de cette technique de séparation est basé sur l'utilisation d'un ensemble de tampons, ce qui permet d'obtenir un gradient de pH dans la chambre de séparation, le plus bas pH étant obtenu à l'anode et le plus haut à la cathode.





**Figure III-9** Représentation de la séparation par isoélectrofocalisation en fonction du gradient de pH.

Quand un mélange de substances amphotères est introduit dans le système, toutes les substances acquièrent une charge nette différente selon leur pI et ont ainsi des mobilités différentes. Par exemple, si une substance amphotère est introduite à un pH supérieur à son pI, elle devient négative, et migre vers l'anode, où le pH diminue, et atteint enfin la position où le pH est égal à son pI. A cette position, sa charge nette est nulle et sa vitesse diminue. Par focalisation isoélectrique, toutes les substances dans l'échantillon seront concentrées en des zones étroites.

La Figure III-9, illustre la séparation de trois substances A, B et C ayant des pI de 4, 6 et 10, respectivement. Les substances A, B et C sont introduites à un pH de 6 : la charge

nette de A est alors négative (le pH étant plus élevé que son pI), celle de B est nulle (pH=pI) et celle de C est positive (le pH est inférieur à son pI). La substance A migre vers l'anode jusqu'à ce qu'elle atteigne la zone de pH = 4, la substance B reste à la position où pH=6 et la substance C migre vers la cathode jusqu'à ce qu'elle atteigne la zone de pH = 10. Après un certain temps, A, B et C sont séparés et concentrés dans une zone étroite avec des valeurs de pH égales à 4,6 et 10, respectivement.

### III-4. Électrophorèse Capillaire

Parmi les différentes techniques électrophorétiques, l'électrophorèse capillaire est la plus élaborée et la plus utilisée dans tous les domaines d'analyse. S'appuyant sur presque toutes les méthodes, principalement l'électrophorèse de zone, l'isotachophorèse et l'isoélectrofocalisation, cette technique a fait l'objet de nombreux travaux dans différents domaines d'analyse depuis les années 80.

L'opération d'électrophorèse est effectuée dans un tube capillaire isolant de très faible diamètre (25 à 100  $\mu\text{m}$ ) et en utilisant des tensions de plusieurs dizaines de milliers de volts. La dispersion calorifique du capillaire est telle qu'il n'y a pas d'échauffement par le passage du courant risquant de créer des perturbations. L'injection de l'échantillon, en très petite quantité, se fait le plus souvent par aspiration. La détection est réalisée par des capteurs d'une très grande sensibilité : UV/visible, plus rarement fluorescence ou par couplage avec des détecteurs électrochimiques ou de spectrométrie de masse. Le capillaire doit être rigoureusement thermostaté, car la vitesse, comme la diffusivité  $D$ , dépend fortement de la viscosité du milieu  $\eta$  et donc de la température selon la loi de Nernst-Einstein ( $D\eta/T = \text{Constante}$ ).

L'électrophorèse capillaire permet la séparation en solution libre, le capillaire étant rempli d'un tampon de pH choisi avec une extrémité plongée dans un réservoir contenant l'échantillon et où se trouve l'électrode de départ. Les ions ou molécules chargés positivement en milieu de pH acide, vont vers la cathode, les anions restant bloqués dans le réservoir. Le phénomène inverse se produit avec des pH basiques, si on applique une tension de signe opposé, mais se complique en raison des phénomènes liés au courant électro-osmotique qui est généré par les charges positives qui s'accumulent le long de la paroi du capillaire et qui se déplacent vers la cathode.

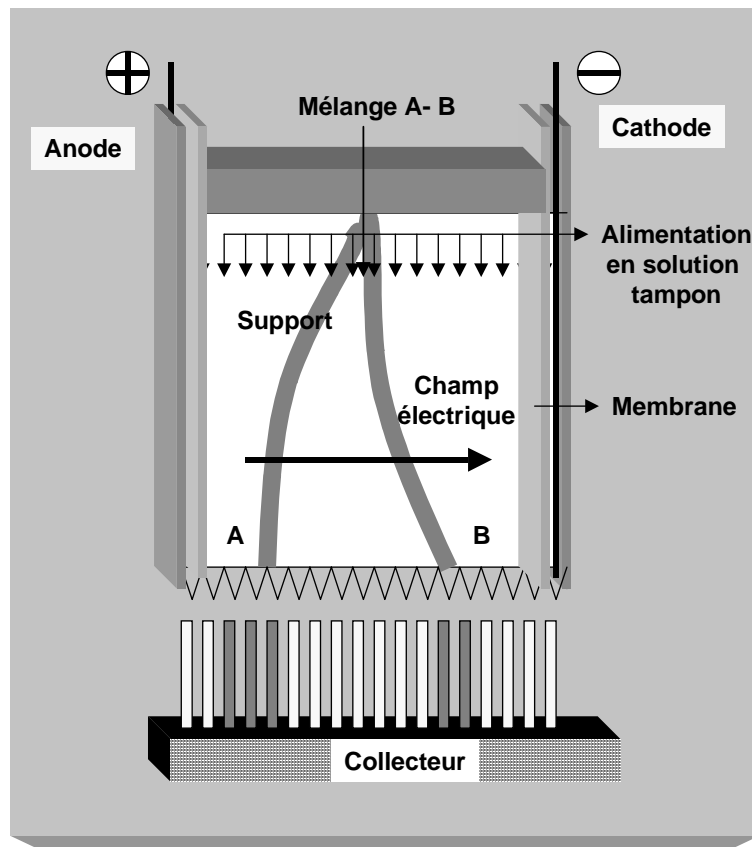
### III-5. Electrophorèse Continue

Il ne s'agit pas à proprement parler d'une nouvelle méthode d'électrophorèse mais plutôt d'un autre mode de fonctionnement et d'application des différentes méthodes décrites précédemment: *électrophorèse de zone*, *isotachophorèse* et *isoélectrofocalisation*. Comme nous l'avons dit précédemment, un tel procédé s'impose pour des fins préparatives même s'il existe également des applications dans le domaine de l'analyse.

Contrairement à ce que nous avons vu précédemment, l'électrophorèse continue est un procédé qui possède au moins deux dimensions:

- dans le sens transversal  $x$ , généralement horizontal, est réalisée la séparation par différence de mobilité électrophorétique ou de point isoélectrique,
- selon un axe vertical,  $y$ , la solution est mise continûment en circulation par le biais d'une pompe à canaux multiples.

La géométrie de la cellule repose donc sur un rectangle (comme pour l'électrophorèse sur gel) mais le plus souvent sur un parallélépipède de faible épaisseur. Négligeant pour le moment les phénomènes faisant intervenir la cote  $z$  dans le sens de l'épaisseur, la séparation par électrophorèse continue peut être schématisée comme le montre la Figure III-10.



**Figure III-10** Vue schématique d'un procédé continu de séparation par électrophorèse de zone.

Ce schéma de principe montre clairement que le temps de passage du fluide et de l'échantillon  $t_h$ , défini comme le rapport  $L/v_h$  (si  $v_h$  est la vitesse moyenne du fluide en écoulement), doit être supérieur au temps requis pour la séparation, c'est à dire au temps requis à l'espèce A pour s'écarter suffisamment d'une autre espèce B, par exemple. Ce simple calcul suppose un écoulement de type piston et ne prétend pas être une approche rigoureuse des différents modes de transport. Considérons le cas le plus simple de l'électrophorèse de

zone où la séparation découle de la différence de mobilité. Calculons le temps,  $t_v$ , requis à une espèce monovalente pour parcourir la distance  $l$ :

$$t_v = \frac{l}{v_m} \quad (\text{III. 4})$$

où  $v_m$  est la vitesse de migration de l'espèce qui est fonction de la mobilité  $u$  de l'espèce considérée:

$$v_m = -uzF \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (\text{III. 5})$$

Dans le cas d'un transport en solution libre,  $F$  représente la constante de Faraday et  $\Phi$  désigne le potentiel de la solution à la cote  $x$ . L'ordre de grandeur de  $u$  est de quelques  $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et, pour le cas d'un gradient de potentiel de  $1000 \text{ V/m}$ , la vitesse de migration  $v_m$  est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ , et une distance  $l$  égale à un centimètre sera parcourue en une bonne dizaine de minutes. Par ailleurs, comme nous le verrons dans un autre chapitre, la vitesse de diffusion résultant du gradient de concentration est nettement inférieure à  $v_m$ .

Pour d'évidentes raisons d'ordre technologique, il est difficile d'envisager des cellules d'une longueur excédant un mètre et la séparation d'une espèce d'autres espèces ioniques ne sera possible que pour des vitesses de circulation du fluide inférieures au millimètre par seconde.

L'électrophorèse continue a été largement développée par les travaux de HANNIG (1961) et ceux de BIER (1959), ainsi que plus récemment par l'équipe de SANCHEZ à Toulouse, tant dans le cadre de nouvelles applications de l'électrophorèse en biotechnologie que dans l'étude de processus fondamentaux [CLIFTON et al. (1992); BALMANN et SANCHEZ (1991); BALMANN et al. (1991) et DALENS (1994)]. La synthèse bibliographique de DALENS montre clairement que les cellules ont le plus souvent une largeur inférieure à 20 centimètres et une longueur comprise entre 20 centimètres et 1,50 m. L'épaisseur du canal est le plus souvent inférieure au millimètre. L'écoulement peut se faire en milieu libre, c'est à dire en absence de support, ou bien dans un gel ou encore à travers un milieu poreux.

## III-6. Equipements Utilisés en Électrophorèse

### III-6.1. Cellule d'Électrophorèse

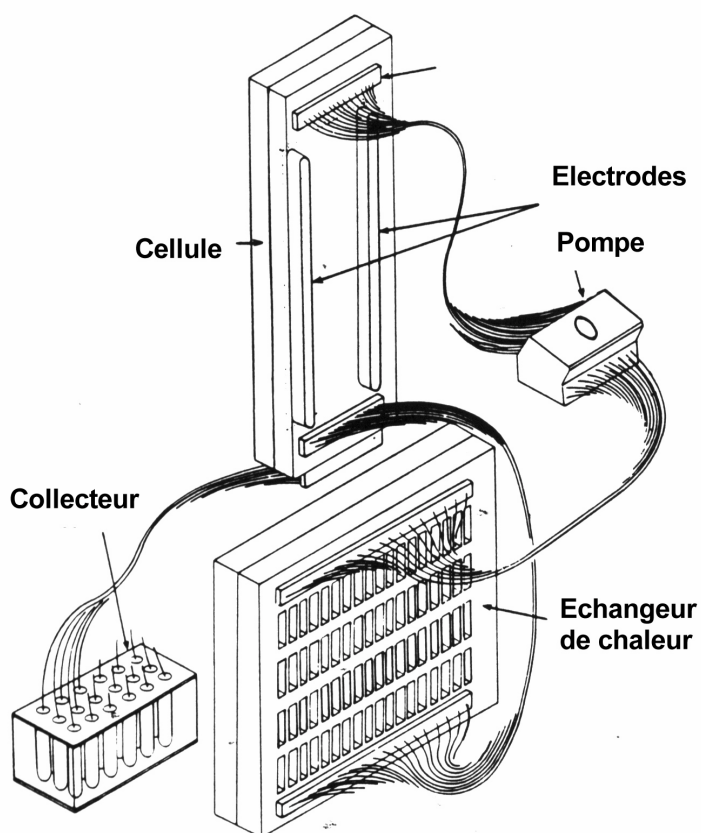
Une cellule d'électrophorèse comprend essentiellement :

- un générateur de courant,
- deux électrodes (anode et cathode)

- la chambre de séparation
- éventuellement un collecteur pour les échantillons.

La première cellule d'électrophorèse était le simple tube en U utilisé par TISELIUS en 1937, déjà décrit précédemment. Depuis cette invention historique, plusieurs autres appareillages ont été développés dans le but, non seulement d'améliorer la performance des techniques de l'électrophorèse, mais aussi de mettre au point la séparation de différentes substances. De nombreux dispositifs d'électrophorèse peuvent être envisagés, comme celui assez classique de HIRATA et ITO (1990) pour la séparation de terres rares en écoulement continu et faisant appel à une bande de papier comme support entre les deux électrodes. Une telle technique ne peut pas toujours être utilisée pour la conception d'une cellule d'électrophorèse.

Une cellule d'électrophorèse doit être conçue en fonction de ses objectifs de séparation et des méthodes et techniques utilisées. HANNIG (1964) a développé une cellule en écoulement continu sans support pour étudier l'influence couplée de plusieurs paramètres: le pH, la température et le flux du liquide. Une autre cellule plus marquante que celle-là (Figure III-11) fut mise au point par BIER et al. (1989) : cette cellule, assez complète, est constituée essentiellement d'une chambre de séparation rectangulaire, avec des canaux séparés par des membranes en nylon. Cet appareil a été développé pour séparer des bactéries en écoulement continu recyclé en utilisant la méthode d'isoélectrofocalisation et la technique d'isotachophorèse.



**Figure III-11** Représentation d'un appareil en écoulement continu avec recyclage BIER et al. (1989)

Des appareils commerciaux très sophistiqués ont été davantage mis au point pour la séparation préparative de substances d'intérêt biologique (Figure III-12) et pour l'analyse par électrophorèse capillaire (Figure III-13).



**Figure III-12** Kit pour l'électrophorèse préparative (Bioblock).



**Figure III-13** Appareillage d'électrophorèse capillaire (Hewlett Parckard).

### III-6.2. Supports

Parmi les supports utilisés, le papier représente le support pionnier dans l'histoire de l'électrophorèse en raison de sa simplicité d'utilisation, malgré les problèmes rencontrés par les utilisateurs, comme par exemple, l'évaporation du liquide sur la surface du papier et la non uniformité de la porosité. D'autres supports ont été utilisés, comme par exemple : le coton, les sables, l'acétate de cellulose et les gels qui sont devenus les plus utilisés dans différentes formes de préparation (gel naturel d'amidon ou gel de polymère) et à différentes concentrations [ANDREWS (1986)].

### III-6.3. Electrodes

De nombreux matériaux ont été utilisés pour la fabrication des électrodes dans les différents systèmes d'électrophorèse. On peut citer le graphite, l'acier inoxydable et les métaux nobles comme le platine qui se présente comme le meilleur pour cette application car il ne subit guère les effets de la corrosion ou d'autres phénomènes de surface lors de la polarisation. D'autres matériaux ont été envisagés pour remplacer le platine en raison de son coût élevé: par exemple nous avons utilisé dans ce travail des électrodes de titane platiné sous forme de fines baguettes de coût nettement plus abordable. D'autres formes de titane platiné (fils, feuilles, plaques, métal déployé) peuvent également être envisagées. Les fils ne sont pas très satisfaisants car ils sont plus sensibles aux dommages mécaniques et plus difficiles à nettoyer que les feuilles.

### III-6.4. Générateur de Courant

Le générateur de courant est un des éléments les plus importants dans une installation d'électrophorèse. Il a un rôle très important en ce qui concerne les conditions de séparation par électrophorèse et notamment pour assurer, soit un gradient de potentiel constant, soit un courant constant. Ce dernier peut varier en fonction de la conductivité de l'électrolyte support utilisé. Quand le courant est constant et que la résistance dans la cellule de séparation ne change pas, le gradient de potentiel devrait être constant. Cependant, pour avoir de bonnes conditions opératoires les chercheurs travaillant dans le domaine de l'électrophorèse ont envisagé de fabriquer leur propre générateur de courant pour des cas particuliers d'utilisation, comme par exemple, PROCTOR (1956) qui a conçu un générateur de courant utilisable en électrophorèse et en électrodialyse. De nos jours, des générateurs de courant beaucoup plus sophistiqués sont disponibles dans le commerce avec des conditions d'utilisation très commodes, comme par exemple des générateurs programmables pour délivrer une tension ou un courant constants et ce, pendant une durée bien déterminée (Figure III-14).



**Figure III-14** Générateur de courant (Bioblock).



## NOMENCLATURE

A, B, C	zones de séparation	
E	champ électrique	[V m <sup>-1</sup> ]
F	constante de Faraday	[C equiv·g <sup>-1</sup> ]
L	distance parcourir par un ion	[m]
T	électrolyte tampon	
U, u	mobilité ionique	[m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
v	vitesse	[m s <sup>-1</sup> ]
v <sub>m</sub>	vitesse de migration	[m s <sup>-1</sup> ]

*Symbole grec :*

φ	Potentiel dans la solution électrolytique	[V]
---	---	-----

*Indices :*

A, B, C	zones de séparation
L	électrolyte conducteur
T	électrolyte terminal

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANDREWS, A. T. "Electrophoresis : Theory, Techniques, and Biochemical and Clinical Applications." , Oxford Science Publications, Oxford, 1986.

BALMANN, H. R. d., C. BURGAUD et V. SANCHEZ (1991). "Study of Electrohydrodynamic Phenomena During Purification of Proteins by Continuous Flow.", *Sep. Sci. and Tech.*, **26**, 1481-1494.

BALMANN, H. R. d. et V. SANCHEZ (1991). "An Experimental Device to Visualize a Protein Stream During Continuous Flows Electrophoresis.", *Sep. Sci. and Tech.*, **26**, 127-132.

BIER, M. "Electrophoresis: Theory, Methods and Applications." **Vol. I**, Academic Press, New York, 1959.

BIER, M., G. E. TWITTY et J. E. SLOAN (1989). "Recycling Isoelectric Focusing and Isotachopheresis.", *Journal of Chromatography*, **470**, 369-376.

CLIFTON, M. J., H. R. BALMANN et V. SANCHEZ (1992). "Electrohydrodynamic Deformation of the Sample Stream in Continuous-Flow Electrophoresis with an AC Electric Field.", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **70**, 1055-1062.

DALENS, F. "Electrophorèse de Zone en Ecoulement Continu en tant que Procédé Préparatif de Purification." **Thèse de Doctorat**, Université Paul Sabatier de Toulouse, Toulouse, 1994.

DUNBAR, B. S. "Two Dimensional Electrophoresis and Immunological Techniques." , Plenum Press, New York, 1990.

HANNIG, K. (1961). "Die Trägerfreie Koninierliche Elektrophorese und Ihre Anwendung.", *Z. Anal. Chem.*, **181**, 244-254.

HANNIG, K. (1964). " Eine Neuentwicklung der Trägerfreien Kontinuierlichen Elektrophorese.", *Physiol. Chem.*, **338**, 211-227.

HARDY, W. B. (1900). "On the Conditions Which Determine the Stability of Irreversible Hydrosols.", *Proc. Roy. Soc. London*, **66**, 110-125.

HIRATA, Y. et R. ITO (1990). "Continuous Separation of Rare-Earth Elements by Electrophoresis.", *Proceeding of the international symposium on processing of metal, rare-metals 90*, 61-64.

JAKOVAC, Z. K. et Z. PUCAR (1962). "Continuous Electrophoretic Separations of Radioactive Rare Earth Mixtures.", *Journal of Chromatography.*, **7**, 380-384.

KENDALL, J. et E. D. CRISTTENDEN (1923). "The Separation of Isotopes.", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, **9**, 75-78.

KOHN, J. "Cellulose Acetate Supporting Medium for zone Electrophoresis." **297**, Clin. Chim. Acta., Amsterdam, 1957.

LEDERER, M. (1958). "The Paper Electrophoretic Separation of Rare Earths Using 1% Citric Acid as Electrolyte.", *Journal of Chromatography*, **1**, 86-89.

MAKI, M. (1956). "Electrochromatography. XVIII. Separation of Rare Earths.", *Japan Analyst*, **5**, 571-573.

PICTON, H. et S. E. LINDER (1892). "Solution and Pseudo-Solution.", *J. Chem. Soc.*, **61**, 148-172.

PROCTOR, M. C. (1956). "Power Supply for Zone Electrophoresis, Electrodialysis and General Use.", *Anal. Chem.*, **28**, 2032-2034.

PUCAR, Z. et Z. JAKOVAC (1960). "Continuous Electrophoretic Separations of Radioactive Rare Earth Mixtures I. Separation of <sup>144</sup>Ce-<sup>160</sup>Tb-<sup>170</sup>Tm- and <sup>144</sup>Ce-<sup>152</sup>Eu-<sup>169</sup>Yb in 0,05 M Lactic Acid.", *Journal of Chromatography*, **3**, 477-481.

RAYMOND, S. et J. WANG (1960). "Preparation and Properties of Acrylamid Gel for Use in Electrophoresis.", *Annals. Biochem.*, **1**, 391-396.

SATO, T. et W. P. NORRIS (1952). "Apparatus for Continuous Electrochromatography.", *Anal. Chem.*, **24**, 776-778.

SATO, T. R., H. DIAMOND, W. P. NORRIS et H. H. STRAIN (1952). "Electrochromatographic Separations of Rare Earths.", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6154-6155.

SVENSSON, H. (1961). "Isoelectric Fractionation, Analysis and Characterization of Ampholytes in Natural pH Gradients. I The Differential Equation of Solute Concentrations at a Steady and its Solution for Simple Cases.", *Acta. Chem. Scand.*, **15**, 325-341.

SVENSSON, H. et I. BRATTSTEN (1949). "An Apparatus for Continuous Electrophoresis Separation in Flowing Liquids.", *Arkiv för kemi*, **Bd. 1-47**, 401-411.

TISELIUS, A. (1937). "A new Apparatus for Electrophoretic Analysis of Colloidal Mixtures.", *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 525-531.

WHETHAM, D. W. C. (1893). "Ionic Velocities.", *Roy. Soc. London Ser. A*, **184**, 337-359.

WHETHAM, D. W. C. (1895). "On the Velocities of the Ions.", *Roy. Soc. London Ser. A*, **186**, 507-522.

ZHENG, S. N., J. H. EGOICHEAGA, T. SATO, T. YONEMOTO et T. TADAKI (1989). "Numerical Simulation of a Continuous Flow Isoelectric Focusing for Concentration of Amino Acid.", *J. Chem. Eng. of Japan*, **22**, 247-253.

ZHENG, S. N., T. HANAI, T. YONEMOTO et T. TADAKI (1992). "Separation of Amino Acids by Recycling Free-flow Electrophoresis.", *J. Chem. Eng. of Japan*, **25**, 686-691.

<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>15</b>
<b>III - ÉLECTROPHORESE .....</b>	<b>16</b>
<b>III-1. Historique.....</b>	<b>16</b>
<b>III-2. Principes des Méthodes Fondamentales et Applications.....</b>	<b>17</b>
III-2.1. Électrophorèse de Zone .....	18
III-2.1.1. Principes .....	18
III-2.1.2. Électrophorèse sur Support en Papier .....	19
III-2.1.3. Électrophorèse sur Membrane en Acétate de Cellulose.....	20
III-2.1.4. Électrophorèse sur Gel.....	21
III-2.1.5. Électrophorèse sur Support Granulé .....	22
III-2.2. Électrophorèse à Frontière Mobile .....	23
III-2.3. Isotachophorèse .....	24
<b>III-3. Isoélectrofocalisation.....</b>	<b>27</b>
<b>III-4. Électrophorèse Capillaire .....</b>	<b>29</b>
<b>III-5. Electrophorèse Continue.....</b>	<b>29</b>
<b>III-6. Equipements Utilisés en Électrophorèse.....</b>	<b>31</b>
III-6.1. Cellule d'Électrophorèse .....	31
III-6.2. Supports.....	34
III-6.3. Electrodes .....	35
III-6.4. Générateur de Courant.....	35
<b>NOMENCLATURE .....</b>	<b>36</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>37</b>

# **CHAPITRE IV**

## IV - ÉTUDE DE LA POROSITE ET DE LA CONDUCTIVITE DANS UN MILIEU POREUX

### IV-1. Surface spécifique et porosité

La structure générale d'un lit de particules peut souvent être caractérisée par la surface spécifique du lit  $S_B$  et la fraction de vide du lit, ou porosité  $\epsilon$ . Dans ce cas,  $S_B$  est le rapport entre la surface de solide en contact avec le fluide et le volume du lit, la fraction du volume de lit occupé par la matière solide est  $(1-\epsilon)$ .

**Tableau IV-1** Propriété du tassement pour différentes formes de particules CREMER et DAVIES (1956).

No.	Garnissage	Surface	Porosité		
		Spécifique $S(m^2/m^3)$	$\epsilon$	$\xi$ $(m^2)$	$K^*$
	Sphère				
1	0,794 mm	7600	0,393	6,20E-10	4,60024959
2	1,588 mm	3759	0,405	2,80E-09	4,74273059
3	3,175 mm	1895	0,393	9,40E-09	4,88038391
4	6,35 mm	948	0,405	4,90E-08	4,2610672
5	7,94 mm	756	0,416	9,40E-08	3,92900746
	Cube				
6	3,175 mm	1860	0,19	4,60E-10	6,56911773
7	3,175 mm	1860	0,425	1,50E-08	4,47418516
8	6,35 mm	1078	0,318	1,40E-08	4,24959021
9	3,35 mm	1078	0,455	6,90E-08	3,95507363
	Prisme Hexagonal				
10	4,76 mm x 4,76 mm	1262	0,355	1,30E-08	5,1940194
11	4,76 mm x 4,76 mm	1262	0,482	5,90E-08	4,44130781
	Pyramide Triangulaire				
12	3,35 mm x 2,87 mm	2410	0,361	6,00E-09	3,30624136
13	3,35 mm x 4,76 mm	2410	0,518	1,90E-08	5,42135088
	Cylindre				
14	3,175 mm x 3,175 mm	1840	0,401	1,10E-08	4,82559802
25	3,175 mm x 6,35 mm	1585	0,397	1,20E-08	5,70817287
16	6,35 mm x 6,35 mm	945	0,41	4,60E-08	4,8197676
	Plate				
17	3,35 mm x 3,35 mm x 0,794 mm	3033	0,41	5,00E-09	4,30459921
18	3,35 mm x 6,35 mm x 1,59 mm	1984	0,409	1,10E-08	4,52396193
	Disque				
19	3,175 mm x 1,59 mm	2540	0,398	6,30E-09	4,28004417
				<b>Moyenne =</b>	<b>4,65718256</b>

Soit  $S$  la surface spécifique des particules qui est définie comme le rapport de la surface d'une particule et de son volume. Pour une sphère de diamètre  $d$ , par exemple, on a :

$$S = \frac{\pi d^2}{\pi(d^3/6)} = \frac{6}{d} \quad (\text{IV.1})$$

Les valeurs de  $S$  et  $S_B$  ne sont pas les mêmes, en raison de la porosité :

$$S_B = S(1 - \varepsilon) \quad (\text{IV.2})$$

Quelques valeurs de  $S$  et de  $\varepsilon$  sont données pour différents lits de particules dans le Tableau IV-1. Pour une forme donnée de particules,  $S$  augmente lorsque la taille de particule diminue.

Si les particules sont distribuées au hasard, alors  $\varepsilon$  devrait être approximativement constante à travers le lit et la résistance à l'écoulement sera la même dans toutes les directions.

#### IV-1.1. L'équation de Carman-Kozeny pour le Flux dans un Lit Poreux

Beaucoup de tentatives ont été faites pour obtenir des expressions générales de la perte de pression dans un milieu poreux tassé en fonction de la porosité, de la surface spécifique et la vitesse moyenne d'écoulement.

Dans le cas d'un écoulement laminaire d'un fluide newtonien dans une conduite cylindrique vide, la relation entre le débit, la vitesse moyenne du fluide et la perte de pression peut être donnée par la loi de HAGEN-POISEUILLE [MIDOUX (1985)]:

$$v = \frac{d^2}{32\mu} \frac{(-\Delta P)}{l} \quad (\text{IV.3})$$

où  $\mu$  est la viscosité du fluide,

$v$  est la vitesse moyenne du fluide,

$d$  est le diamètre du tube, et

$l$  est la longueur du tube.

Si l'espace libre dans le lit est considéré comme une série de canaux tortueux selon la théorie décrite par EDWARD (1958), l'équation (IV.3) peut être réécrite comme suit:

$$v = \frac{d^2}{K'\mu} \frac{(-\Delta P)}{l} \quad (\text{IV.4})$$

où  $d'$  est le diamètre équivalent des canaux formés par les pores,

$K'$  est une constante dont la valeur dépend de la structure du lit,

$l'$  est la longueur du canal, et

$v'$  est la vitesse moyenne.

Il faut noter que  $v'$  et  $l'$  dans l'équation (IV.4) correspondent aux conditions dans les pores et sont donc différents des valeurs de  $v$  et  $l$  dans l'équation (IV.3).

Pour l'équation (IV.4) il faut trouver une expression pour  $d'$ , le diamètre équivalent des canaux formés par les pores. KOZENY (1927) proposait la définition suivante pour  $d'$ :

$$d' = \frac{\varepsilon}{S_B} = \frac{\varepsilon}{S(1-\varepsilon)} \quad (\text{IV.5})$$

Le diamètre hydraulique moyen est défini par :

$$d_h = 4 \frac{\text{Section Superficielle normal au flux}}{\text{Périmètre Mouillé}} \quad (\text{IV.6})$$

Donc,

$$\frac{\varepsilon}{S_B} = \frac{1}{4} d_h \quad (\text{IV.7})$$

Prenant alors  $v' = v/\varepsilon$  et quand  $l'$  tend vers  $l$ , l'équation (IV.4) devient:

$$v = \frac{1}{K''} \frac{\varepsilon^3}{S_B^2} \frac{1}{\eta} \frac{(-\Delta P)}{l} = \frac{1}{K''} \frac{\varepsilon^3}{S^2(1-\varepsilon)^2} \frac{1}{\eta} \frac{(-\Delta P)}{l} \quad (\text{IV.8})$$

$K''$  est généralement connu comme la constante de KOZENY et sa valeur est acceptée égale à 5. Cependant, comme il sera montré ultérieurement,  $K''$  dépend de la porosité, de la forme des particules, et d'autres facteurs. Donc, le coefficient de perméabilité est donné par:

$$\xi = \frac{1}{K''} \frac{\varepsilon^3}{S^2(1-\varepsilon)^2} \quad (\text{IV.9})$$

#### IV-1.2. Détermination Expérimentale de la Porosité dans un Milieu Poreux

Il serait intéressant, connaissant la distribution granulométrique de la taille des billes de verre, de pouvoir calculer la valeur de la porosité  $\varepsilon$  obtenue pour un lit de ces billes de verre. Cette distribution a été déterminée dans notre cas à l'aide d'un granulomètre



MALVERN, dont le principe de mesure est basé sur la *diffraction laser* et est présenté dans le Tableau IV-2.

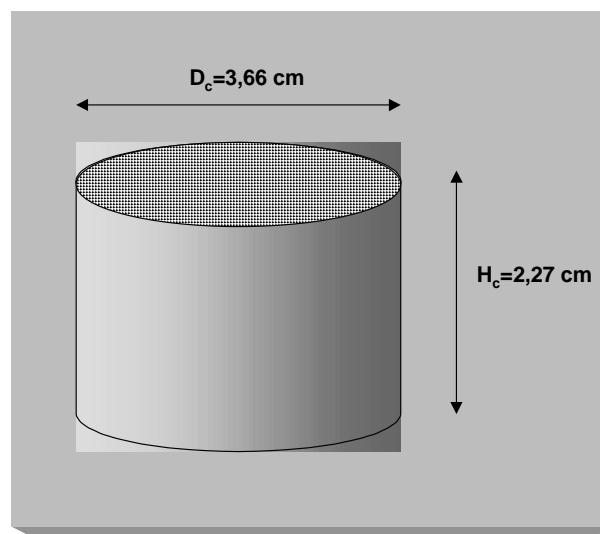
**Tableau IV-2** Distribution de la taille de billes de verre.

Diamètre inférieur $\mu\text{m}$	%	Diamètre inférieur $\mu\text{m}$	%
600,00	0,0	151,00	29,2
492,00	0,1	124,00	6,3
404,00	0,2	101,00	0,3
332,00	0,7	83,40	0,2
272,00	3,9	68,30	0,0
224,00	15,3	56,10	0,0
183,00	43,8	46,00	0,0
<b>Diamètre moyen = 160 <math>\mu\text{m}</math></b>			

Cette approche est, cependant, beaucoup plus complexe qu'il peut n'y paraître et relève du domaine de la physique statistique. Quelques approches théoriques ont retenu notre attention et sont présentées en Annexe A.

Dans le cas présent, la porosité du milieu poreux a été déterminée expérimentalement selon la méthode suivante :

Les billes de verre ont été tassées dans une petite cuve de verre de forme cylindrique et de volume connu (Figure IV-1), puis la cuve a été remplie avec de l'eau pure à 25 °C. La porosité  $\varepsilon$  a été calculée à partir du rapport entre le volume du liquide occupé entre les particules solides  $V_v$  et le volume total de la cuve  $V_c$ . Pour calculer  $V_v$  on a estimé la masse spécifique du verre  $\rho_v$  égale à 2,60 g/cm<sup>3</sup> (Handbook of Chemistry and Physics)[WEAST (1996)]. La démarche est la suivante :



**Figure IV-1** Représentation de la cuve pour la détermination expérimentale de la porosité.

Volume de la cuve :

$$V_c = H_c \pi \frac{D_c^2}{4} = 23,95 \text{ cm}^2$$

Masse de billes de verre :

$$M_b = 36,89 \text{ g}$$

Volume de billes de verre :

$$V_b = \frac{M_b}{\rho_v} = \frac{36,89}{2,60} = 14,19 \text{ cm}^3$$

$$V_v = V_c - V_b = 23,95 - 14,19 = 9,76 \text{ cm}^3$$

Donc, la porosité est :

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_c} = \frac{9,76}{23,95} = 0,40$$

valeur en accord avec celles habituellement utilisables pour les empilements de sphères.

## IV-2. Conductivité dans un Milieu Poreux

Les conductivités électriques - ou thermiques- de milieux poreux ont fait l'objet de bien des études expérimentales ou théoriques, ne serait ce qu'à cause de la formidable diversité de ces milieux dans la nature ou dans les procédés: bulles de gaz injectées ou générées à la surface d'un solide, brouillards, émulsions liquides - liquides, particules dans un lit fixe, fluidisé ou même transporté. De plus, le rapport des conductivités des phases continue et dispersée peut varier de zéro à l'infini selon le cas de figure. Enfin, l'analogie des phénomènes de transfert de matière et de chaleur rend adaptable le raisonnement établi pour un type de transport à l'autre.

Il serait vain de chercher une corrélation unique ou un modèle absolu pour la prédiction de la valeur de  $\kappa$ , conductivité équivalente du milieu poreux, biphasique, rapportée à la conductivité de la phase continue en fonction des propriétés de la suspension (fraction volumique  $f_s$ , taille ou distribution de tailles de particules et rapport des conductivités des phases dispersée et continue,  $\alpha$ ).

Le travail exposé ici vise principalement à recenser quelques corrélations et modèles disponibles pour le cas présent de particules de verre - non conductrices - imprégnées d'une solution électrolytique diluée.

## IV-2.1. Une Brève Revue de la Littérature

Sans rentrer trop loin dans la physique, on peut imaginer la complexité du traitement rigoureux du problème pour le calcul du vecteur densité de courant local en fonction du champ électrique appliqué. La plupart des théories développées depuis plus d'un siècle reposent sur des équations dont la nature et l'approche de résolution ont sensiblement varié: les calculs liés à la géométrie (souvent sphérique) des particules en fonction de leur disposition ont fait place à des modèles de transport avec leurs conditions limites.

En 1873, MAXWELL (1881) propose une théorie pour le calcul de la conductivité électrique équivalente en considérant une sphère de conductivité différente de celle de la phase continue et placée à une distance suffisante de ses voisines pour que leurs effets puissent être considérés comme indépendants les uns des autres. On voit ainsi que cette théorie n'est a priori applicable que pour des fractions volumiques de phases dispersées faibles voire modérées. Le milieu dispersé n'est pas disposé selon un arrangement établi, mais est plutôt bien espacé. Cette relation peut être écrite comme suit:

$$\kappa = \frac{1 + 2\beta f_s}{1 - \beta f_s} \quad (\text{IV.10})$$

avec

$$\beta = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 2}$$

et

$$\alpha = \frac{k_d}{k_c}$$

Pour des particules non-conductrices (émulsion d'huile dans une solution électrolytique ou lit de billes de verre par exemple),  $\alpha = 0$  et  $\beta = -0,5$ . On remarquera par ailleurs que l'équation (IV.10) n'est pas symétrique par rapport à  $k_c$  ou à  $k_d$ : les deux phases ne sont pas équivalentes pour l'expression de la conductivité équivalente.

Quelques années plus tard, RAYLEIGH (1892) propose une formule pour la prédiction de la conductivité de l'arrangement régulier de sphères dans des conditions où les interactions entre particules ne peuvent être négligées. Le résultat de l'approche, après correction de TURNER (1976) est:

$$\kappa = 1 + \frac{3\beta f_s}{1 - \beta f_s - 0,525 \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha + 4/3} \right) \beta f_s^{10/3}} \quad (\text{IV.11})$$

pour un arrangement cubique, mais des valeurs modérées de  $f_s$ .

Les deux relations historiques peuvent être approchées au second ordre par la même expression polynomiale:

$$\kappa = 1 + 3\beta f_s + 3\beta^2 f_s^2 \quad (\text{IV.12})$$

Le terme en  $f_s^2$  représente l'effet de toutes les particules sphériques environnantes sur la sphère centrale considérée. JEFFREY (1977) propose une extension du développement limité de l'équation (IV.12), en introduisant une contribution  $\Sigma$ :

$$\kappa = 1 + 3\beta f_s + 3\beta^2 f_s^2 (\beta + \Sigma) \quad (\text{IV.13})$$

avec  $\Sigma = \Sigma(\alpha)$  et donne les valeurs suivantes de la somme  $(\beta + \Sigma)$ :  $(\beta + \Sigma) = 0,588, 0$  et  $4,51$  pour  $\alpha = 0$ , ou  $1$  ou quand  $\alpha$  tend vers l'infini. BRUGGEMAN (1935), s'intéressant aux dispersions de fluides (gouttelettes ou bulles) polydisperses, a proposé la relation suivante:

$$1 - f_s = \frac{\kappa - \alpha}{\kappa^{1/3} (1 - \alpha)} \quad (\text{IV.14})$$

Cette relation a été vérifiée expérimentalement pour des particules non conductrices de fractions molaires modérées. Pour  $\alpha=0$ , on retrouve :

$$\kappa = (1 - f_s)^{3/2} \quad (\text{IV.15})$$

En ce qui concerne la validation expérimentale de relations déjà existantes ou la proposition de corrélations empiriques, on peut citer les travaux de TURNER (1976) portant sur des mesures de conductivités électriques de lits fluidisés ou fixes de résines de particules dans une solution 0,25 M en chlorure de sodium. La fréquence du signal électrique fixée à 1600 Hz permettait de s'affranchir des résistances de polarisation aux électrodes. Utilisant alternativement des particules de polystyrène non-sulfoné et des résines échangeuses d'ions, il a pu étudier les cas de valeur nulle puis non nulle du rapport  $\alpha$ . La relation de Maxwell (IV.10) s'est avérée représenter les résultats de manière très satisfaisante pour des fractions  $f_s$  allant jusqu'à 0,6. Quelques années auparavant, MEREDITH et TOBIAS (1960) ont proposé une amélioration de la théorie de RAYLEIGH (1892) en ce sens que le champ électrique n'est plus perpendiculaire au domaine entourant la particule sphérique: l'expression du potentiel est à présent indépendante de l'angle dans le plan, perpendiculaire au champ électrique; sur le plan expérimental, les auteurs ont étudié le cas de fortes valeurs de  $\alpha$ , avec des hémisphères de bronze plongées dans de l'eau du robinet et ont pu proposer la relation suivante pour de fortes valeurs du rapport  $\alpha$ :

$$\kappa = \frac{\frac{2 + \alpha}{1 - \alpha} - 2f_s + 0,409 \left( \frac{6 + 3\alpha}{4 + 3\alpha} \right) f_s^{7/3} - 2,133 \left( \frac{3 - 2\alpha}{4 + 3\alpha} \right) f_s^{10/3}}{\frac{2 + \alpha}{1 - \alpha} + f_s + 0,409 \left( \frac{6 + 3\alpha}{4 + 3\alpha} \right) f_s^{7/3} - 0,906 \left( \frac{3 - 2\alpha}{4 + 3\alpha} \right) f_s^{10/3}} \quad (\text{IV.16})$$

Utilisant un pont de conductimétrie de fréquence variable entre 0,1 et 100 kHz, les auteurs ont pu eux aussi éviter les phénomènes de polarisation des électrodes. Les mêmes auteurs se sont également intéressés [MEREDITH et TOBIAS (1961)] aux émulsions présentant des rapports de conductivité variant entre 0,17 et 100 et ont proposé la corrélation suivante:

$$\kappa = \left( \frac{2 - 2\beta f_s}{2 - \beta f_s} \right) \left( \frac{2 + (2\beta - 1)f_s}{2 - (\beta + 1)f_s} \right) \quad (\text{IV.17})$$

soit

$$\kappa = \frac{8(2 - f_s)(1 - f_s)}{(4 + f_s)(4 - f_s)} \quad (\text{IV.18})$$

lorsque  $\alpha = 0$ .

Plus récemment, RAGHAVAN et MARTIN (1995) ont proposé un modèle pour la conductivité thermique équivalente d'un milieu poreux en tentant d'une part d'isoler les interactions d'ordre supérieur de celles de Maxwell, et, d'autre part de modéliser les interactions de Maxwell le plus simplement possible. Ils ont fait appel au concept de cellule élémentaire, utilisé auparavant par KRISCHER (1956), puis par ZEHNER et SCHLÜNDER (1970): dans un cube d'arête unité, on considère un cube d'arête  $h$ ; contrairement aux approches précédentes, la modification de  $h$  ne se traduit pas seulement par une déformation géométrique de la cellule. Dans leur approche,  $h$  représente la hauteur adimensionnelle de la particule dans la direction du champ électrique; ainsi la particule peut être déformée en fonction de la fraction  $f_s$  ou en fonction du paramètre  $\beta$  (et donc du rapport des conductivités  $\alpha$ ). Combinant les effets de  $f_s$  et de  $\beta$ , ils introduisent une variable unique  $\phi$  et calculent la dérivée de la conductivité équivalente réduite  $\kappa$  par rapport à  $\phi$  quand  $\phi$  tend vers 0 (et quand  $\kappa$  s'approche de 1). A partir de cette représentation conceptuelle, ils proposent un modèle simple mais dont l'expression obéit aux conditions limites, pour des valeurs particulières de  $f_s$  et de  $\alpha$ :

$$\kappa = 1 + \frac{f_s}{\frac{\alpha}{\alpha - 1} - h_{\text{Maxw}} f} \quad (\text{IV.19})$$

avec

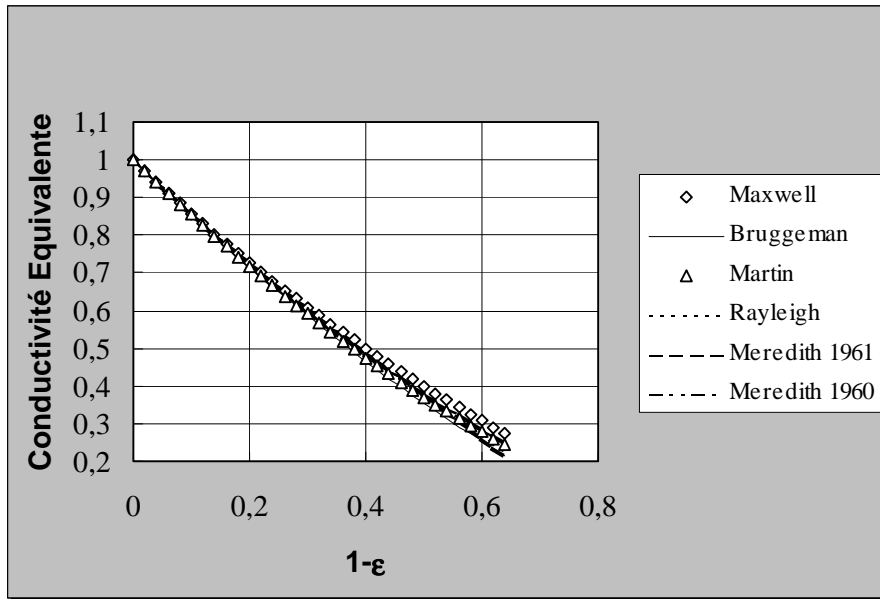
$$f = 1 + \beta f_s (1 - f_s) \left[ \frac{3}{2} A_0 (1 - f_s) + A_1 f_s \right]$$

et

$$h_{\text{Maxw}} = \frac{2 + f_s}{3}$$

Les paramètres  $A_0$  et  $A_1$  ont été respectivement ajustés à  $1/3$  et  $1/4$  pour que la relation (IV.19) soit en accord avec les corrélations établies antérieurement.

La Figure IV-2 compare les prédictions permises par les relations (IV.10), (IV.11), (IV.15), (IV.16), (IV.17) et (IV.18) pour le cas de particules non-conductrices dans un milieu conducteur, pour des fractions volumiques allant jusqu'à 0,65. Pour une concentration en phase dispersée de 0,6 correspondant à un empilement désordonné non tassé, les différentes relations donnent une valeur de la conductivité équivalente  $\kappa$  comprises entre 0,25 déterminée par BRUGGEMAN (1935) et 0,31 par RAGHAVAN et MARTIN (1995).



**Figure IV-2** Conductivité équivalente  $\kappa$  en fonction de la porosité  $\varepsilon$  d'un milieu biphasique où la phase dispersée est non-conductrice: application de quelques corrélations de la littérature.

## IV-2.2. Détermination Expérimentale de Conductivités Electriques de Milieux Poreux

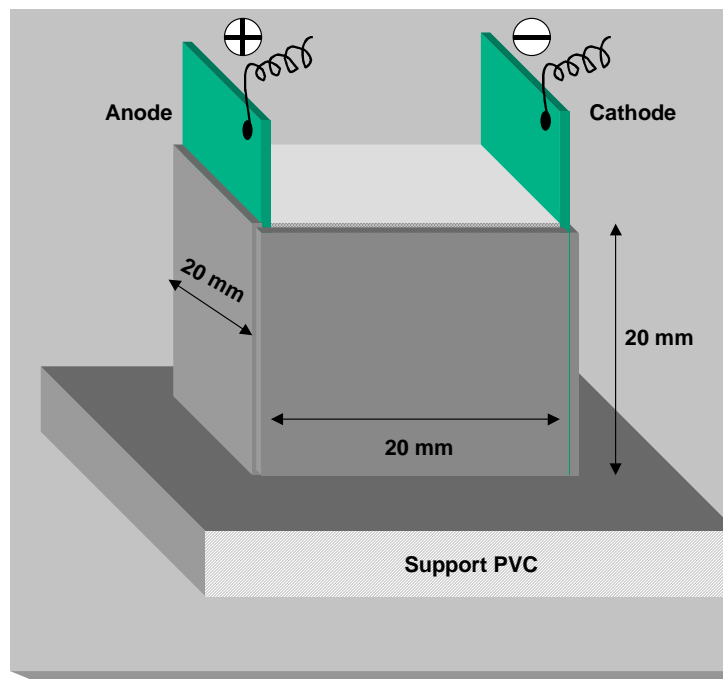
Les cellules de conductimétrie commerciales comportent généralement deux électrodes de platine maintenues à une certaine distance l'une de l'autre. Toutefois, les dimensions de ces cellules ne permettent pas leur utilisation pour des milieux particuliers comme un lit fixe. Nous avons ainsi réalisé une cellule conductimétrique de forme cubique: l'arête intérieure est de l'ordre de 20 mm, ce qui permet d'étudier un volume de milieu très grand par rapport à la taille d'une particule isolée et ainsi d'éviter les effets de bord (Figure IV-3).

### IV-2.2.1. Dispositif Expérimental

La cellule, usinée à l'atelier en PVC, comporte deux électrodes de platine (25 x 25 mm et de 0,1 mm d'épaisseur) placées en vis à vis et séparées de 20 mm: la section offerte à

la solution est environ de  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ . La taille de la cellule a été limitée par les dimensions des électrodes. Cette cellule est démontable, ce qui permet le nettoyage régulier des électrodes et des parois internes de la cuve. Néanmoins, les dimensions exactes ne sont pas connues avec précision et il peut subsister des petits volumes morts entre les électrodes et les entretoises en PVC qui sont insérées mécaniquement: la rusticité du système permet une utilisation facile mais une précision absolue réduite. En particulier, la distance entre les deux électrodes n'est connue qu'à plus d'un demi-millimètre près et pour la porosité la concentration volumique en particules du lit tassé de billes n'a pu être estimée qu'à 0,60.

Les particules utilisées étaient des billes de verre d'un diamètre voisin de  $160 \mu\text{m}$  selon l'analyse faite par diffraction laser (Tableau IV-2).



**Figure IV-3** *Vue schématique de la cellule conductimétrique utilisée : les supports sont en PVC et les électrodes sont des feuilles de platine.*

#### IV-2.2.2. Etalonnage de la Cellule

Il fallait tout d'abord mettre la méthode au point. A l'aide de nombreuses solutions d'acide dilué, nous avons testé la cellule de manière qualitative en enregistrant les spectres d'impédance électrochimique à l'aide d'un potentiostat PAR 273 et d'un générateur de signaux Schlumberger, couplé au PC dont le disque dur contient les programmes d'acquisition (388 de EGG) et d'interprétation (EC, de l'Université de Enschede). La fréquence était comprise entre 100 kHz et 100 Hz avec dix points par décade et l'amplitude du signal était de 5 mV autour du potentiel de repos, celui-ci devant être voisin de zéro en l'absence de courant de par la nature identique des deux électrodes. Les spectres sont tracés

sous la forme de diagramme de Nyquist:  $Z_i$  (imaginaire) en fonction de  $Z_r$  (réel) et la résistance est obtenue au point où la composante imaginaire s'annule, à des fréquences de l'ordre de quelques kHz. Dans la plupart des cas, la résistance a été déduite par interpolation linéaire du spectre au point d'intersection de l'axe des réels.

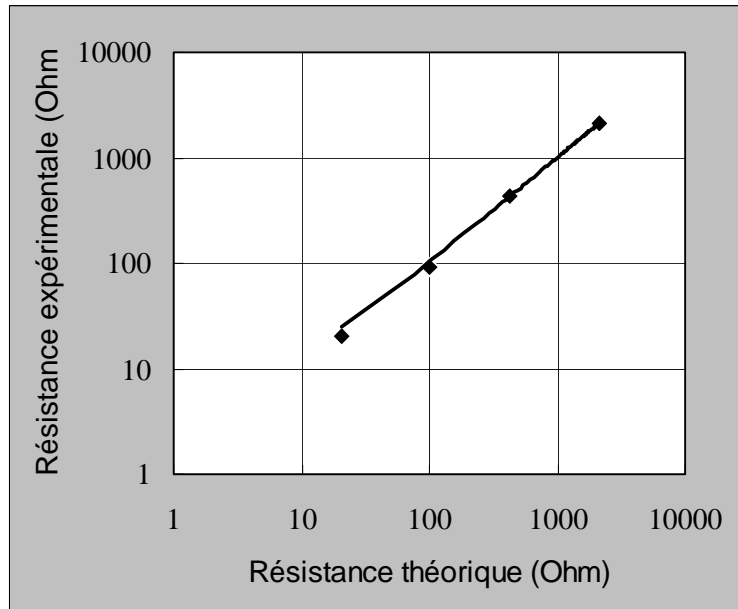
L'étalonnage a été réalisé avec des solutions de chlorure de potassium 0,2 M pure ou diluée 5, 25, puis 125 fois avec de l'eau ultra pure. La température était voisine de 25°C et la conductivité théorique des quatre solutions a été estimée à l'aide du Handbook of Chemistry and Physics (25°C):

0,20 M	2,46 $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
0.04 M	0,532 $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
0.008 M	0,1132 $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
0.0016 M	0,0235 $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

La résistance théorique de la cellule a été calculée par la formule classique:

$$R_{th} = \frac{\text{Section}}{\text{Conductivité} \cdot \text{Dis tan ce}} = \frac{1}{k_c a} \quad (\text{IV-20})$$

si  $a$  est le côté de la cuve cubique, soit 20 mm. La Figure IV-4 montre l'excellent accord entre théorie et pratique et l'écart ne dépasse guère 8% dans la gamme assez importante de concentration en sel.



**Figure IV-4** Etalonnage de la cellule de conductimétrie avec une solution de KCl ( $1,6 \cdot 10^{-3}$  à 0,2 M): comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de la résistance.



### IV-2.2.3. Mesure de la Conductivité dans une Solution Libre et dans un Milieux Poreux

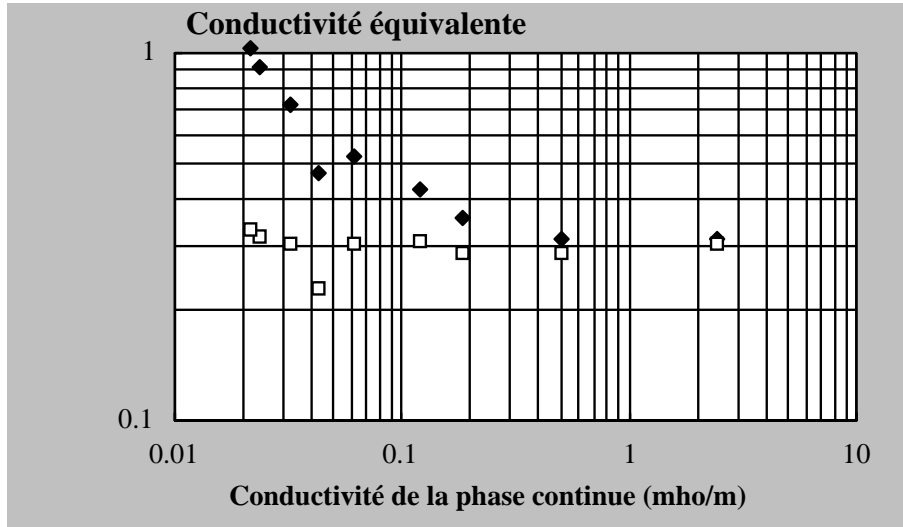
Les essais ont été réalisés avec les solutions de KCl dont nous avons parlé plus haut et des solutions d'EDTA préparées à partir de sel dipotassique de l'EDTA, ( $K_2H_2Y$ ), à des concentrations de  $10^{-2}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-3}$  M. De plus, on a considéré le cas du complexant sous forme plus acide ou plus basique, par ajout d'un équivalent d'acide sulfurique (en tenant compte de la double neutralisation par le diacide) ou d'hydroxyde de sodium: ainsi ont pu être mesurées les conductivités de  $H_3Y^-$  et de  $HY^{-3}$  à des concentrations de  $10^{-3}$  M, en présence des autres ions (potassium, mais aussi sulfate ou sodium, respectivement), puis on a fait des essais avec les sel de terres rares  $PrCl_3$  ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  M) et  $CeCl_3$  ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  M). On a effectué le spectre de la solution libre remplissant la cuve, avant d'introduire des particules afin d'obtenir un lit parfaitement mouillé et de fraction volumique du solide de l'ordre de 0,6. Quelques vibrations ou secousses avaient permis d'éliminer d'éventuelles bulles d'air.

Les résistances mesurées sont inversement proportionnelles aux conductivités et la conductivité équivalente a été déterminée par le rapport de la résistance en solution libre et celle du milieu poreux imprégné. Il s'est avéré que la conductivité équivalente réduite était de l'ordre de 0,30 pour des solutions assez conductrices, valeur en parfait accord avec les conclusions du paragraphe précédent. En revanche, dans le cas de solutions diluées, comme le montrent les symboles sombres de la Figure IV-5,  $\kappa$  augmente pour atteindre voire dépasser l'unité: la variation à la fois reproductible (plusieurs essais ont été faits) et régulière ont indiqué la présence d'électrolyte relargué par les billes de verre lors de leur immersion dans la cellule. Nous avons, par ailleurs, testé de l'eau ultra - pure, pour laquelle la résistance de la cellule dépassait  $10^6$  Ohm alors qu'en présence de billes de verre, la résistance était abaissée à 2400 Ohm, comme pour le lit de billes de verre imprégné de solution d'EDTA ( $H_2Y^{-2}$ )  $10^{-3}$  M. Ainsi, nous avons tenté de corriger ces valeurs en considérant une fraction du volume de la cuve,  $(1 - f_s)V$ , contenant la solution de conductivité  $k_c$ , et le reste, c'est-à-dire  $V \cdot f_s$ , contenant un liquide de conductivité  $k_w$ , dû à la présence d'impuretés à la surface des billes: la conductivité de la solution imprégnant les billes étant ainsi égale à  $k_c(1 - f_s) + k_w f_s$ , si on suppose l'additivité des conductances, hypothèse acceptable dans des solutions diluées. En l'absence d'électrolyte sur la surface des particules, la résistance du milieu poreux,  $R_{diph,th}$ , peut être estimée à partir de la résistance expérimentale:

$$R_{diph,th} = R_{diph,exp} \frac{k_c(1 - f_s) + k_w f_s}{k_c(1 - f_s)} \quad (IV.21)$$

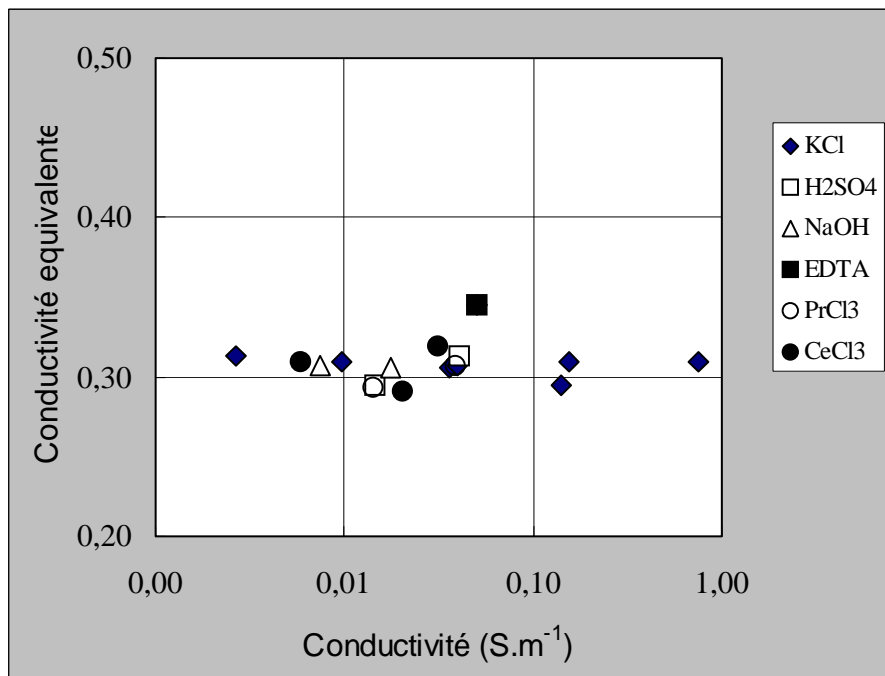
ou

$$R_{diph,th} = R_{diph,exp} \frac{k_c \epsilon + k_w (1 - \epsilon)}{k_c \epsilon} \quad (IV.22)$$



**Figure IV-5** Conductivité équivalente réduite du milieu poreux en fonction de la conductivité du milieu poreux: les résultats bruts sont représentés par les symboles sombres alors que les symboles clairs représentent les résultats corrigés de la présence d'impuretés à la surface des particules.

Pour une valeur de  $\epsilon$  de 0,40 nous avons estimé la conductivité  $k_w$  à  $0,03 \Omega^{-1} m^{-1}$  pour obtenir une valeur relativement constante de la conductivité équivalente du milieu poreux. Les résultats bruts sont représentés dans la Figure IV-6.



**Figure IV-6** Conductivité équivalente réduite en fonction de la conductivité du milieu poreux.

Pour conclure, il semble que la conductivité électrique équivalente d'un lit fixe de particules non-conductrices soit environ 0,30 fois celle de la phase continue, en accord avec les différentes corrélations de la littérature.

## NOMENCLATURE

a	côté de la cuve	[m]
d	diamètre du tube	[m]
d'	diamètre équivalent du canal	[m]
d <sub>h</sub>	diamètre hydraulique	[m]
D <sub>C</sub>	diamètre de la cuve	[m]
f <sub>s</sub>	fraction volumique	
h <sub>Maxw</sub>	paramètre défini par l'équation (IV.19)	
H <sub>C</sub>	hauteur de la cuve	[m]
K'	constante définie par l'équation (IV.4)	
K''	constante de KOZENY	
l	longueur du tube	[m]
l'	longueur du canal	[m]
M <sub>b</sub>	masse de bille de verre	[g]
ΔP	perte de pression	[Pa]
R	résistance électrique théorique	
	[Ω]	
S <sub>B</sub>	surface spécifique du lit	[m <sup>-1</sup> ]
S	surface spécifique d'une particule	[m <sup>-1</sup> ]
v	vitesse moyenne du fluide	[m s <sup>-1</sup> ]
v'	vitesse moyenne du fluide pour le canal	[m s <sup>-1</sup> ]
V <sub>b</sub>	volume de billes de verre	[cm <sup>3</sup> ]
V <sub>C</sub>	volume de la cuve	[cm <sup>3</sup> ]
V <sub>V</sub>	volume vide	[cm <sup>3</sup> ]

*Indices :*

c	phase continue
d	phase dispersée
diph	diphasique
exp	expérimental
th	théorique

*Symbole grecs :*

$\alpha$	paramètre défini par l'équation (IV.10)	
$\beta$	paramètre défini par l'équation (IV.10)	
$\varepsilon$	porosité	
$\eta$	viscosité du fluide	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
$\rho_v$	masse spécifique du verre	$[\text{Kg m}^{-3}]$
$\Sigma$	paramètre défini par l'équation (IV.13)	
$\kappa$	conductivité équivalente	$[\text{S m}^2]$
$\xi$	paramètre défini par l'équation (IV.9)	

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BRUGGEMAN, D. A. G. (1935). *Ann. Phys.*, **24**, 636-679.
- CREMER, H. W. et T. DAVIES. "Chemical Engineering Practice." **Vol. 2**, Butterworths, 1956.
- EDWARD, J. T. (1958). "A note on the Obstructive or Tortuosity Factor in Paper Electrophoresis.", *J. Chromatography*, **1**, 446-455.
- JEFFREY, D. J. (1977). *Proc. R. Soc. Lond.*, **335**, 355.
- KOZENY, J. (1927). "Über Kapillare Leitung des Wassers im Boden (Aufstieg, Versickerung und Anwendung auf die Bewässerung).", *Sber. Akad. Wiss. Wien.*, **136**, 81-86.
- KRISCHER, O. "Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik." , Springer Verlag, Heidelberg, 1956.
- MAXWELL, J. C. "A treatise on Electricity and Magnetism." , Clarendon Press, Oxford, 1881.
- MEREDITH, R. E. et C. W. TOBIAS (1960). "Resistance to Potential Flow Through a Cubical Array of Spheres.", *Journal . Appl. Phys.*, **31**, 1270-1273.
- MEREDITH, R. E. et C. W. TOBIAS (1961). "Conductivities in Emulsions.", *Journal Electrochemical Society*, **108**, 286-290.
- MIDOUX, N. "Mécanique et Rhéologie des Fluides et Génie Chimique." , Tec. et Doc. Lavoisier, Paris, 1985.
- RAGHAVAN, V. R. et H. MARTIN (1995). "Modelling of Two-phase Thermal Conductivity.", *Chem. Eng. Process.*, **34**, 439-446.
- RAYLEIGH, L. (1892). *Phys. Mag.*, **34**, 481.
- TURNER, J. C. R. (1976). "Two-Phase Conductivity: The Electrical Conductance of Liquid-Fluidized Beds of Spheres.", *Chemical Engineering Science*, **31**, 487-492.
- WEAST, R. C. "Handbook of Chemistry and Physics." , CRC Press, 1996.
- ZEHNER, P. et E. U. SCHLÜNDER (1970). *Chem. Ing. Tech.*, **42**, 933-941.

<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>39</b>
<b>IV - ÉTUDE DE LA POROSITE ET DE LA CONDUCTIVITE DANS UN MILIEU POREUX.....</b>	<b>40</b>
<b>IV-1. Surface spécifique et porosité .....</b>	<b>40</b>
IV-1.1. L'équation de Carman-Kozeny pour le Flux dans un Lit Poreux .....	41
IV-1.2. Détermination Expérimentale de la Porosité dans un Milieu Poreux .....	42
<b>IV-2. Conductivité dans un Milieu Poreux.....</b>	<b>44</b>
IV-2.1. Une Brève Revue de la Littérature .....	45
IV-2.2. Détermination Expérimentale de Conductivités Electriques de Milieux Poreux .....	48
IV-2.2.1. Dispositif Expérimental.....	48
IV-2.2.2. Etalonnage de la Cellule .....	49
IV-2.2.3. Mesure de la Conductivité dans une Solution Libre et dans un Milieux Poreux .....	51
<b>NOMENCLATURE .....</b>	<b>54</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>56</b>

# **CHAPITRE V**

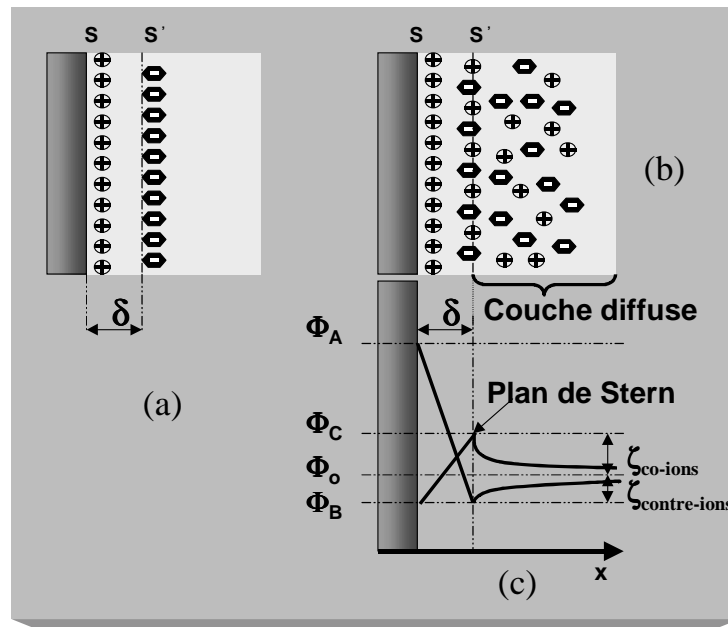


## V - PHENOMENES DE TRANSPORT DANS UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE

### V-1. Double Couche Electrique et Potentiel Electrocinétique

Une surface solide en contact avec un électrolyte prend une certaine charge électrique qui modifie la distribution des ions dans son voisinage. Les ions de charge opposée à celle de la surface, où les concentrations en anions et cations sont perturbées, est appelée *double couche électrique*. Cette couche joue un rôle important dans les phénomènes électrocinétiques et en particulier dans l'électrophorèse.

Le premier modèle de double couche électrique a été proposé par HELMHOLTZ (1879), en 1879. Si on considère que la surface S (Figure V-1a) porte une charge, par exemple positive, selon le modèle, les ions négatifs de l'électrolyte sont attirés par les ions positifs et viennent former, parallèlement à S, une surface chargée S'. L'épaisseur  $\delta$  est de l'ordre d'une dizaine d'angströms pour une solution moyennement concentrée en électrolyte. L'hypothèse précédente a permis de relier théoriquement les phénomènes d'électrophorèse à l'électro-osmose et d'obtenir des expressions approchées de la vitesse d'électro-osmose et de la mobilité électrophorétique, comme nous le verrons par la suite.



**Figure V-1** (a) Modèle de la double couche électrique proposé par Helmholtz ; (b) modèle proposé par Stern ; (c) Variations du potentiel électrique en fonction de la distance à la paroi.

GOUY (1910), puis STERN (1924) ont montré qu'avant de former une surface plane  $S'$ , les ions de l'électrolyte se répartissent dans le liquide au voisinage de  $S$ , suivant un équilibre déterminé par les forces coulombiennes qui tendent à concentrer les ions près de la paroi solide. Il s'agit d'une zone externe ou *couche diffuse* (Figure V-1) (b), qui consiste en une distribution de charges telle qu'il y ait un équilibre des forces électriques du mouvement Brownien.

Selon le modèle de Stern, la double couche électrique est séparée en deux parties (Figure V-1) (c) :

La première, d'épaisseur  $\delta$ , au contact de la particule considérée, contient les ions que l'on considère comme fixés sur la surface ;  $\delta$  est généralement estimé de l'ordre de grandeur du diamètre des ions adsorbés.

La seconde est la zone diffuse, dans laquelle les ions peuvent se déplacer.

Ainsi, le potentiel passe progressivement de  $\Phi_B$  au contact avec l'interface à  $\Phi_C$  dans le plan de Stern (potentiel de Stern). Ensuite,  $\Phi$  décroît dans la couche diffuse pour tendre vers une valeur constante (à l'échelle microscopique) dans le sein de la solution.

Il faut bien noter que, dans certains cas d'adsorption d'ions négatifs à l'interface, comme schématisé sur la Figure V-1 c, le potentiel  $\Phi_C$  peut être supérieur au  $\Phi_B$  : c'est le cas de l'adsorption spécifique de co-ions ou même carrément de signe opposé, comme pour les contre-ions.

## V-2. Mobilité Électrophorétique

Deux approches seront présentées ici pour rendre compte du principe de l'électrophorèse :

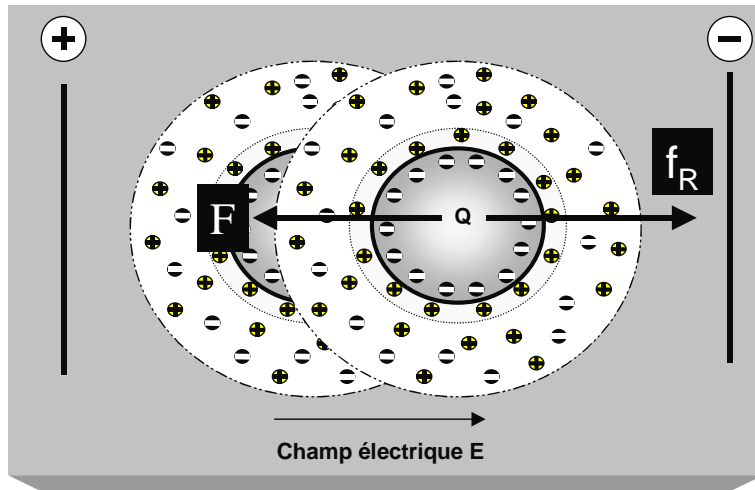
a) un modèle simplifié qui fait intervenir seulement une force électrique et une force de frottement visqueux sur une particule chargée dans un fluide ;

b) un modèle plus élaboré qui prend en compte les deux forces précédentes, ainsi qu'une force de retard électrophorétique et une force de relaxation.

### Modèle simplifié

Considérons une particule qui possède une charge électrique effective  $Q$ , placée dans un champ électrique  $E$  : cette particule est soumise à une force  $F$  (Figure V-2) proportionnelle au champ électrique  $E$  :

$$F=QE \quad (V. 1)$$



**Figure V-2** Représentation schématique des forces d'équilibre d'une particule chargée soumise à un champ électrique.

Sous l'effet du champ électrique, cette particule se déplace et subit alors une force de frottement visqueux  $f_R$  qui s'oppose à son mouvement. En solution libre,  $f_R$  obéit à la loi de Stokes :

$$f_R = 6\pi r v \eta \quad (\text{V. 2})$$

où  $r$  est le rayon de la particule,  $v$  sa vitesse et  $\eta$  la viscosité du milieu.

Lorsque la particule a atteint son régime permanent, sa vitesse est constante et la somme vectorielle des forces est nulle, ainsi :

$$QE = 6\pi r v \eta \quad (\text{V. 3})$$

d'où :

$$v_{\text{epho}} = \frac{Q}{6\pi r \eta} E = U_{\text{epho}} E \quad (\text{V. 4})$$

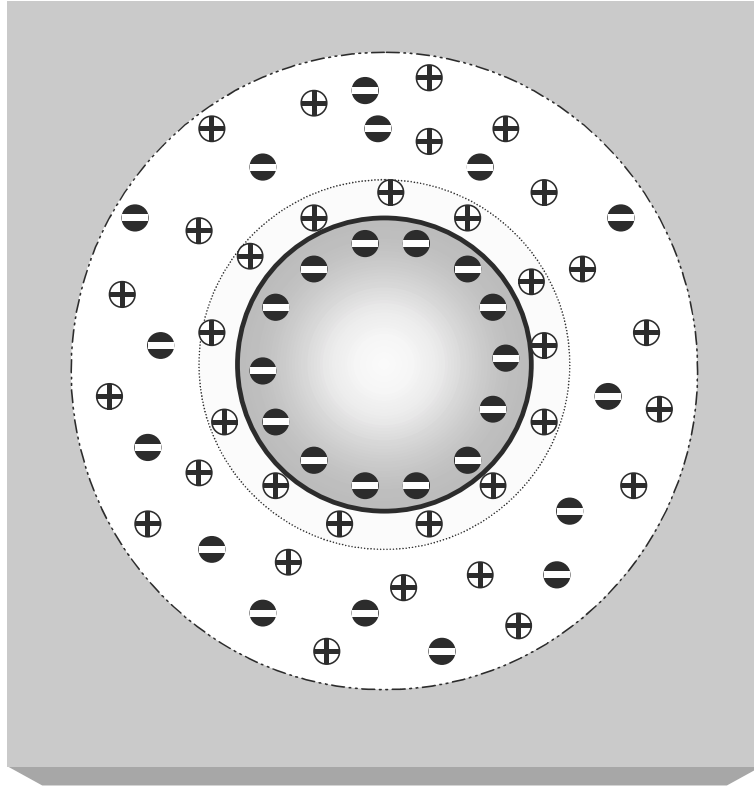
où  $U_{\text{epho}}$  est la mobilité électrophorétique de cette particule.

Si la migration s'effectue de la cathode vers l'anode, c'est-à-dire dans le sens contraire au vecteur du champ électrique  $E$ , pour les particules chargées négativement,  $U$  est alors négative. Si la migration s'effectue dans le même sens que le vecteur du champ électrique,  $U_{\text{epho}}$  est alors positive.

### Modèle plus élaboré

En fait, dans une cellule d'électrophorèse, une particule, solide ou en solution (cas d'une molécule de forte taille par exemple), au contact d'une solution aqueuse par exemple, acquiert une charge superficielle. Elle s'entoure alors d'un nuage diffus d'ions compensateurs (Figure V-3). Contrairement au cas d'une paroi solide, la particule n'est pas immobilisée :

dans un champ électrique, elle sera entraînée vers l'électrode de signe opposé à celui de sa charge superficielle. Elle sera toutefois ralentie dans ses déplacements par les ions compensateurs mobiles qui viennent s'accumuler devant la particule en mouvement et se déplacent en entraînant le liquide, le long de la surface de la particule et en sens inverse du déplacement de celle-ci, avant de se disperser derrière elle.



**Figure V-3** Représentation d'une particule chargée entourée par ses ions compensateurs.

Ainsi, un modèle plus élaboré prend en compte, outre les forces électriques et visqueuses, une force de retard électrophorétique et une force de relaxation. La première est due au déplacement en sens inverse du nuage ionique entourant l'ion central, qui freine la migration. La seconde est induite par le mouvement à contre courant de la particule et du nuage ionique, le centre de ce nuage ne correspondant plus avec celui de l'ion central. A l'état stationnaire, la somme de ces quatre forces est nulle.

DEBYE et HÜCKEL (1924) ont étendu leur théorie des électrolytes forts au cas des solutions colloïdales. Ils ont obtenu l'équation suivante pour la mobilité électrophorétique:

$$U_{\text{epho}} = \frac{\varepsilon \zeta}{6\pi\eta} f(Kr) \quad (\text{V. 5})$$

où  $f(Kr)$  est le facteur de HENRY avec  $K$  la constante de DEBYE et HÜCKEL, fonction notamment de la force ionique du milieu.

### V-3. Electro-osmose

L'électro-osmose est le déplacement d'un liquide le long d'une paroi solide, sous l'effet d'un champ électrique parallèle à celle-ci.

D'une façon générale, la surface d'un solide acquiert une charge électrique au contact de certains liquides qui favorisent l'ionisation. Ainsi, la surface de la silice ou du verre, au contact de l'eau, se charge négativement, en perdant des ions  $H^+$  s'il s'agit de la silice, des ions  $Na^+$  dans le cas du verre. Même des corps qui ne sont pas capables de perdre des ions peuvent néanmoins acquérir, au contact de ces liquides, une charge superficielle, qu'on attribue à l'adsorption préférentielle d'ions d'une nature donnée ou d'un signe donné présent dans le liquide.

Des ions de charge opposée sont alors attirés vers cette surface. On a ainsi une double couche électrique à l'interface solide-liquide.

Lors de l'application du champ électrique, les particules chargées du côté liquide se mettent en mouvement en entraînant le liquide, créant ainsi un écoulement à vitesse proportionnelle au champ appliqué.

On peut alors distinguer deux types de mouvement en fonction de la configuration du système :

a) dans le cas de l'électrophorèse capillaire, le système est « ouvert » et la vitesse globale  $V$  de chaque ion sera la somme de deux composantes, une due à la mobilité électrophorétique et une liée à la mobilité du flux électro-osmotique :

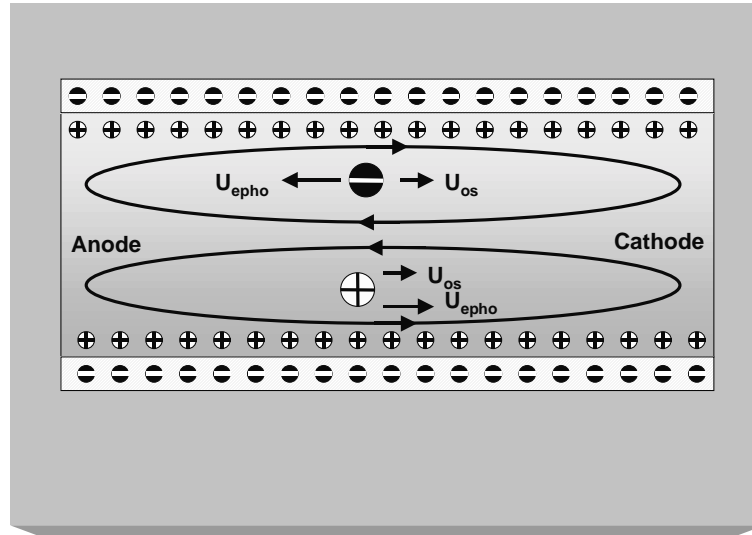
$$V = (U_{\text{epho}} + U_{\text{os}}) E \quad (\text{V. 6})$$

Ces deux composantes peuvent être de même signe ou de signe opposé.

b) dans le cas d'une chambre de séparation « fermée », se trouvent de part et d'autre des membranes imperméables. Dans un espace fermé, un flux de direction opposée apparaît dans la partie centrale, de manière à assurer un transfert net du fluide nul (Figure V-4).

Si on assimile la double couche électrique à un condensateur d'épaisseur  $\delta$  et si l'on utilise la définition du coefficient de viscosité, la vitesse de glissement à la paroi est donnée par la relation:

$$V_{\text{os}} = \frac{\epsilon \zeta}{4\pi\eta} E \quad (\text{V. 7})$$



**Figure V-4** Représentation du principe d'électro-osmose.

Soit, pour la mobilité électro-osmotique :

$$U_{os} = \frac{\epsilon \zeta}{4\pi\eta} \quad (V. 8)$$

Dans le cas d'un système fermé, le déplacement de l'échantillon dépend ainsi de la cote  $z$ .

#### V-4. Processus de Transport dans un Système Electrochimique

Dans une solution électrolytique, la migration des espèces chargées sous l'action d'un champ électrique constitue un processus supplémentaire du transport de masse. Le flux d'une espèce ionique  $N_i$  en  $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$  dans une solution diluée peut être représenté par la relation de NERNST-PLANCK [NEWMAN (1973)] :

$$N_i = -z_i u_i F C_i \nabla \Phi - D_i \nabla C_i + C_i v \quad (V.9)$$

La mobilité ionique  $u_i$  est la vitesse moyenne des particules sous l'action d'un champ électrique unité. La vitesse d'écoulement, c'est à dire, du mouvement d'ensemble de la solution est  $v$  (cm/s). Dans ce cas, la force électrique est égale au produit du champ électrique  $\nabla \Phi$  (V/cm) par la charge  $z_i F$  par mole, où  $F$  est la constante de Faraday (coulomb/eq-gramme) et  $z_i$  la valence de l'espèce  $i$ . Le produit de cette force par la mobilité et la concentration  $C_i$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) donne la contribution de la migration de l'espèce  $i$  au flux total.

Les termes de la diffusion (gradient de concentration) et de convection dans l'équation (V-4) sont les mêmes que pour les transport de matière dans un système non électrolytique. La mobilité ionique  $u_i$  ( $\text{mol cm}^2/\text{J s}$ ) peut être définie en fonction du coefficient de diffusion  $D_i$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), selon la relation de Nernst-Einstein dans un milieu très dilué, et de la conductance ionique  $\lambda_i$  ( $\text{cm}^2/\Omega \text{ eq-gramme}$ ) de l'espèce  $i$ .

$$u_i = \frac{D_i}{RT} = \frac{\lambda_i}{z_i F^2} \quad (\text{V.10})$$

où T est la température absolue (K), R étant la constante molaire des gaz (8,314 J/K.mol). Normalement, les conductances sont tabulées et peuvent être trouvées dans la littérature pour les espèces les plus courantes [ROBINSON et STOKES (1959)]. Dans les cas pratiques, une solution électrolytique est électriquement neutre, donc :

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (\text{V.11})$$

La densité de courant ( $\text{A/cm}^2$ ) due au mouvement des espèces chargées est égale à la somme pondérée de chaque contribution de flux ionique,  $N_i$ , et l'expression de  $N_i$  (V.Erro! Vínculo não válido.) conduit à l'équation (V.Erro! Vínculo não válido.).

$$i = F \sum_i z_i N_i = -\kappa \nabla \Phi - F \sum_i z_i D_i \nabla C_i \quad (\text{V.12})$$

où la conductivité électrique  $\kappa$  ( $\Omega/\text{cm}$ ) est définie comme :

$$\kappa = F^2 \sum_i z_i^2 u_i C_i \quad (\text{V.13})$$

Dans une solution de composition homogène, la contribution de la diffusion disparaît et l'équation (V.Erro! Vínculo não válido.) se réduit à la loi d'Ohm.

La conservation de chaque espèce est définie à partir de la relation (V.Erro! Vínculo não válido.) dès qu'il n'existe pas de réaction chimique dans la solution [NEWMAN (1973)].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla N_i \quad (\text{V.14})$$

Dans deux cas importants cette loi de conservation se réduit à l'équation de la diffusion avec le terme de la convection :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \nabla^2 C_i - v \nabla C_i \quad (\text{V.15})$$

Le premier cas correspond à un large excès d'électrolyte inerte : le champ électrique a alors une faible importance et la migration peut être négligeable pour les espèces ioniques en basses concentrations. L'équation (V.Erro! Vínculo não válido.) s'applique donc à chaque constituant, où D est le coefficient de diffusion du constituant i considéré.

Dans le deuxième cas l'équation s'applique à une solution binaire, c'est à dire, ne possédant qu'une espèce cationique et qu'une espèce anionique. Le champ électrique peut être éliminé en utilisant la relation d'électroneutralité.

Dans ce cas, le coefficient de diffusion  $D$  de l'électrolyte est défini dans l'équation (V.16) et représente un compromis entre les coefficients de diffusion des deux ions.

$$D = \frac{z_+ u_+ D_- - z_- u_- D_+}{z_+ u_+ - z_- u_-} \quad (\text{V.16})$$

Si on considère que la solution est électriquement neutre, la conservation de charges est exprimée comme la dérivée de l'équation (V.17).

$$\nabla i = 0 = -\kappa \nabla^2 \Phi - F \sum_i z_i D_i \nabla^2 C_i \quad (\text{V.17})$$

Dans le cas où on a une solution de composition uniforme, l'équation (V.17) se réduit à l'équation de Laplace pour le champ électrique :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (\text{V.18})$$

Cette dernière équation est le point de départ pour la détermination de la densité de courant dans les nombreux systèmes électrochimiques.

## V-5. Estimation de la Vitesse de Migration et Conséquences dans un Procédé d'Electrophorèse

La vitesse de migration d'une espèce ionique,  $v_{m,i}$ , est donnée par l'expression suivante:

$$v_{m,i} = z_i \cdot F \cdot \frac{D_i}{RT} \nabla \Phi \quad (\text{V.19})$$

Considérons le cas, par exemple, d'un ion de terre rare complexé par l'EDTA,  $MY^-$ , avec un coefficient de diffusion supposé être égal à  $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  dans le milieu considéré. A partir de la formule (V.19), la vitesse de migration de cet ion monovalent peut être estimée, en valeur absolue, à:

$$|v_{m,i}| \approx 2 \cdot 10^{-8} \nabla \Phi \text{ m s}^{-1}$$

Le phénomène de focalisation dans une cellule d'électrophorèse continue repose sur la migration d'espèces ioniques, associée à des réactions acido-basiques et de complexation. Les ions peuvent ainsi parcourir une distance relativement importante dans la cellule selon les profils de potentiel et de pH. Cette distance est de l'ordre d'une fraction de la largeur de la cellule, c'est à dire la distance séparant les deux électrodes. Compte tenu des dimensions habituelles des cellules d'électrophorèse fonctionnant en continu, la distance parcourue par un ion avant la focalisation au point isoélectrique est de l'ordre de quelques centimètres. Calculons le temps requis par l'ion  $MY^-$ ,  $t_5$ , pour parcourir la distance  $l$ , arbitrairement choisie égale à 5 centimètres:



$$t_5 = \frac{1}{|v_{m,i}|} \quad (\text{V.20})$$

soit, d'après ce qui précède:

$$t_5 \approx \frac{2,5 \cdot 10^6}{\nabla \Phi} \text{ secondes}$$

La durée  $t_5$  est ainsi de l'ordre de 2500 secondes sous un champ électrique de  $1000 \text{ V m}^{-1}$ . De manière générale, cette durée constitue également un ordre de grandeur du temps de passage minimum dans une cellule continue d'électrophorèse. Par ailleurs, ce temps caractéristique est, de manière prévisible, d'autant plus court que le gradient de potentiel est élevé.

Il convient d'être prudent sur la portée de ce simple raisonnement dont l'objet n'est que de donner des ordres de grandeur de temps. Il fait, de plus, abstraction d'autres phénomènes de transport tels que la diffusion, mais surtout l'électro-osmose et l'influence du milieu poreux sur les phénomènes de transport, et éventuellement d'adsorption associés à des phénomènes de polarisation de la surface des particules constituant le milieu poreux.

## NOMENCLATURE

C	concentration	[mole cm <sup>-3</sup> ]
D	coefficient de diffusion	[cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
E	champ électrique	[V m <sup>-1</sup> ]
F	constante de Faraday	[C equiv-g <sup>-1</sup> ]
i	densité de courant	[A cm <sup>2</sup> ]
K	paramètre défini pour l'équation (V. <a href="#">Erreur! Lien non valide.</a> )	
N	flux ionique	[mole cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
R	constante molaire des gaz	[8.314 J K <sup>-1</sup> mole <sup>-1</sup> ]
S, S'	surface	[m <sup>2</sup> ]
t	temps	[s]
T	température	[K]
u	mobilité ionique	[mole cm <sup>2</sup> J <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
U	mobilité électrophorétique	[m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
v	vitesse	[cm s <sup>-1</sup> ]
z	valence	

*Indices :*

epho	électrophorétique
m	migration
os	osmotique
i	espèce ionique

*Symbole grecs :*

δ	épaisseur de la couche électrique	[Angströms]
Φ	Potentiel	[V]

$\nabla$	gradient	
$\kappa$	conductivité électrique	$[\Omega \text{ cm}^{-1}]$
$\eta$	viscosité	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
$\varepsilon$	perméabilité	
$\zeta$	potentiel électrocinétique	$[\text{V}]$
$\pi$	pi	$[3,1415]$

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

DEBYE, P. et E. HÜCKEL (1924). "Bemerkungen zu Einem Satze über die Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit Suspenderter Teilchen.", *Physikalische Zeitschrift*, **25**, 49-52.

GOUY, G. (1910). "Sur la Condition de la Charge Electrique à la Surface d'un Electrolyte.", *J. Phys. Radium.*, **9**, 457.

HELMHOLTZ, H. (1879). "Studien über Electriche Grenzschichten.", *Ann. der Phys. und Chim.*, **7**, 337-382.

NEWMAN, J. S. "Electrochemical Systems." , Prentice-Hall, Inc., Englewood cliffs, NJ, 1973.

ROBINSON, R. A. et R. H. STOKES. "Electrolyte Solution." , Academic Press, New York, 1959.

STERN, O. (1924). "Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht.", *Z. Elektrochem.*, **30**, 508-516.



<b>CHAPITRE V .....</b>	<b>57</b>
<b>V - PHENOMENES DE TRANSPORT DANS UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE .....</b>	<b>58</b>
<b>V-1. Double Couche Electrique et Potentiel Electrocinétique .....</b>	<b>58</b>
<b>V-2. Mobilité Électrophorétique .....</b>	<b>59</b>
<b>V-3. Electro-osmose.....</b>	<b>62</b>
<b>V-4. Processus de Transport dans un Système Electrochimique.....</b>	<b>63</b>
<b>V-5. Estimation de la Vitesse de Migration et Conséquences dans un Procédé d'Electrophorèse .....</b>	<b>65</b>
<b>NOMENCLATURE .....</b>	<b>67</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>69</b>

# **CHAPITRE VI**

## VI - COMPLEXATION DE TERRES RARES AVEC L'EDTA

### VI-1. Introduction

Le terme complexe est souvent utilisé en chimie pour désigner une structure chimique formée par l'association de deux ou plusieurs entités chimiques indépendantes, ions ou molécules, et tout ce qui réunit plusieurs éléments différents.

Les exemples de complexes en chimie sont très nombreux et variés. Toutefois, les complexes les plus importants dans la pratique sont ceux qui associent un cation métallique et une ou plusieurs entités *complexantes* appelées ligands. Les ligands peuvent être des molécules organiques ou inorganiques ou des anions. C'est à ces complexes métalliques que nous limiterons notre propos.

Généralement on appelle coordinat unidenté un coordinat fixé en un seul point à l'ion métallique. Les molécules ou les ions possédant deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre... liaisons de coordination. De tels ligands sont alors bidentés, tridentés, quadridentés et plus généralement multidentés. Le nombre d'atomes donneurs liés à l'ion métallique définit le nombre de coordination de l'atome métallique central. Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristiques de la valence de l'atome central ou de la nature du coordinat envisagé.

Dans tous les cas, le terme complexe est remplacé par le terme chélate, lorsqu'un coordinat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs *dents* en formant une structure. De tels coordinats sont des agents chélatants.

SCHWARZENBACH (1949) et SCHWARZENBACH et al. (1954) ont étudié la stabilité d'une espèce complexe par formation d'un ou de plusieurs cycles de chélation. Ils ont constaté que les chélates seront d'autant plus stables que le nombre de cycles qu'ils comportent sera plus élevé. On trouve une confirmation dans l'extraordinaire stabilité de l'acide éthylenediamine-tétraacétique (EDTA), coordinat hexadenté qui forme des complexes avec la plupart des ions métalliques.

### VI-2. L'acide Ethylenediamine-tétraacétique (EDTA) comme Agent Complexant

Depuis que l'EDTA fut lancé sur le marché sous le nom de *Trilon* en 1930, il est devenu rapidement un produit industriel important. Il est le plus important de toute une série d'acides aminopolycarboxyliques qui ont des propriétés voisines de chélation des cations métalliques.

L'EDTA se trouve sous divers noms commerciaux que l'on rencontre parfois dans la littérature, comme par exemple:



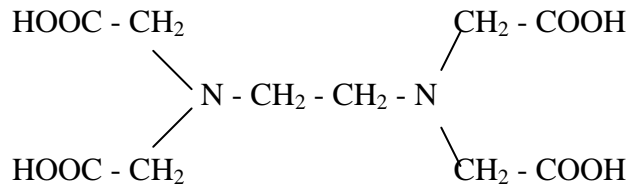
- Sous la forme acide:

Chelaton II, Complexon II, Trilon B, Titriplex II, Sequestrene , etc.

- Ou sous la forme du sel disodique:

Chelaton III, Complexon III, Titriplex III, Versenate, Trilonate, etc.

La forme structurale la plus connue est la suivante:

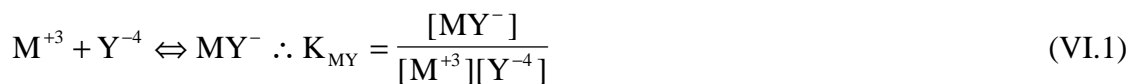


Dans la pratique courante on utilise plus souvent le sel disodique à deux molécules d'eau qui est beaucoup plus soluble que l'acide pur.

Dans la littérature de nombreux articles sont consacrés à l'EDTA qui apparaît comme l'un des agents complexants les plus importants avec la plupart des métaux divalents et trivalents. Nous citons ici des études de précipitation et de cristallisation par complexation qui ont été réalisées en particulier avec certains éléments de terres rares, comme par exemple les nombreux travaux qui ont été réalisés par Brunisholz et ses collaborateurs [BRUNISHOLZ (1955), BRUNISHOLZ et al. (1955), BRUNISHOLZ (1955) et BRUNISHOLZ (1957)]. Egalement, il faut mentionner les travaux remarquables de SCHWARZENBACH et BIEDERMANN (1948), SCHWARZENBACH (1949), SCHWARZENBACH et HELLER (1951), SCHWARZENBACH et al. (1954) et SCHWARZENBACH et al. (1955) et plus récemment les travaux de KISO et al. (1965) et HIRATA et ITO (1990).

### VI-3. Détermination de la Constante $K_{\text{HMY}}$

L'EDTA est un acide qui possède 4 groupements carboxyliques et donc, quelle que soit la forme du chélateur introduit dans la solution (acide ou base), les équilibres correspondants aux dissociations des ions  $\text{HY}^{-3}$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{-2}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}^{-}$ ,  $\text{H}_4\text{Y}$  et  $\text{Y}^{-4}$  doivent être respectés selon les constantes d'équilibres reportées dans la littérature [GEIER et KARLEN (1971)]. Si on considère la représentation  $\text{M}^{+3}$  pour les éléments trivalents comme par exemple ( $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+3}$ ), la complexation est décrite selon l'équation suivante:



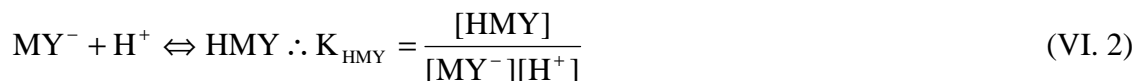
avec :

$K_{LaY}=10^{-15,50}$  l mole<sup>-1</sup> pour le lanthane

$K_{CeY}=10^{-15,98}$  l mole<sup>-1</sup> pour le cérium

$K_{PrY}=10^{-16,40}$  l mole<sup>-1</sup> pour le praséodyme

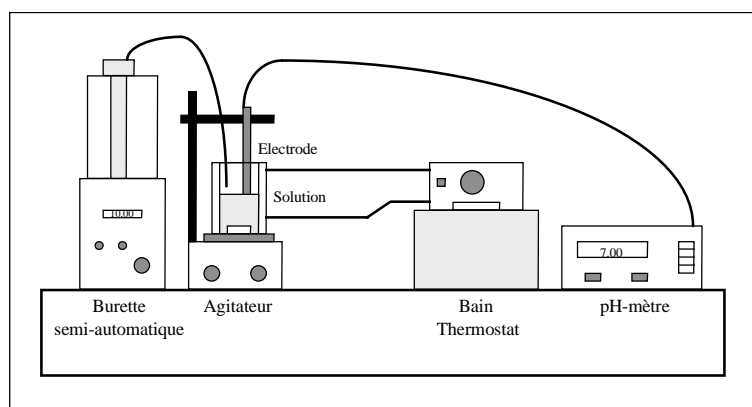
SCHWARZENBACH et al. (1954) ont proposé la formation de l'espèce HMY par protonation de l'ion MY<sup>-</sup> selon le pH de la solution.



Les valeurs de la constante  $K_{HMY}$  pour les éléments de terres rares déterminées par polarographie sont de l'ordre de 10<sup>2</sup> avec une précision assez faible. Pour cette raison, nous avons essayé d'estimer les valeurs de ces constantes de manière plus précise pour chaque élément à partir de mesures de pH. Pour cela, on a fait le titrage de la solution d'un mélange de chlorure de métal (La<sup>+3</sup> ou Ce<sup>+3</sup>) et l'EDTA par une solution alcaline.

### VI-3.1. Méthode Expérimentale

Les essais ont été faits à l'aide d'un pH-mètre de type Metrohm avec une précision de +/- 0,01 de mesure de pH et une burette semi automatique de type Metrohm avec une précision de +/- 0,1 ml. Tous les essais ont été réalisés dans un petite cellule de dosage de 50 mL environ, munie d'une double enveloppe et d'une circulation d'eau pour maintenir la température à 25 °C. (Figure VI-1)



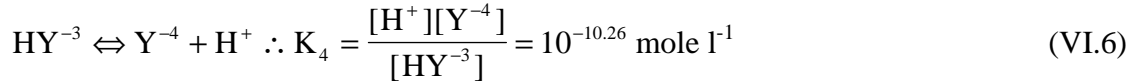
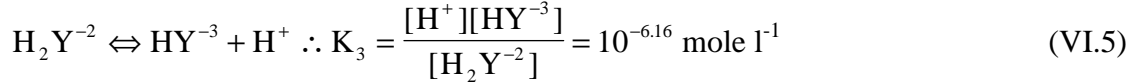
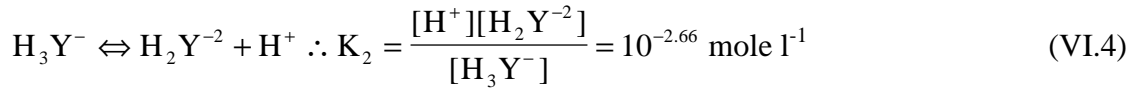
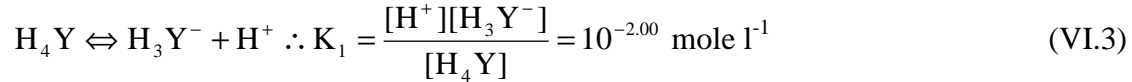
**Figure VI-1** Dispositif expérimental.

<b>Solutions:</b>	LaCl <sub>3</sub> (1,0x10 <sup>-2</sup> M)	HCl (4,0x10 <sup>-2</sup> M)
	K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Y (1,0x10 <sup>-2</sup> M)	NaOH (1,8x10 <sup>-2</sup> M)

Le méthode consiste à titrer avec une solution de NaOH ( $1,8 \times 10^{-2}$  M) une solution constituée de 10 ml de  $K_2H_2Y$  ( $1,0 \times 10^{-2}$  M), 5 ml de  $LaCl_3$  ( $1,0 \times 10^{-2}$  M) et 2 ml de HCl ( $4,0 \times 10^{-2}$  M) pour contrôler le pH dans les conditions favorables. Les valeurs de pH ont été mesurées après avoir ajouté des volumes de 0,1 ml de la solution basique.

### VI-3.2. Modèle Théorique

Selon le pH de la solution, l'EDTA se dissocie en plusieurs ions  $HY^{-3}$ ,  $H_2Y^{-2}$ ,  $H_3Y^{-}$ ,  $H_4Y$  et  $Y^{-4}$  selon les expressions suivantes:

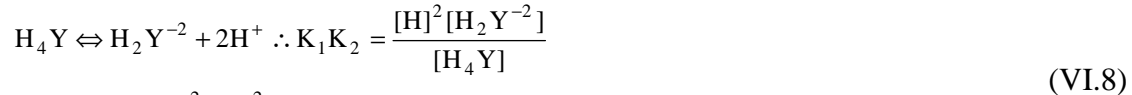


L'EDTA est introduit sous la forme d'un sel de potassium ( $K_2H_2Y$ ). Ce sel de potassium se dissocie en ions potassium et  $H_2Y^{-2}$ .

La concentration totale en sel introduit, est:

$$CE_{\text{Total}} = [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{-2}] + [HY^{-3}] + [Y^{-4}] \quad (\text{VI.7})$$

Toutes les concentrations de ces ions dissociés peuvent être calculées en fonction de la concentration en  $H_2Y^{-2}$  et des constantes de dissociation.



$$[H_4Y] = \frac{[H_2Y^{-2}][H]^{2}}{K_1K_2}$$



$$[Y^{-4}] = \frac{[H_2Y^{-2}]K_3K_4}{[H]^{2}}$$

de même pour les concentrations en  $H_3Y^{-}$  et  $HY^{-3}$ .

Le bilan en EDTA est ainsi mis sous la forme :

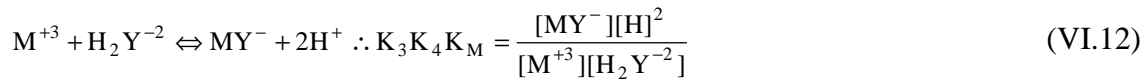
$$CE_{\text{Total}} = [H_2 Y^{-2}] \left\{ \frac{[H]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H]}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{[H]} + \frac{K_3 K_4}{[H]^2} \right\} \quad (\text{VI.10})$$

### VI-3.3. Complexation du Métal de Terre Rare avec l'EDTA

L'élément de terre rare est introduit sous la forme chlorure  $MCl_3$  qui se dissocie totalement:



L'EDTA forme des complexes avec le métal selon l'équation (VI.1), cependant, comme la concentration en  $Y^{-4}$  est très petite, nous avons considéré l'équilibre suivant:



De plus, le métal complexé existe partiellement sous la forme protoné HMY.



### VI-3.4. Formulation du Modèle Mathématique

Soit:

- $V_M$  le volume de la solution du sel métallique;
- $V_E$  le volume de la solution d'EDTA;
- $V_D$  le volume de dilution;
- $Co_M$  la concentration initiale du sel métallique;
- $Co_E$  la concentration initiale d'EDTA;
- $Co_A$  la concentration initiale de l'acide (HCl);
- $Co_B$  la concentration initiale de la base (NaOH).

Les concentrations totales introduites en sel métallique, en EDTA, en acide chlorhydrique et en hydroxyde de sodium, respectivement  $CM$ ,  $CE$ ,  $CA$  et  $CB$ , ont les expressions données dans le Tableau VI-1.

**Tableau VI-1**

Métal	$CM = \frac{CO_M \times V_M}{V_{TB} + V_B}$
EDTA	$CE = \frac{CO_E \times V_E}{V_{TB} + V_B}$
Acide	$CA = \frac{CO_A \times V_A}{V_{TB} + V_B}$
Base	$CB = \frac{CO_B \times V_B}{V_{TB} + V_B}$

où  $V_{TB} = V_M + V_A + V_E + V_D$

Le calcul de la constante  $K_{HMY}$  est réalisé par résolution de trois équations:

- le bilan en EDTA;
- le bilan en métal;
- l'équation d'électroneutralité.

**EDTA:**

Pour le bilan en EDTA l'équation (VI.10) est modifiée par la présence du métal, donc:

$$CE = Z[H_2Y^{-2}] + [MY^{-}] \{1 + K_{HMY} [H]\} \quad (VI.14)$$

où

$$Z = \left\{ \frac{[H]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H]}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{[H]} + \frac{K_3 K_4}{[H]^2} \right\}$$

**Métal:**

$$CM = [M^{+3}] + [MY^{-}] + [HMY] \quad (VI.15)$$

$$CM = [MY^{-}] \left\{ \frac{[H]^2}{K_{34M} [H_2Y^{-2}]} + 1 + K_{HMY} [H] \right\}$$

où  $K_{34M} = K_3 K_4 K_M$

**Electroneutralité:**

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] + [\text{K}^+] + 3[\text{M}^{+3}] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{MY}^-] + [\text{H}_3\text{Y}^-] \quad (\text{VI.16})$$

$$+ 2[\text{H}_2\text{Y}^{-2}] + 3[\text{HY}^{-3}] + 4[\text{Y}^{-4}]$$

avec,  $[\text{Na}^+] = \text{CB}$        $[\text{K}^+] = 2\text{CE}$        $[\text{Cl}^-] = \text{CA} + 3\text{CM}$        $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$  à 25 °C

$$[\text{M}^{+3}] = \frac{[\text{MY}^-][\text{H}^+]^2}{\text{K}_{34\text{M}}[\text{H}_2\text{Y}^{-2}]}$$

où, CE est la concentration totale d'EDTA; CA et CB sont les concentrations d'un acide et d'une base ajoutées et l'équation (VI.16) devient :

$$\text{CB} + [\text{H}^+] + 2\text{CE} + 3 \left\{ \frac{[\text{MY}^-][\text{H}^+]^2}{\text{K}_{34\text{M}}[\text{H}_2\text{Y}^{-2}]} \right\} = \text{CA} + 3\text{CM} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} + [\text{MY}^-] \quad (\text{VI.17})$$

$$+ [\text{H}_2\text{Y}^{-2}] \left\{ \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_2} + 2 + 3 \frac{\text{K}_3}{[\text{H}^+]} + 4 \frac{\text{K}_3\text{K}_4}{[\text{H}^+]^2} \right\}$$

A partir de l'équation (VI.15), on a:

$$[\text{MY}^-] = \frac{\text{CM}}{\text{Y} + \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{K}_{34\text{M}}[\text{H}_2\text{Y}^{-2}]}} \quad (\text{VI.18})$$

où

$$\text{Y} = 1 + \text{K}_{\text{HMY}}[\text{H}^+]$$

On introduit (VI.18) dans le bilan (VI.14) pour obtenir la relation suivante :

$$\text{CE} = \text{Z} \cdot [\text{H}_2\text{Y}^{-2}] + \frac{\text{K}_{34\text{M}} \cdot \text{CM} \cdot \text{Y} \cdot [\text{H}_2\text{Y}^{-2}]}{[\text{H}^+]^2 + \text{K}_{34\text{M}} \cdot \text{Y} [\text{H}_2\text{Y}^{-2}]} \quad (\text{VI.19})$$

L'équation (VI.19) peut être résolue par rapport à la concentration en  $[\text{H}_2\text{Y}^{-2}]$ .

$$\text{a} = \text{K}_{34\text{M}} \cdot \text{Y} \cdot \text{Z}$$

$$\text{b} = \text{Z} \cdot [\text{H}^+]^2 + \text{K}_{34\text{M}} \cdot \text{Y} (\text{CM} - \text{CE})$$

$$\text{c} = -\text{CE}[\text{H}^+]^2$$

donc,

$$[\text{H}_2\text{Y}^{-2}] = \frac{-\text{b} + \sqrt{\text{b}^2 - 4\text{ac}}}{2\text{a}} \quad (\text{VI.20})$$

La concentration de l'ion complexé  $[\text{MY}^-]$  est calculée à partir de l'équation (VI.18) en utilisant l'équation (VI.20).

Si on introduit les équations (VI.18) et (VI.20) dans l'équation (VI.17), on obtient une équation implicite en  $K_{HMY}$ . On a alors une fonction non linéaire en  $K_{HMY}$  qui peut être minimisée par la méthode non linéaire de Newton des moindres carrés [DENNIS et SCHNABEL (1996)].

$$\min F(\beta) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (f(\beta, x_i) - y_i)^2 \quad (VI.21)$$

où,  $\beta$  est la variable de  $p$  paramètres,  $f(\beta, x)$  est une fonction du modèle et  $(x_i, y_i)$  sont les  $n$  points de données.

Si on applique l'équation (VI.21) à l'équation (VI.17), on a:

$$\begin{aligned} f\{K_{HMY}; V_i(CE_i, CB_i)\} = & CA_i + 3CM + \frac{10^{-14}}{[H^+]_i} + [MY^-]_i \\ & + [H_2Y^{-2}]_i \left\{ \frac{[H^+]_i}{K_2} + 2 + 3 \frac{K_3}{[H^+]_i} + 4 \frac{K_3 K_4}{[H^+]_i^2} \right\} \\ & - 3 \left\{ \frac{[MY^-]_i [H^+]_i^2}{K_{34M} [H_2Y^{-2}]_i} \right\} - 2CE_i - CB_i - [H^+]_i \end{aligned} \quad (VI.22)$$

où

$$[H^+]_i = 10^{-pH_i}$$

Le résultats obtenus à partir de la fonction  $f(K_{HMY})$  proviennent du calcul fait à l'aide du programme `edtaph.m` (Annexe B) développé avec le *Matlab*® 5.0 en utilisant les fonctions d'optimisation `leastsq.m` (Matlab Toolbox) et `nsol.m` créée par KELLEY (1995).

### VI-3.5. Résultats

Le volume maximal de solution alcaline introduit lors du dosage potentiométrique était de 6 ml : ainsi, le pH de la solution contenue dans la cellule était compris entre 2 et 3, quel que soit l'élément de terre rare utilisé : cérium, lanthane ou praséodyme. L'ajustement des variations expérimentales de pH lors de la titration a conduit à des valeurs de  $pK_{HMY}$  de l'ordre de 2, en accord avec les résultats de SCHWARZENBACH et al. (1954), mais avec une précision bien meilleure, comme nous le justifions plus loin:

- Lanthane  $pK_{HLaY}=2,39$
- Cérium  $pK_{HCeY}=1,77$
- Praséodyme  $pK_{HPrY}=1,62$

Toutefois, des simulations ont montré l'influence notable de la constante de complexation de la terre rare, ainsi que des concentrations des solutions d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Ainsi, nous avons estimé qualitativement la sensibilité du modèle aux valeurs des constantes d'équilibre et des deux concentrations afin d'estimer un certain intervalle de confiance. Cette étude de sensibilité a été faite pour la lanthane et le cérium.

**Tableau VI-2**

Constantes EDTA	$k_1=10^{-2.00}$		$k_2=10^{-2.66}$		$k_3=10^{-6.16}$		$k_4=10^{-10.26}$	
Métal	Lanthane				Cérium			
CoM	0,01				0,01			
CoE	0,01				0,01			
CoA	0,040	0,042	0,044	0,040	0,042	0,044		
CoB	0,018							
<b>pK<sub>HMY</sub></b>	<b>2,39</b>	<b>2,57</b>	<b>2,75</b>	<b>1,77</b>	<b>2,01</b>	<b>2,21</b>		
CoA	0,040							
CoB	0,018	0,019	0,020	0,018	0,019	0,020		
<b>pK<sub>HMY</sub></b>	<b>2,39</b>	<b>2,25</b>	<b>2,10</b>	<b>1,77</b>	<b>1,55</b>	<b>1,22</b>		
Toutes les concentrations sont données en concentration molaire.								

### VI-3.5.1. Influence des Constantes de Complexation

En premier lieu, les Figures VI-2 et VI-3 montrent les variations théoriques du pH de la solution pour trois valeurs de  $pK_{HMY}$  comprises entre 2,00 et 2,50, en comparaison avec la courbe de dosage expérimentale, pour les exemples du lanthane et du cérium respectivement. Les valeurs de la constante de complexation  $K_{MY}$  étaient celles de la littérature [SCHWARZENBACH et al. (1954)] et les deux concentrations ont été fixées aux valeurs expérimentales. Pour les deux terres rares considérées, l'augmentation du  $pK_{HMY}$  de 2,00 à 2,47 entraîne une augmentation du pH de 0.04 unités, environ, cette augmentation étant plus importante en fin de dosage. Compte tenue de la précision du pH-mètre utilisé, et de son étalonnage, de l'ordre de 0,01, on peut conclure que la précision sur la valeur de  $pK_{HMY}$  déduite du dosage potentiométrique est de l'ordre de 0,1 et le deuxième chiffre après la virgule n'est donné qu'à titre indicatif.

L'optimisation des résultats expérimentaux conduit à des valeurs de  $pK_{HMY}$  de 1,77 pour la cérium et de 2,39 pour le lanthane. L'écart sensible de constante d'acidité entre les deux complexes protonés semble provenir des valeurs différentes des constantes de complexation  $K_{MY}$  des deux espèces, avec des  $pK_{MY}$  égaux à 15,5 pour le lanthane et de 15,98 pour le cérium.



Les courbes reportées en Figures VI-4 et VI-5 et établies avec une valeur constante de la constante de protonation  $K_{HMY}$ , montrent l'influence sensible de la constante de complexation  $K_{MY}$  sur la variation de pH, notamment en début de dosage acide - base. La constante  $pK_{HMY}$  avait été choisie arbitrairement plus faible pour le cérium que pour le lanthane afin que les courbes théoriques soient plus proches des variations expérimentales. Pour les deux sels de terre rare, une augmentation de 0,20 dans la valeur de  $pK_{MY}$  se traduit par une diminution du pH en début de titrage de l'ordre de 0,015, variation encore visible par notre technique expérimentale. Le sens et l'amplitude des variations observées par la simulation indiquent que la différence relativement importante des valeurs de la constante de protonation du complexe est principalement due aux valeurs différentes de constante de complexation selon la nature de la terre rare.

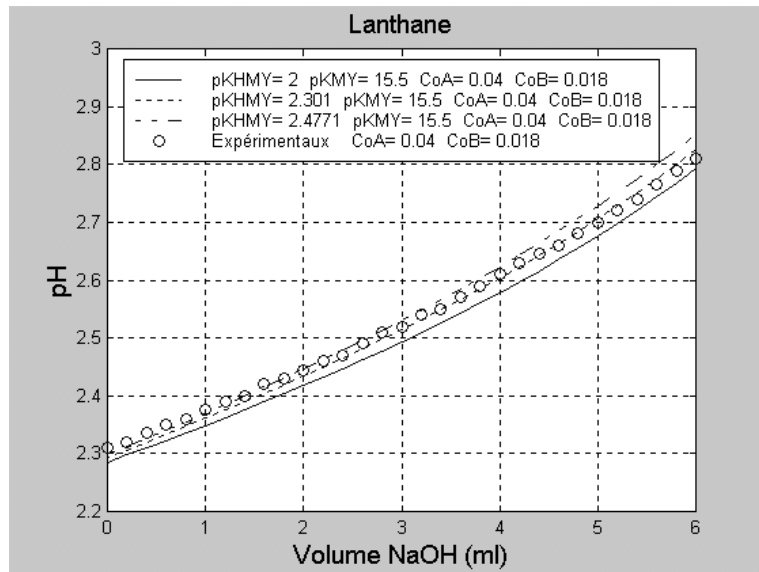


Figure VI-2 Influence du  $pK_{HMY}$  sur le pH pour le lanthane.

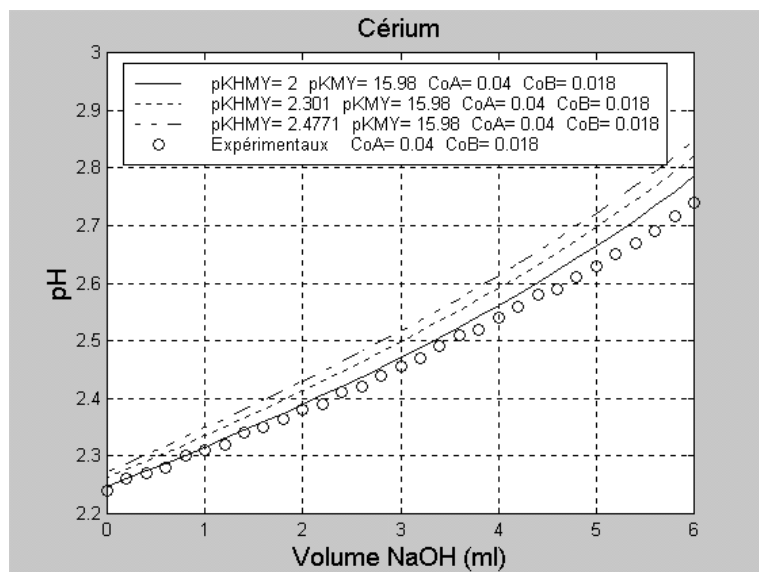


Figure VI-3 Influence du  $pK_{HMY}$  sur le pH pour le cérium.

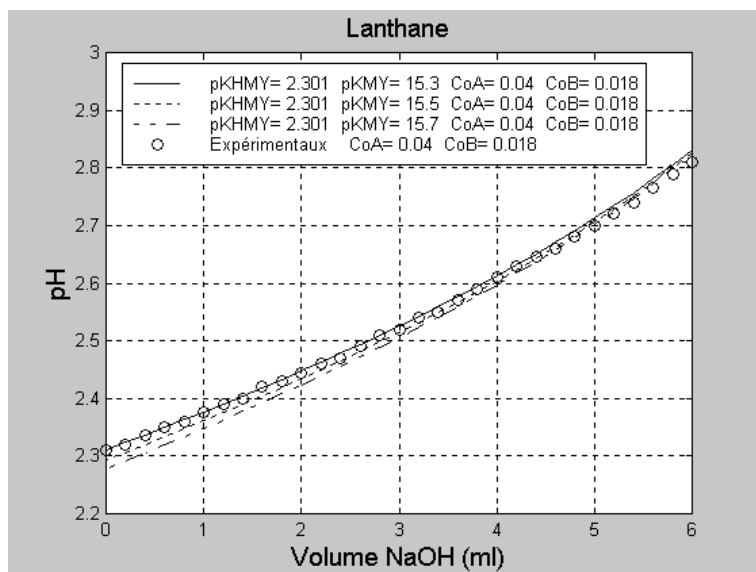


Figure VI-4 Influence du  $pK_{MY}$  sur le pH pour le lanthane.

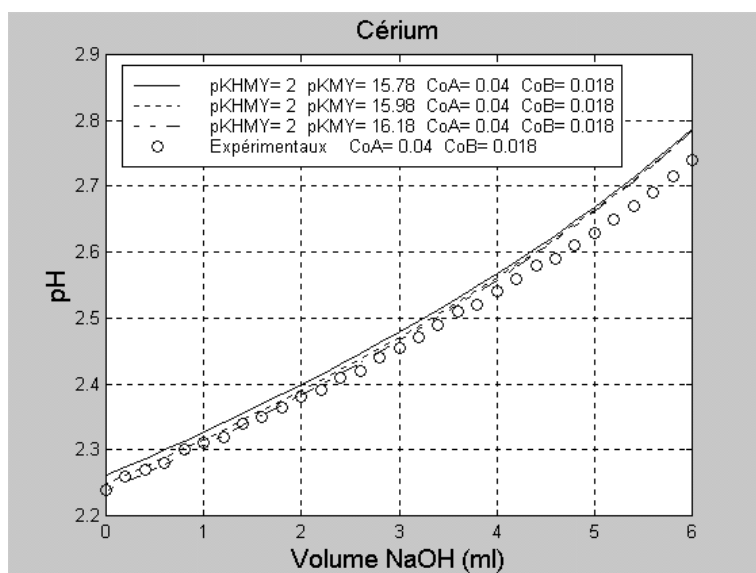
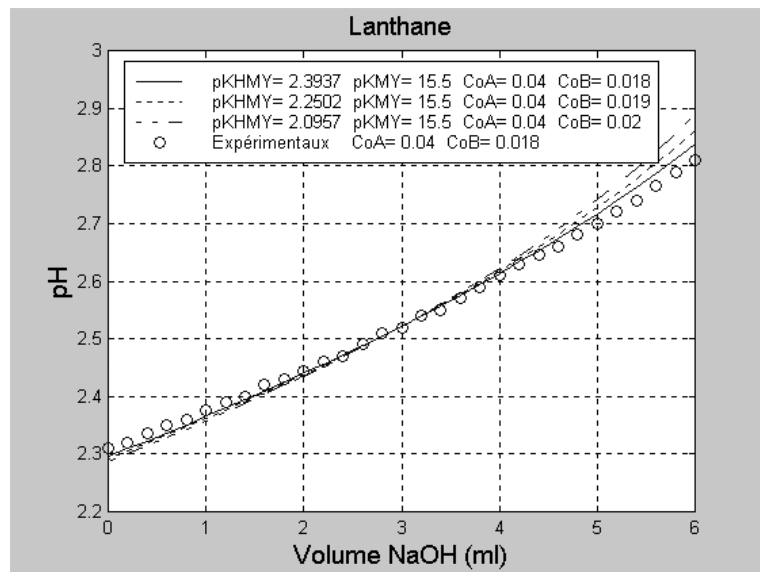


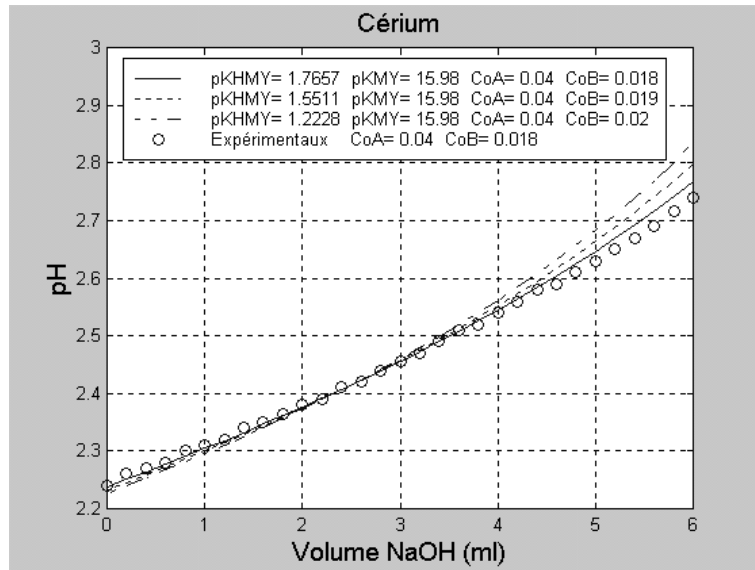
Figure VI-5 Influence du  $pK_{MY}$  sur le pH pour le cérium.

### VI-3.5.2. Influence des Concentrations des Solutions Alcaline et Acide

L'influence des deux concentrations a été étudiée de manière séparée. Pour le cas de la solution alcaline, les résultats expérimentaux ont été comparés aux variations théoriques établies sur la base de la valeur de  $K_{MY}$  de la littérature, de la concentration en acide chlorhydrique et de la valeur de  $pK_{HMY}$  déduite de l'optimisation, pour la valeur de  $CoB$  considérée: Les Figures VI-6 et VI-7 donnent deux séries de variations pour le lanthane et le cérium respectivement.



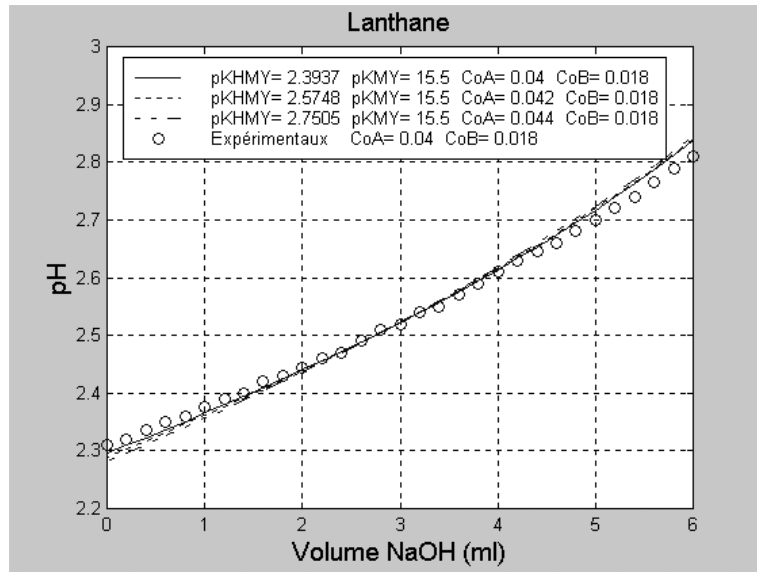
**Figure VI-6** Influence de la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le titrage,  $CoB$ , sur la valeur optimale de  $pK_{HMY}$  relative au lanthane. Les valeurs de  $pK_{HMY}$  données proviennent de l'optimisation des résultats expérimentaux.



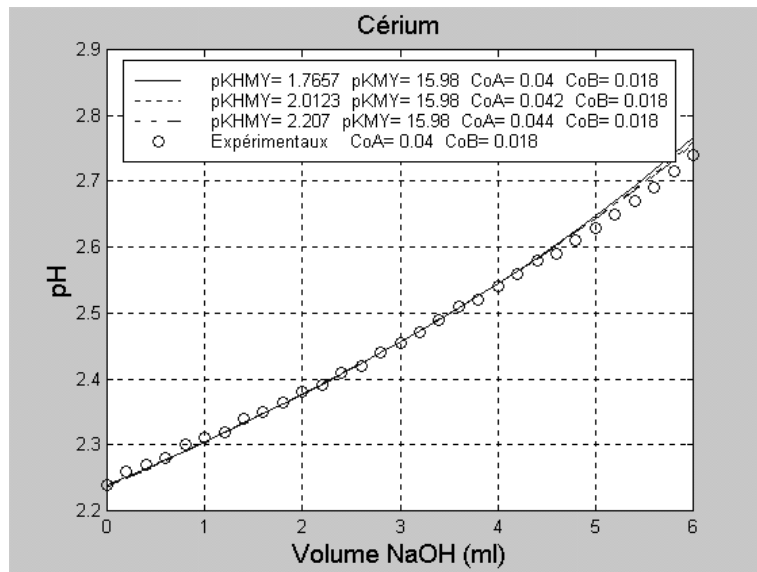
**Figure VI-7** Influence de la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le titrage,  $CoB$ , sur la valeur optimale de  $pK_{HMY}$  relative au cérium. Les valeurs de  $pK_{HMY}$  données proviennent de l'optimisation des résultats expérimentaux.

La variation du pH en fonction du volume de la solution alcaline devient sensible pour un volume supérieur ou égal à 4 ml, correspondant à un pH supérieur à 2,5. L'augmentation de la concentration  $CoB$  de 5,6% entraîne une diminution appréciable sur la valeur optimisée de  $pK_{HMY}$ : 6% pour le lanthane et 12,2% pour le cérium. De plus, on remarque que l'ajustement est moins bon pour des concentrations supposées plus élevées en hydroxyde de sodium (0,020 M au lieu de 0,018 M). Cette simulation montre l'impact important de la concentration en soude qui doit être connue avec précision.

Une démarche similaire a été adoptée pour la concentration en acide chlorhydrique qui a été variée de 2,5 et de 5% par rapport à sa valeur nominale. La variation du pH des courbes théoriques établies avec la valeur optimale de la constante de protonation, est sensiblement plus faible qu'en faisant varier la concentration de soude. En revanche, les valeurs des constantes sont modifiées de manière significative, comme le montrent les Figures VI-8 et VI-9: l'augmentation de 5% de  $CoA$  se traduit par une augmentation de  $pK_{HMY}$  de 7% dans le cas du lanthane et de 14% pour le cérium.



**Figure VI-8** Influence de la concentration de la solution d'acide chlorhydrique utilisée,  $CoA$ , sur la valeur optimale de  $pK_{HMY}$  relative au lanthane. Les valeurs de  $pK_{HMY}$  données proviennent de l'optimisation des résultats expérimentaux.



**Figure VI-9** Influence de la concentration de la solution d'acide chlorhydrique utilisée,  $CoA$ , sur la valeur optimale de  $pK_{HMY}$  relative au cérium. Les valeurs de  $pK_{HMY}$  données proviennent de l'optimisation des résultats expérimentaux.

#### VI-4. Mobilité Effective

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, la mobilité électrophorétique peut être définie comme la distance que parcourt, par unité de temps, la particule chargée placée dans un champ électrique unitaire. En fait, cette notion de mobilité électrophorétique n'est utilisable que pour des particules de taille relativement petite. Par

conséquent, la mobilité électrophorétique que l'on observe pour un certain constituant A à un pH considéré pour lequel A est en équilibre avec ses j sous espèces ionisées, sera différente de celle de chacune des ses sous espèces ionisées que l'on pourrait observer à d'autres pH. Il est donc nécessaire de connaître la *mobilité effective* du constituant A,  $U_{ef(A)}$ , qui représente, au pH considéré, la moyenne des mobilité ioniques de chacune de ses sous espèces;

$$U_{ef(A)} = \sum_j U_j \frac{[A_j]}{[A]_T} \quad (VI. 23)$$

où,  $U_j$  est la mobilité ionique de l'espèce j,  $[A_j]$  est la concentration de l'espèce j du constituant A et  $[A]_T$  est la concentration totale de A.

#### VI-4.1. Mobilité Effective de Terres Rares Complexées avec l'EDTA

Dans notre cas on considère  $M^{+3}$ ,  $MY^-$  et  $HMY$  comme les espèces d'un certain métal de terre rare complexé avec l'EDTA, existant sous forme libre, complexé et protoné, Y étant le ligand de l'EDTA. La mobilité effective s'écrit ainsi :

$$U_{ef} = \frac{U_M[M^{+3}] + U_{MY}[MY^-] + U_{HMY}[HMY]}{[M^{+3}] + [MY^-] + [HMY]} \quad (VI. 24)$$

où  $[M^{+3}]$  est la concentration molaire du métal libre de terre rare,  $[MY^-]$  est la concentration molaire de l'ion complexé et  $[HMY]$  la concentration du complexe protoné;  $U_M$ ,  $U_{MY}$  et  $U_{HMY}$  sont les mobilités de chacune des espèces  $M^{+3}$ ,  $MY^-$  et  $HMY$  respectivement.

$U_{HMY}$  étant nulle, l'expression (VI.24) peut être simplifiée:

$$U_{ef} = \frac{U_M[M^{+3}] + U_{MY}[MY^-]}{[M^{+3}] + [MY^-] + [HMY]} \quad (VI. 25)$$

L'équation (VI.25) permet de calculer la mobilité effective d'un certain élément de terre rare connaissant les différentes constantes de complexation et d'équilibre acide - basique mises en jeu avec le métal et l'agent complexant. Par conséquent, la mobilité effective dépend du pH dans la mesure où la dissociation de l'EDTA et les concentrations en espèces complexées et libres dépendent du pH.

Ainsi, la relation entre les mobilités effectives et absolues pour le métal de terre rare est la suivante:

$$\frac{U_{ef}}{U_M} = \frac{[M^{+3}] + \frac{U_{MY}}{U_M}[MY^-]}{[M^{+3}] + [MY^-] + [HMY]} \quad (VI. 26)$$

avec,

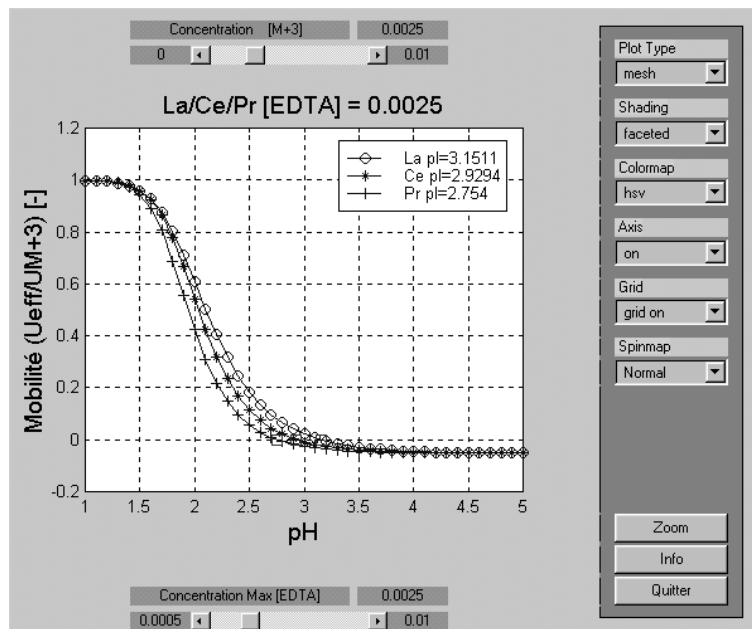
$$\frac{U_{MY}}{U_M} = \frac{r_M}{r_{MY}} \frac{Q_{MY}}{Q_M} \quad (\text{VI. 27})$$

d'après l'équations (VI.4).

Pour calculer le rapport entre la mobilité du complexe  $MY^-$  et  $M^{+3}$ , il faut bien connaître aussi le rapport entre les rayons de chaque espèce. Le rayon des ions de terres rares est connu pour être petit en raison de l'important nuage électronique. Le rayon de l'ion  $La^{3+}$ , supposé nu, est de 0,77 Angströms [LIND et al. (1965)]. Le rayon de l'entité complexée peut être estimé être de l'ordre de 4,90 Angströms, ainsi que l'explique l'Annexe B. Ainsi, le rapport des deux rayons  $r_M/r_{MY}$  est voisin de 0,157, valeur que nous supposerons applicable aux autres sels de terre rare utilisés dans cette étude.

Nous avons résolu ces dernières équations associées aux expressions de constantes d'équilibres et des bilans de matière, dont nous parlons plus loin, par le programme de simulation de complexation "Complion.m" (Annexe C). Ce programme, écrit dans l'environnement *Matlab*® 5.0 permet d'obtenir les résultats sous forme graphique en faisant varier certains paramètres tels que les concentrations totales du métal de terre rare et d'EDTA.

Comme le montre la Figure VI-10, remarquons la gamme de pH de 2,50 à 3,50 dans laquelle nous avons les point isoélectriques pI des trois éléments de terres rares, c'est à dire, lanthane, cérium et praséodyme.



**Figure VI-10** Résultats de la simulation : Détermination du point isoélectrique du lanthane, cérium et praséodyme à partir de la mobilité en fonction du pH à 0,0025 M.

## VI-5. Evaluation du Modèle de Complexation de Terres Rares avec l'EDTA sur le Programme "Complion"

Afin de valider certains paramètres déterminés précédemment et aussi pour étudier d'autres paramètres qui nous seront utiles au niveau expérimental et qui seront décrits dans les chapitres suivants, nous avons fait un programme "Complion.m" (Annexe C), écrit en langage *Matlab*® 5.0 de façon à obtenir les résultats numériques et graphiques de manière itérative. L'utilisation du programme est simple et permet de visualiser les résultats de la variation de la fraction d'EDTA en 2D et 3D pour chaque ion dissocié. Il est également possible de visualiser les résultats de concentration et de mobilité effective en fonction du pH et de la concentration totale d'EDTA pour le métal de terre rare libre  $M^{+3}$ , pour le complexe  $MY^-$  et pour la forme du complexe protoné  $HMY$ . La barre d'outil qui se trouve à droite de la fenêtre (Figure VI-11) donne les commandes de visualisation des résultats de différents formes de tracé et de couleurs.

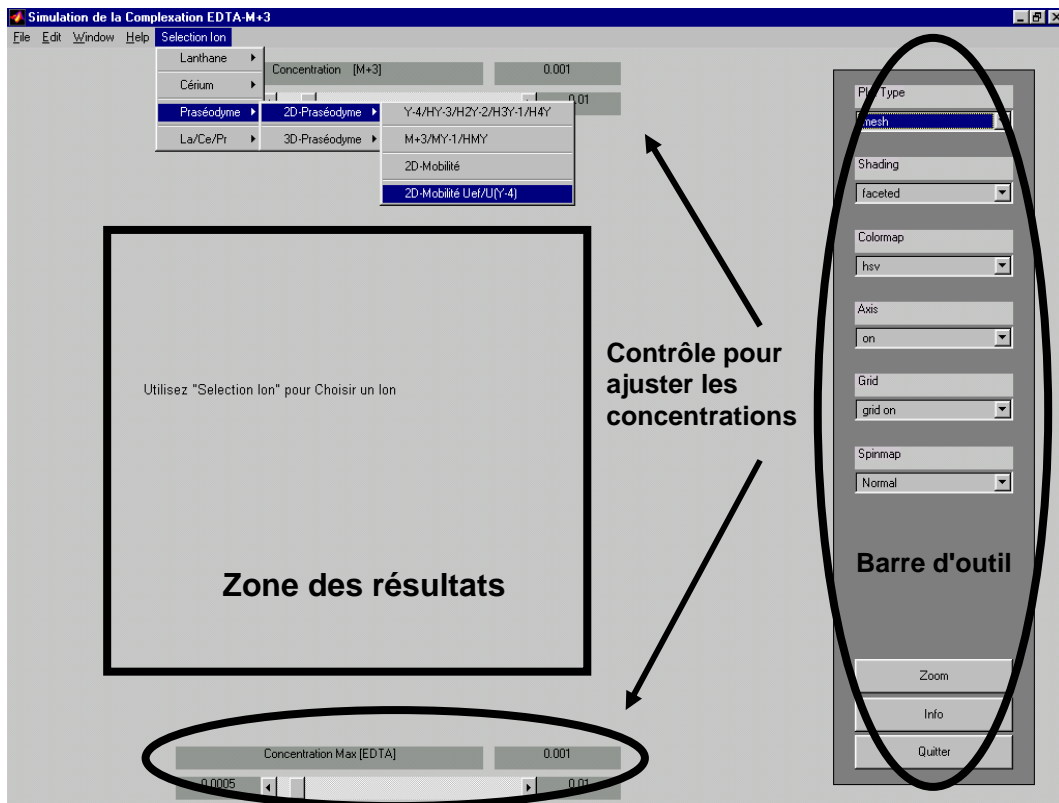


Figure VI-11 Fenêtre initiale du programme "complion"

Les résultats que nous allons montrer ici proviennent de la simulation effectuée à partir du logiciel "complion" selon le modèle de complexation décrit précédemment. Tout d'abord, et à titre d'exemples, nous présentons en Figure VI-12 les profils de concentration de chacune des espèces d'EDTA dissocié en fonction du pH.



Afin de vérifier le comportement de l'espèce HMY qui a une mobilité nulle dans le système électrophorétique, nous avons simulé les profils de concentration de chacun des ions, soit sous la forme libre  $M^{+3}$ , complexé  $MY^-$  ou protoné HMY en fonctions du pH. On constate, tout d'abord, en Figure VI-13, que pour des concentrations de  $La^{+3}$  et d'EDTA égales à 0,001 M, la concentration maximale de HLaY est de 30 % dans une gamme de pH de 2 à 3. Ainsi, pour la même gamme de pH, on peut vérifier dans les Figures VI-15 et VI-16 pour le cérium et le praséodyme que la concentration maximale de HCeY et HPrY diminue de 14 à 6%, respectivement. Ces mêmes résultats sont, bien évidemment, montrés dans les Figures VI-17, VI-18 et VI-19 d'une manière plus détaillée en observant les profils en 2D de concentrations du HLaY, HCeY et HPrY, respectivement en fonction du pH et de la concentration totale de l'EDTA.

Par conséquent, ces résultats nous amènent à conclure que, pour ne pas avoir des concentrations très élevées en HMY dans la gamme de pH où on trouve le point isoélectrique (Figure VI-10), nous devons travailler à basse concentration de l'agent complexant (EDTA). Par ailleurs, la concentration du métal libre peut varier entre 35 et 3 % (Figure VI-19) contrairement au complexe  $MY^-$  qui peut varier entre 35 et 90 % (Figure VI-20) pour la même gamme de pH de 2,50 à 3,50.

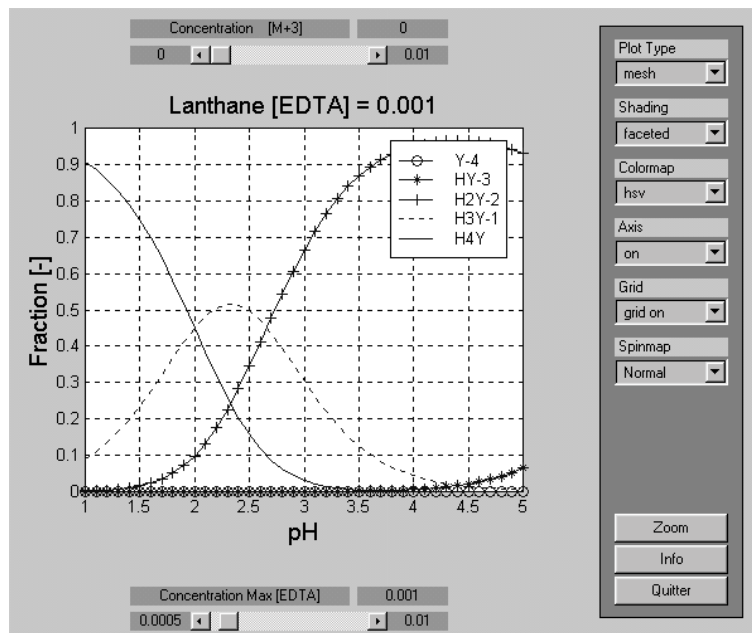


Figure VI-12 Les fractions de l'EDTA dissocié en fonction du pH.

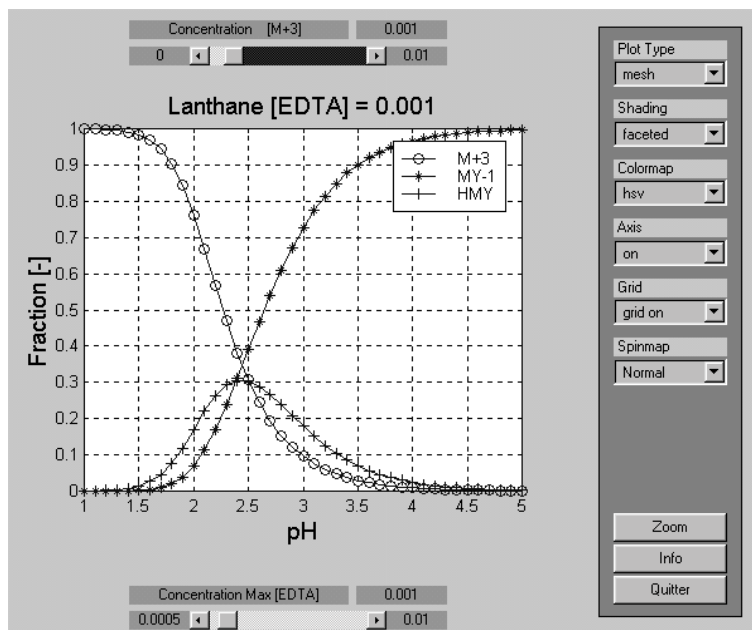


Figure VI-13 Fractions du lanthane sous la forme libre et complexé en fonction du pH.

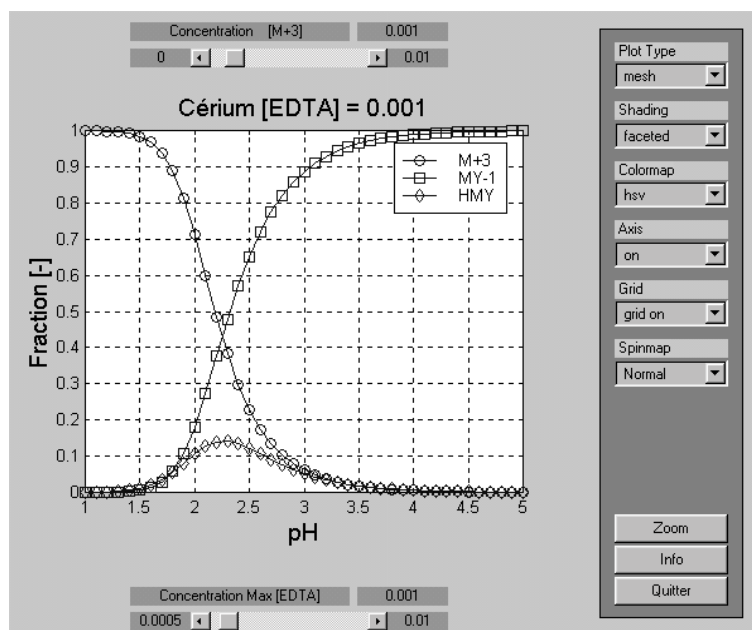


Figure VI-14 Fractions du cérium sous forme libre et complexé en fonction du pH.

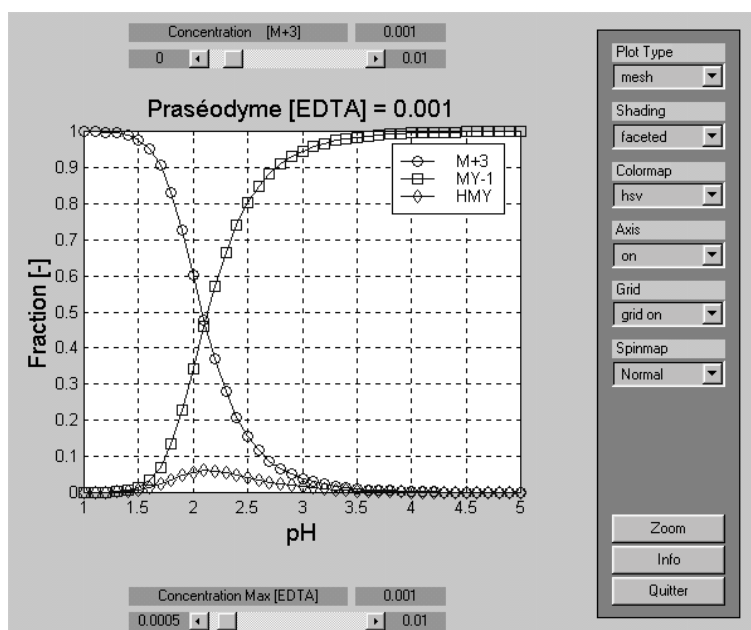


Figure VI-15 Fractions du praséodyme sous forme libre et complexé en fonction du pH.

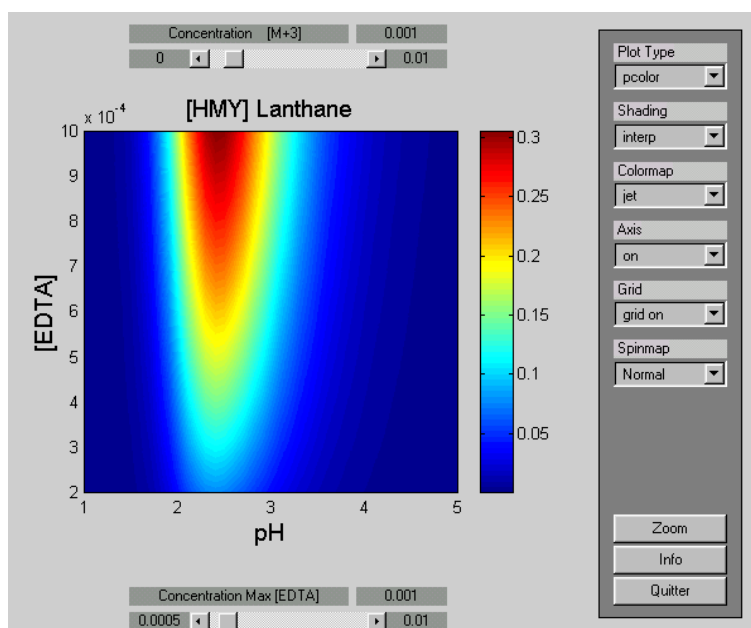


Figure VI-16 Fraction du lanthane sous forme du complexe protoné en fonction du pH et de la concentration totale d'EDTA.

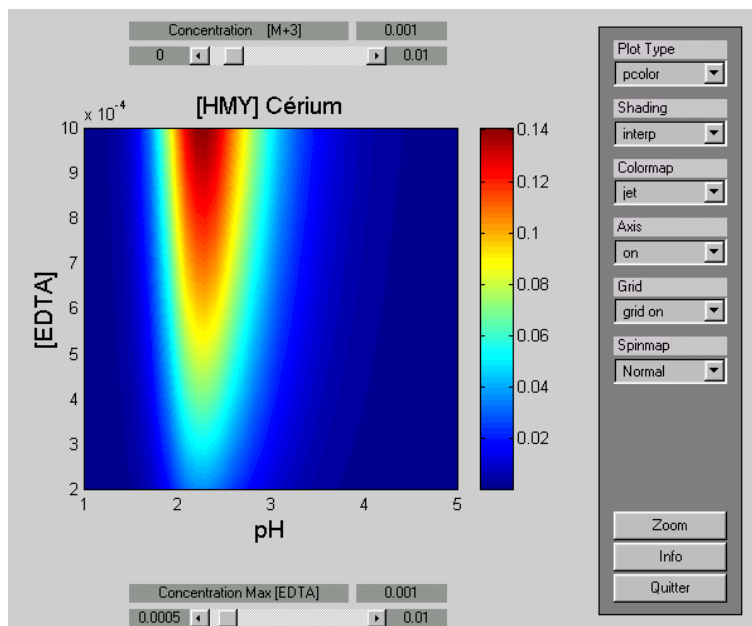


Figure VI-17 Fraction du cérium sous forme du complexe protoné en fonction du pH et de la concentration totale d'EDTA.

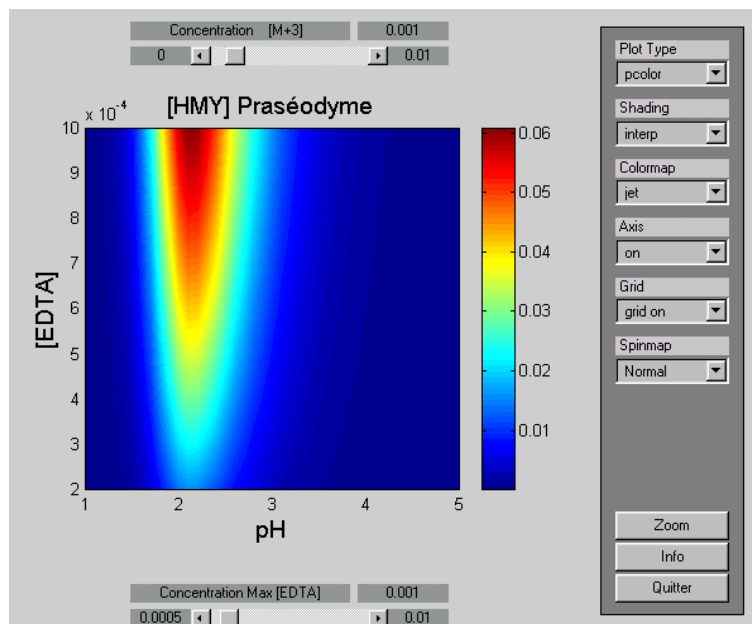
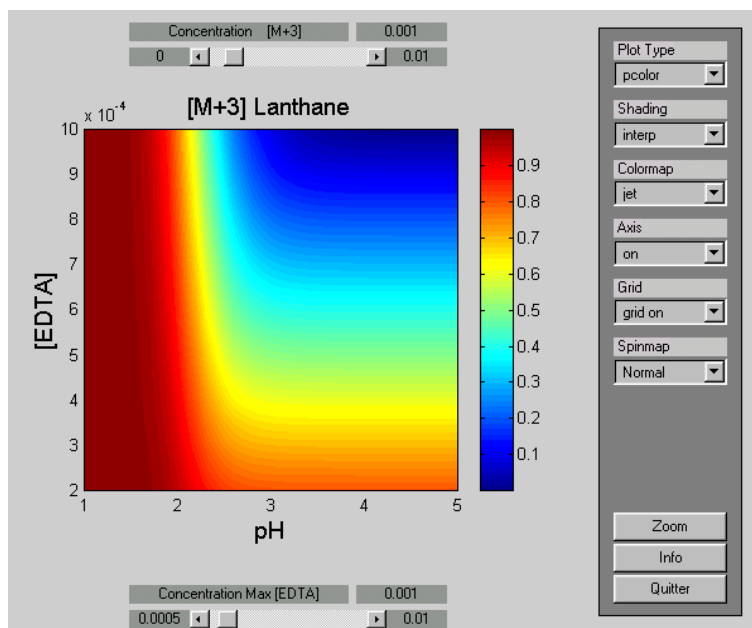
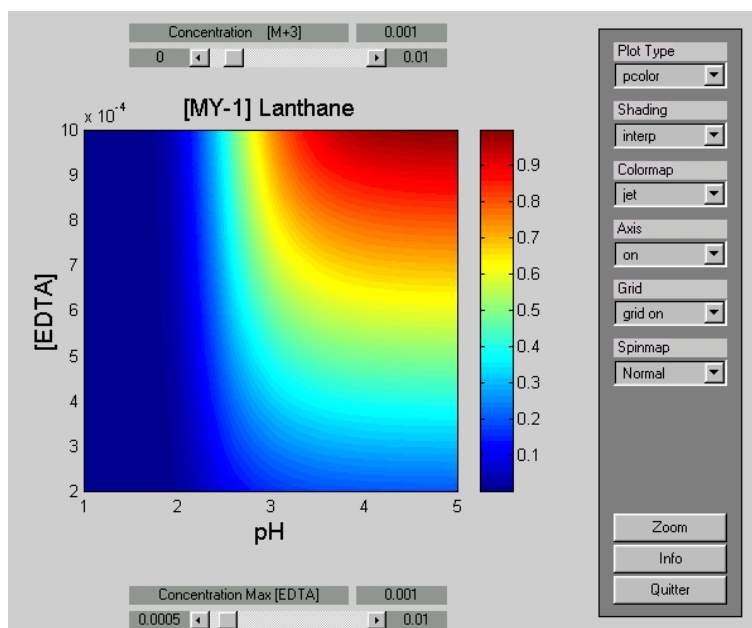


Figure VI-18 Fraction du praséodyme sous forme du complexe protoné en fonction du pH et de la concentration totale d'EDTA.



**Figure VI-19** Fraction du lanthane sous la forme du métal libre en fonction du pH et de la concentration totale d'EDTA.



**Figure VI-20** Fraction du lanthane sous la forme complexé en fonction du pH et de la concentration totale d'EDTA.

## NOMENCLATURE

A	constituant de plusieurs espèces ioniques j	
a,b,c	paramètre défini pour l'équation (VI.20)	
$C_{O_A}=C_A$	concentration initiale de l'acide (HCl)	[mole L <sup>-1</sup> ]
$C_{O_B}=C_B$	concentration initiale de la base (NaOH)	[mole L <sup>-1</sup> ]
$C_{O_E}$	concentration initiale d'EDTA	[mole L <sup>-1</sup> ]
$C_{O_M}C_M$	concentration initiale du sel métallique	[mole L <sup>-1</sup> ]
CE	concentration totale d'EDTA complexé	[mole L <sup>-1</sup> ]
E	champ électrique	[V m <sup>-1</sup> ]
$f_R$	force de résistance	[N]
F	force électrique	[N]
HMY	complexe protoné de terre rare avec l'EDTA	
$K_{34M}$	paramètre défini pour l'équation (VI.15)	
$K_j(j=1,\dots,4)$	constantes d'équilibre de l'EDTA	[L mole <sup>-1</sup> ]
M	élément de terre rare libre	
MY	complexe de terre rare avec l'EDTA	
Q	charge électrique effective	[C]
r	rayon	[m]
U	mobilité électrophorétique	[m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$U_{ef}$	mobilité effective	[m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
v	vitesse	[m s <sup>-1</sup> ]
V	volume	[cm <sup>3</sup> ]
Y	paramètre défini pour l'équation (VI.18)	
Z	paramètre défini pour l'équation (VI.14)	

[ ] concentration [Mole L<sup>-1</sup>]

*Indices :*

ef effective

i points expérimentaux pour l'équation (VI.22)

j espèce ionique

*Symbole grecs :*

η viscosité dynamique [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BRUNISHOLZ, G. (1955). "Sur la Séparation des Terres Rares à L'aide de L'acide Ethylènediamine-Tétraacétique.", *Helv. Chim. Acta.*, **38**, 455-459.

BRUNISHOLZ, G. (1955). "Sur la Séparation des Terres Rares à l'Aide de l'Acide Ethylènediamine-Tétraacétique - III Séparation par Cristallisation des sels complexes Na[RY].", *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1654-1657.

BRUNISHOLZ, G. (1957). "Sur la Séparation des Terres Rares à l'Aide de l'Acide Ethylènediamine-Tétraacétique - IV Séparation sur Echangeurs d'Ions.", *Helv. Chim. Acta*, **40**, 2004-2007.

BRUNISHOLZ, G., E. VESCOVI et M. LORETAN (1955). "Sur la Séparation des Terres Rares à L'aide de L'acide Ethylènediamine-Tétraacétique - II Quelques Propriétés des Sels Complexes Na[RY].", *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1186-1190.

DENNIS, J. J. E. et R. B. SCHNABEL. "Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations." , Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 1996.

GEIER, G. et U. KARLEN (1971). "Die Koordinationszahl von Lanthaniden : Thermodynamik der (LnIII)EDTA - Mischkomplexe mit den Anionen der 8-Hydroxychinolin 5-Sulfonsäure, Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure.", *Helv. Chim. Acta*, **54**, 135-153.

HIRATA, Y. et R. ITO (1990). "Continuous Separation of Rare-Earth Elements by Electrophoresis.", *Proceeding of the international symposium on processing of metal, rare-metals 90*, 61-64.

KELLEY, C. T. "Iterative Methods for Linear and Nonlinear Equations, Frontiers in Applied Mathematics." , Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 1995.

KISO, Y., I. YAMADA et Y. YAMAMOTO (1965). "The Separation of Rare Earths by Paper Electromigration and Focusing Chromatography.", *Bul. Chem. Soc.*, **38**, 695-698.

LIND, M. D., B. LEE et J. L. HOARD (1965). "Structure and Bonding in a Ten-Coordinate Lanthanum(III) Chelate of Ethylenediaminetetraacetic Acid.", *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1611-1612.

SCHWARZENBACH, G. (1949). "Komplexe XIII. Chelatkomplexe des Kobalts mit und ohne Fremdliganden.", *Helv. Chim. Acta.*, **32**, 839-853.

SCHWARZENBACH, G., G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER et H. SENN (1955). "Komplexe XXVI. Über die Koodinationstendenz von N-substituierten iminodiessigsäuren.", *Helv. Chim. Acta.*, **38**, 1147-1170.



SCHWARZENBACH, G. et W. BIEDERMANN (1948). "Komplexone IX. Titration von Metallen mit Äthylendiamintetraessigsäure H<sub>4</sub>Y. Endpunktsindikation durch pH-Effekte.", *Helv. Chim. Acta.*, **31**, 459-465.

SCHWARZENBACH, G., R. GUT et G. ANDEREGG (1954). "Komplexone XXV. Die Polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Neue Daten der Bildungskonstanten von Metallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure.", *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937-957.

SCHWARZENBACH, G. et J. HELLER (1951). "Komplexone XVIII. Die Eisen(II) - und Eisen(III) - Komplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure und ihr Redoxgleichgewicht.", *Helv. Chim. Acta.*, **34**, 576-591.



<b>VI - COMPLEXATION DE TERRES RARES AVEC L'EDTA.....</b>	<b>72</b>
<b>VI-1. Introduction .....</b>	<b>72</b>
<b>VI-2. L'acide Ethylenediamine-tétraacétique (EDTA) comme Agent Complexant.....</b>	<b>72</b>
<b>VI-3. Détermination de la Constante <math>K_{HMY}</math>.....</b>	<b>73</b>
VI-3.1. Méthode Expérimentale .....	74
VI-3.2. Modèle Théorique .....	75
VI-3.3. Complexation du Métal de Terre Rare avec l'EDTA .....	76
VI-3.4. Formulation du Modèle Mathématique .....	76
VI-3.5. Résultats .....	79
VI-3.5.1. Influence des Constantes de Complexation.....	80
VI-3.5.2. Influence des Concentrations des Solutions Alcaline et Acide.....	83
<b>VI-4. Mobilité Effective.....</b>	<b>85</b>
VI-4.1. Mobilité Effective de Terres Rares Complexées avec l'EDTA .....	86
<b>VI-5. Evaluation du Modèle de Complexation de Terres Rares avec l'EDTA sur le Programme</b> <b>"Complion" .....</b>	<b>88</b>
<b>NOMENCLATURE .....</b>	<b>94</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>96</b>

# **CHAPITRE VII**

## VII - ETUDE DE LA SEPARATION DE TERRES RARES PAR ISOELECTROFOCALISATION DANS UN MILIEU POREUX

### VII-1. Mise au Point des Paramètres Opératoires dans une Cellule Horizontale sans Ecoulement

#### VII-1.1. Introduction

Les procédés électrophorétiques se déroulent toujours en phase liquide et plutôt en phase aqueuse. On constate que le courant électrique modifie considérablement la distribution des divers constituants de la phase liquide. Alors, apparaît une véritable évolution des comportements et de la répartition de certains composés. Donc, lorsqu'une solution homogène de différents électrolytes est soumise à l'action d'un champ électrique, on assiste dans un premier temps à un phénomène de déplacement des molécules ionisées vers leurs électrodes correspondantes. La force électrique exercée sur chaque espèce dépend de la valeur de sa charge effective qui, pour un électrolyte amphotère, est fonction du pH et de la force ionique du milieu. Le mouvement des espèces chargées, sous l'action du champ électrique et des processus faradiques aux électrodes, modifient le milieu et, ce qui est remarquable, c'est que les cations s'accumulent vers la cathode, élevant ainsi le pH, et que les anions se concentrent vers l'anode, ce qui fait baisser le pH. Par conséquent, le mouvement des électrolytes et les réactions aux électrodes génèrent un gradient de pH de plus en plus marqué de l'anode vers la cathode. Cette modification de pH provoque une modification de la charge des substances amphotères et par conséquent altère le sens de leur mouvement : lorsque la charge s'annule, la particule n'est plus soumise au champ électrique et elle s'immobilise, et lorsque la charge change de signe, la substance amphotère migre dans l'autre sens. Nous avons ainsi caractérisé une des deux étapes essentielles de l'évolution des processus électrophorétiques qu'on peut appeler : *étape de déplacement*. La deuxième étape est caractérisée par une stabilisation de la position qu'occupent les différents composés entre l'anode et la cathode, selon leur pK et leur point isoélectrique pI. Cette répartition stable des différents composés pendant la deuxième étape est due à l'équilibre en chaque point des forces électriques et de la diffusion, [BIER (1959)].

La dynamique de l'évolution des processus lors d'une séparation par électrophorèse à isoélectrofocalisation a été étudiée expérimentalement par SVENSSON (1961) ; VESTERBERG et SVENSSON (1966) et plus récemment par THORMANN et al. (1986), au moyen d'une approche théorique venant compléter une étude expérimentale.

## VII-1.2. Description de la Cellule

Dans un premier temps, nous avons cherché à comprendre le principe de fonctionnement d'un procédé d'électrophorèse par isoélectrofocalisation et à déterminer les principaux paramètres gouvernant le fonctionnement de ce procédé. Nous avons ainsi réalisé et installé une cellule horizontale sans écoulement forcé de la solution, dans le but de mieux comprendre l'influence de ces paramètres sur les phénomènes physico-chimiques se produisant dans la cellule.

La cellule (Figure VII-1) a été usinée en polyméthacrylate de méthyle (Altuglass™) dans l'atelier du laboratoire LSGC par M. Pascal BEAURAIN, sous la direction du chef d'atelier M. René LORRAIN et consiste en une plaque carrée de 110 mm de côté et 10 millimètres de hauteur. Cette plaque est soutenue par deux supports latéraux hauts de 50 mm. Au milieu de cette plaque est creusée une chambre parallélépipédique de dimensions 100 mm x 100 mm x 1 mm où sera placé le milieu de séparation (Figure VII-2) ; de chaque côté de cette cuvette peu profonde se trouvent les deux électrodes connectées à un générateur de tension programmable et adapté à l'électrophorèse (Consort E432, Bioblock). Chaque électrode est une tige de titane platiné (OMI) de 150 mm de long et de 2 mm de diamètre. Il a été vérifié expérimentalement que le dispositif correspond à un système mono dimensionnel, selon la direction x, perpendiculaire aux électrodes.

Comme le montre la Figure VII-1, le fond de la cuvette est creusé de fins sillons perpendiculaires formant un maillage carré de 10 mm d'arête. La mesure du potentiel en différents points selon une ligne perpendiculaire aux deux électrodes est réalisée à l'aide d'un *peigne*, support en matière plastique et muni de dix sondes: chacune de ces sondes est un fil de platine de 0,5 mm de diamètre dépassant de 5 mm environ du support (Annexe E-1). Les connections électriques sont réalisées à l'intérieur de ce peigne qui, posé sur le fond de la chambre remplie du milieu de séparation en dix nœuds alignés du maillage carré, rend possible la mesure simultanée du potentiel. Comme nous l'avons énoncé plus haut, le profil de potentiel ne varie pratiquement pas selon la cote y le long des deux électrodes et les effets de bord ont pu être négligés dans une large partie de la cellule.

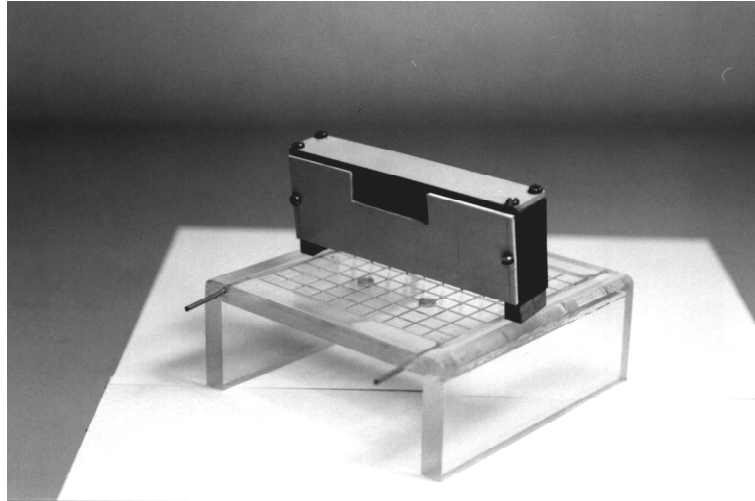


Figure VII-1 Photo de la cellule horizontale avec le peigne d'acquisition de données.

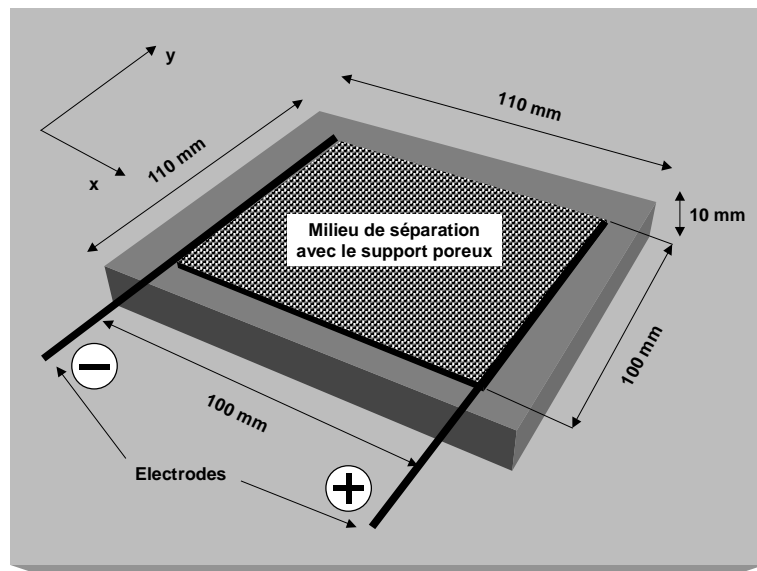


Figure VII-2 Schéma de la cellule horizontale avec les dimensions.

### VII-1.3. Méthodes Expérimentales et Analytiques

Dans le but de déterminer les profils de concentration, de pH et de conductivité et de mieux comprendre le phénomène d'isofocalisation, nous avons mis au point une démarche expérimentale et des méthodes d'analyses dont la description fait l'objet de ce paragraphe.

La démarche expérimentale était la suivante:

La cellule est pesée avant et après remplissage avec le support poreux de billes de verre de 160  $\mu\text{m}$  de diamètre, ce qui donne accès à la masse de billes de verre introduites à chaque expérience. Le support est réparti uniformément dans la chambre de séparation de manière à obtenir une couche aussi uniforme que possible. Puis, on introduit un volume connu (de l'ordre de 6  $\text{cm}^3$ ) d'une solution à étudier en veillant à ce que le liquide soit bien distribué au sein du support de billes de verre. Après, on applique une différence de potentiel à l'extrémité de chaque électrode pendant le temps d'expérience souhaité et on procède à l'acquisition des données avec le peigne de dix sondes de platine qui est relié à la carte d'acquisition de l'ordinateur (Annexe E-1).

Après que le temps d'expérience soit écoulé, on procède à la collecte des échantillons de billes de verre et évidemment de la solution, en divisant la couche du support en dix parties égales le long de l'axe des y: chacune des parties recueillies se rapporte à la cote moyenne :  $x=0,5$  cm,  $x= 1,5$  cm etc. Une série de pesées permet de connaître la masse de solution qui est restée dans la cellule avec les billes de verre et elle sera déduite des masses introduites avant expérience. On prépare alors les échantillons pour les analyses par dilution avec des volumes connus d'eau ultrapure (résistivité supérieure à 18  $\text{M}\Omega$ ).

Les mesures de pH des solutions diluées ont été faites à l'aide d'un pH-mètre de type PHN 81 (Tacussel) avec une précision de  $\pm 0,01$ . Puisque le milieu électrolytique a été dilué fortement pour la mesure du pH, les profils de pH obtenus ne sont donnés qu'à titre indicatif pour mettre en évidence les zones acide et basique ainsi que leur limite. Pour les mesures de conductivité, nous avons utilisé un conductimètre de type DRN 62 (Tacussel). L'analyse des éléments de terres rares a été effectuée par spectroscopie d'émission à plasma d'argon DCP (Plasma à Courant Continu) à l'aide de l'appareil de type SpectraSpan 7 DCP de l'ENSIC, l'appareil permettant le dosage des éléments de terres rares avec une limite de détection de :

Cérium	0,03 mg/L
Praséodyme	0,006 mg/L
Néodyme	0,005 mg/L



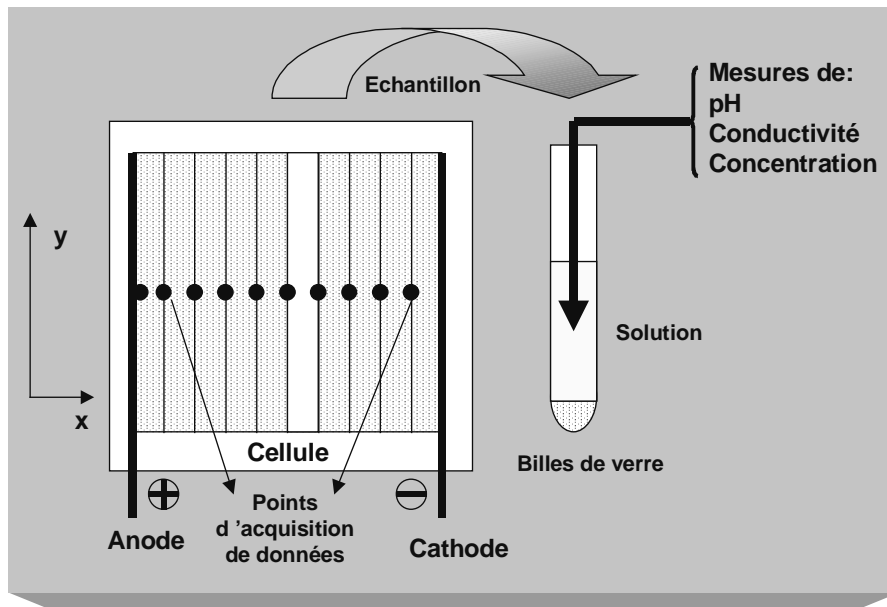


Figure VII-3 Schéma de la démarche expérimentale avec la cellule horizontale

#### VII-1.4. .Acquisition de Données

L'acquisition de données a été faite à partir des matériels informatiques suivants :

- Un ordinateur de type PC équipé d'un processeur Pentium de 120 MHz et 32 de mémoire RAM ;
- Une carte d'acquisition de type CIO-DAS 08-AO de 8 voies ;
- Trois cartes d'extensions CIO-EXP 32/16 entrées analogiques ;

La carte d'acquisition dispose de huit voies, mais on en a utilisé une seule liée en série avec les trois extensions de 32 entrées analogiques, ce qui fait un total de 96 sorties analogiques disponibles pour l'acquisition. La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est comprise entre 100 et 300 volts, et bien évidemment ces ordres de grandeurs de potentiels ne sont pas acceptables pour les cartes d'acquisitions. Ainsi, nous avons développé avec l'aide de l'électrotechnicien, l'ingénieur M. C. GRANDJEAN, un petit circuit imprimé appelé : *Peigne d'acquisition* pour transformer les signaux de l'ordre de 300 à 10 volts maximum (Annexe E-1). Le peigne d'acquisition n'utilise que dix adresses des 96 disponibles sur les extensions et le reste a été utilisé pour l'acquisition avec la cellule verticale dont nous parlerons plus loin. En ce qui concerne les logiciels, nous avons utilisé *TestPoint*<sup>®</sup> avec la collaboration de l'ingénieur informaticien M. L. M. VINCENT, pour l'acquisition de données et un programme développé avec le langage de programmation *Matlab*<sup>®</sup> 5.0, nous a permis traiter les résultats obtenus.

## VII-1.5. Approche théorique de la Focalisation dans une Cellule Discontinue

### VII-1.5.1. Gradient de pH et Processus à l'Electrode

On peut tenter d'imaginer comment se produit le phénomène de focalisation sans convection forcée de la solution. Initialement, le métal sous forme complexée, est reparti uniformément dans la cellule. Puis, l'application d'une différence de potentiel entre l'anode et la cathode engendre la formation quasi-immédiate d'un gradient de potentiel uniforme dans la cellule. Un courant, égal initialement au rapport de la tension appliquée sur la résistance de cellule, circule entre les deux électrodes et l'échange de charges aux interfaces métal-solution se traduit par l'existence de processus faradiques. La cathode est le siège de la formation d'ions  $\text{OH}^-$  selon la réaction:



ce qui a pour conséquence un pH plus alcalin au voisinage de la cathode. Par ailleurs, le flux d'ions  $\text{H}^+$  générés à l'anode



va acidifier le voisinage de cette électrode et neutraliser les ions  $\text{OH}^-$  produits de l'autre côté: selon la distance de l'anode à la cathode, la neutralisation des ions  $\text{OH}^-$  sera plus ou moins importante, d'où l'existence de ce profil. Par ailleurs, les ions chlorure peuvent s'oxyder en chlore selon la réaction anodique secondaire suivante:



et le chlore moléculaire se dismute en ions chlorure et hypochloreux. Les potentiels standards des deux réactions anodiques sont très voisins (1,229 V et 1,358 volts par rapport à l'électrode à l'hydrogène, respectivement) et l'importance relative des deux réactions dépend des cinétiques de transfert à la surface anodique, et donc de la nature du métal (platine dans le cas présent) et de la tension de cellule. Bien que le platine ne soit pas le matériau d'électrode le plus adapté à la production de chlore [PLETCHER (1982)], on ne peut exclure a priori l'existence de cette réaction.

### VII-1.5.2. Focalisation et répartition des charges dans la cellule

L'établissement du gradient de pH a pour conséquence les existences prédominantes de la forme cationique,  $\text{M}^{3+}$ , au voisinage de l'anode, et de la forme complexée près de la cathode. La forme  $\text{MY}^-$  sera transportée vers l'anode, donc vers une zone de pH plus faible et moins propice à la complexation. De chaque côté de la cellule existe ce principe d'"action", constituée par l'existence d'une forme ionique majoritaire, et de "réaction", par le mouvement de cette espèce ionique vers des zones où elle aura tendance à disparaître au profit

de l'espèce de charge opposée. On peut donc imaginer que la focalisation, résultant de deux mouvements antagonistes, se produira au voisinage du point isoélectrique, et donc à des pH voisins de 3 pour les sels de terre rare considérés.

Qualitativement, les ions  $H^+$  formés à l'anode migrent vers la cathode, les ions hydroxyle se déplacent vers l'anode. Les ions potassium seront davantage présents au voisinage de la cathode et, si on fait abstraction de la possible production de chlore, les ions chlorure seront concentrés à l'anode. De plus, les différentes formes ioniques de l'EDTA non complexées, de charge négative, seront davantage présentes dans la zone anodique. Il semble difficile de pouvoir prédire facilement, même qualitativement, l'évolution du système et notamment l'état final, c'est à dire en régime permanent, du milieu électrolytique, sans la modélisation rigoureuse du système.

### VII-1.5.3. Tentative de Modélisation du Fonctionnement de la Cellule

Bien que la modélisation du système ne constitue pas l'objectif de notre travail, faute de temps, nous avons tenté de poser les principales équations et de les résoudre. Nous ne décrivons ici qu'une ébauche de travail théorique qui devrait être poursuivie de manière plus fine et plus rigoureuse, certes, mais dont les premiers résultats obtenus donnent quelques indications sur les évolutions possibles de quelques grandeurs comme le pH.

Dans le cas de la présence d'un seul ion de terre rare avec le sel d'EDTA, la modélisation rigoureuse du problème posé doit permettre de prédire les variations au cours du temps des espèces présentes:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $M^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $MY^-$ ,  $HMY$ ,  $Y^{4-}$ ,  $HY^{3-}$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $H_3Y^-$  et  $H_4Y$ , ainsi que les variations du potentiel de solution,  $\Phi$ , et de la densité de courant  $i$ . Le déplacement des différentes espèces se produit avec deux contraintes :

(i) l'électroneutralité est respectée en tout point du milieu poreux :

$$\sum_i z_i \cdot C_i = 0 \quad (VII.4)$$

(ii) l'équation de continuité du champ électrique impose une valeur nulle de la divergence de la densité de courant :

$$\text{div}(\vec{i}) = 0 \quad (VII.5)$$

Il en résulte une valeur uniforme de la densité de courant dans la cellule. Ainsi, en tenant compte des contributions de diffusion et de migration, on obtient l'équation suivante :

$$-\sum z_i F \cdot D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \sum z_i^2 F^2 \frac{D_i}{RT} \left[ \frac{\partial C_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} + C_i \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right] = 0 \quad (VII.6)$$

Le bilan de matière sur l'espèce  $i$  dans un élément  $dx$  du milieu poreux fait intervenir les dérivées des flux de transport et le terme d'accumulation, ce qui conduit à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{D_i}{RT} z_i F \left[ \frac{\partial C_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} + C_i \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right] \quad (\text{VII.7})$$

Par ailleurs, ce système est complété par les expressions des constantes d'équilibre:

$$[H^+].[OH^-] = K_w = 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{VII.8})$$

$$K_j = \frac{[H_{4-j}Y^{-j}].[H^+]}{[H_{5-j}Y^{-j+1}]} \quad (\text{VII.9})$$

avec  $j=1,4$ , dont les valeurs sont données dans le Chapitre VI, et des bilans de conservation en espèce métallique

$$\int_0^1 [MY^-].dx + \int_0^1 [HMY].dx + \int_0^1 [M^{3+}].dx = 1.C_M \quad (\text{VII.10})$$

et en EDTA:

$$\sum_{j=1}^5 \int_0^1 [H_{5-j}Y^{-j+1}].dx + \int_0^1 [MY^-].dx + \int_0^1 [HMY].dx = 1.C_{\text{EDTA,t}} \quad (\text{VII.11})$$

si  $C_M$  et  $C_{\text{EDTA}}$  désignent les concentrations totales en espèce métallique et en complexant introduits dans le milieu. Le système est assujéti aux conditions limites suivantes:

$$x=0, \text{ anode, } \Phi = U_c$$

$$x=1, \text{ cathode, } \Phi = 0 \quad (\text{VII.12})$$

Ces conditions limites reviennent à négliger les phénomènes de polarisation aux électrodes et l'existence de potentiel d'équilibre pour chaque réaction à l'électrode. La cellule est considérée être une simple résistance dont la valeur peut varier au cours du temps. De plus, les conditions limites relatives aux concentrations sont les suivantes:

(i)  $x=0$ , à l'anode, les flux de toutes les espèces sont nuls, sauf le flux en ions  $H^+$ :

$$\begin{aligned} -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{D_i}{RT} C_i z_i F \frac{\partial \Phi}{\partial x} &= 0 \quad i \neq H^+ \\ -D_{H^+} \frac{\partial [H^+]}{\partial x} - \frac{D_{H^+}}{RT} [H^+].F \frac{\partial \Phi}{\partial x} &= \frac{i}{v_e F} \end{aligned} \quad (\text{VII.13})$$

(ii)  $x=1$ , c'est à dire à la cathode, les flux de toutes les espèces sont nuls, sauf celui de  $\text{OH}^-$ :

$$-D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{D_i}{RT} C_i z_i F \frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0 \quad i \neq \text{OH}^-$$

$$-D_{\text{OH}^-} \frac{\partial [\text{OH}^-]}{\partial x} - \frac{D_{\text{OH}^-}}{RT} [\text{OH}^-] F \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{i}{v_e F} \quad (\text{VII. 14})$$

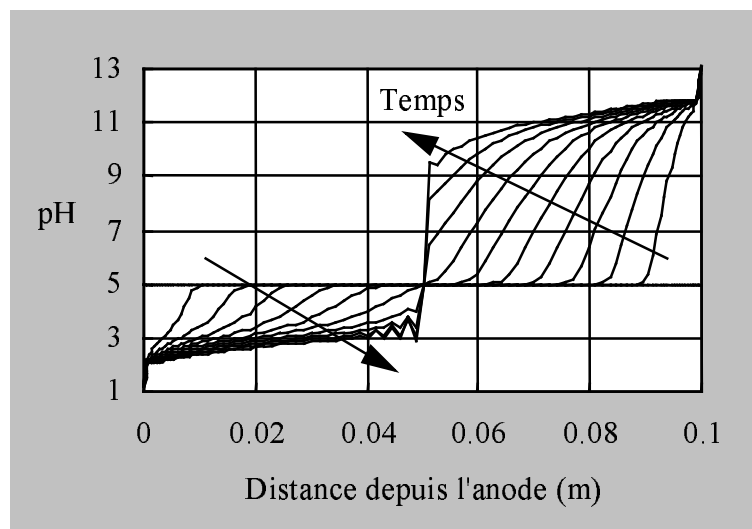
Le système constitué des équations (VII.4) à (VII.11) est redondant et le nombre de bilans de matière (VII.7) est réduit de manière à ne comporter que des équations indépendantes permettant la prédiction des variations, dans l'espace et dans le temps, des douze concentrations et du potentiel de la solution. On peut dénombrer neuf contraintes et le nombre de bilans de matière transitoires (VII.7) devrait être réduit à trois.

Nous avons tenté de simuler le fonctionnement transitoire de la cellule par intégration du système différentiel par la méthode aux différences finies à l'ordre 2, avec un maillage à pas progressif au voisinage des deux électrodes: au milieu de la cellule, le pas était de 300  $\mu\text{m}$  et variait selon une progression géométrique d'argument de 1,10, avec un pas de 10  $\mu\text{m}$  près de l'électrode. Au temps  $t$ , les bilans de matière différentiels permettent le calcul des concentrations à  $t+dt$ , avec le champ de potentiel connu à  $t$ , en tenant compte des contraintes (VII.8) à (VII.11). Pour chaque concentration, le bilan (VII.7) conduit à un système linéaire dont la matrice est tridiagonale. Les autres concentrations seront calculées à partir des expressions des constantes d'équilibres et des bilans de conservation. Puis, l'intégration de (VII.6) permet la détermination du potentiel à  $t+dt$ . Nous nous sommes attachés, autant que faire se peut, à utiliser une forme implicite des équations afin d'améliorer la stabilité et la convergence de l'intégration; toutefois, ce n'était pas toujours possible, et notamment par le fait que la valeur du potentiel à  $t$  était utilisée pour le calcul des concentrations à  $t+dt$ . Pour la détermination des concentrations comme pour celle du potentiel, l'inversion de la matrice est faite par l'algorithme de Thomas ou par la méthode de Gauss dans ce dernier cas, lorsque le "caractère" diagonal n'est pas suffisant, c'est à dire quand la somme des valeurs des coefficients des deux lignes le long de la diagonale était supérieure au coefficient de la diagonale [FLETCHER (1988)].

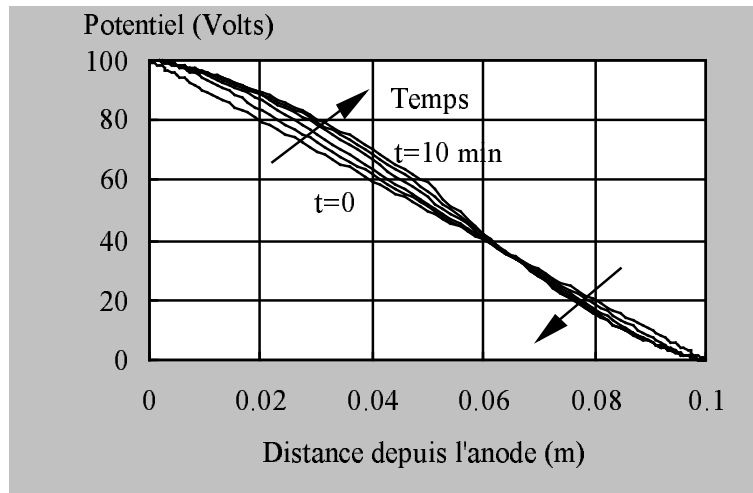
Nous nous sommes limités au cas simple d'un électrolyte fort unique comme KCl à une concentration de 0,005M, sans phénomène de complexation et donc de focalisation. Le système ne comportait que cinq inconnues: les concentrations en ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ , et le potentiel de la solution. Les valeurs des coefficients de diffusion ont été estimées à partir des résultats du Chapitre IV: assimilant la variation du coefficient de diffusion à celle de la conductivité, nous avons multiplié par le facteur 0,28, correspondant à l'existence du lit fixe isolant, les valeurs de diffusivités des ions considérés à dilution infinie. Nous avons fait varier le pas de temps entre  $10^{-3}$  et 0,10 s: en raison de la forme partiellement explicite des équations, le système finit par diverger après quelques dizaines de secondes pour des pas  $\Delta t$  supérieurs à 0,02 s.

Les ordres de grandeur très différents des concentrations en ions  $H^+$  et  $OH^-$  au voisinage des électrodes nous ont conduit à diviser, de manière arbitraire, la cellule en deux compartiments d'égale importance, hypothèse probablement peu licite: dans la partie anodique, seules sont calculées par intégration numérique les concentrations en ions  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$  et la concentration en ions hydroxyle est déduite de (VII.8); de même, dans la partie cathodique, on procède au calcul des concentrations en ions  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$  et la concentration en protons découle de (VII.8). De plus, le pH au milieu de la cellule était supposé être égal à 5, valeur de pH d'une solution de KCl.

Nos calculs ont permis de montrer l'établissement rapide du gradient de pH au niveau des électrodes, puis l'élargissement graduel des zones acides et basiques au cours du temps (Figure VII-4): le profil de pH semble établi après une dizaine de minutes par l'existence d'une zone acide et d'une zone basique avec un gradient de pH très raide entre ces deux régions. Etablie pour une tension de 100 Volts, la Figure VII-5 donne un exemple de variation du profil de potentiel avec le temps: on observe le creusement du profil qui, de linéaire, devient plus pentu au milieu de la cellule alors que le gradient est plus faible au voisinage des électrodes. Cependant, des problèmes de convergence se sont posés après une durée de fonctionnement d'une dizaine de minutes, probablement dus à la technique d'intégration trop rudimentaire, et nous n'avons pu modéliser le comportement de la cellule pendant la durée totale des essais préliminaires réalisés avec cet électrolyte; on remarquera des oscillations certaines du profil de pH à 10 minutes, oscillations dont l'amplitude croît très vite au cours du temps et qui entraînent bien vite la divergence des calculs. En raison des hypothèses faites et de la méthode de calcul, les résultats théoriques donnés dans les Figures VII-4 et VII-5 ne constituent à nos yeux qu'une illustration semi-quantitative des phénomènes transitoires et un véritable travail de simulation devrait être entrepris.



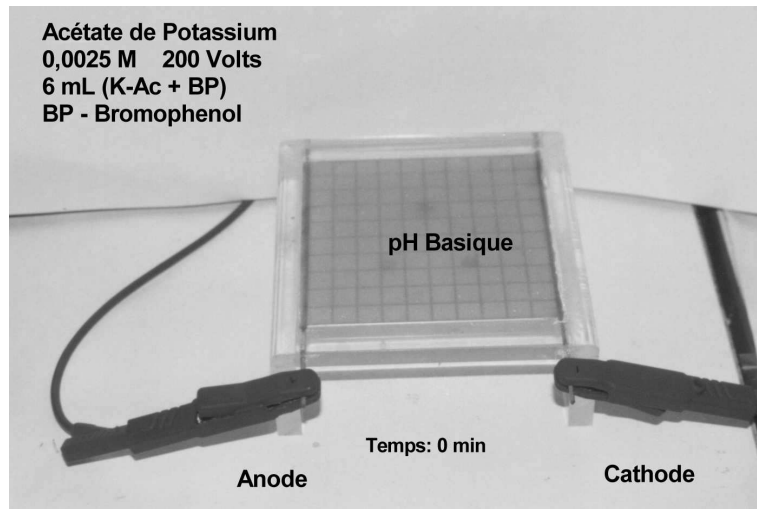
**Figure VII-4** Profils théoriques du pH au cours du temps; milieu KCl 0,005M; Tension appliquée = 100 Volts; pH initial = 5; les courbes sont tracées toutes les minutes .



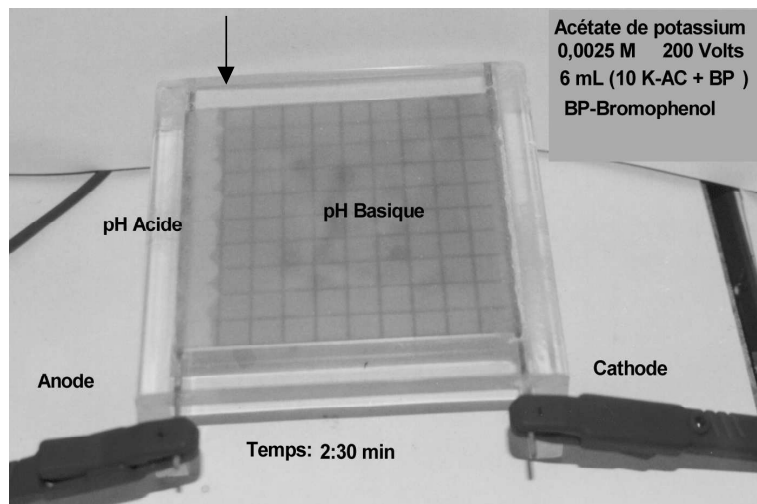
**Figure VII-5** Profils théoriques du potentiel au cours du temps; milieu  $KCl$   $0,005M$ ; Tension appliquée = 100 Volts; les profils sont tracés à  $t=0$ , puis 2, 4, 6, 8 et 10 minutes

#### VII-1.6. Profils de pH Naturels et Observation à l'Aide d'un Colorant

Comme le montre la Figure VII-2 nous avons considéré que la configuration de la cellule est bi-dimensionnelle et que les lignes du vecteur du champ électrique sont perpendiculaires aux électrodes. Dans ce cas, comme nous avons placé les sondes pour faire l'acquisition dans une ligne perpendiculaire aux électrodes au centre de la cellule et que les échantillons ont été pris dans toute la longueur d'une bande dans la direction  $y$ , nous avons fait un essai avec un électrolyte support (acétate de potassium) et du bleu de bromophénol comme colorant. Les Figures VII-6 à VII-9 montrent les résultats de la variation du pH (acide : gris plus clair et basique : gris plus foncé) en fonction de la direction du champ électrique et du temps. La flèche dessinée sur les Figures VII-7 à VII-9 indique la limite des deux zones de pH dans la cellule. L'expérience a été réalisée à 200 Volts avec 5,5 mL d'une solution d'acétate de potassium à  $0,0025 M$  et 0,5 mL du bleu de bromophénol à  $400 mg/L$ . Les résultats montrent clairement que, dans ce cas, la migration des ions est mono-dimensionnelle et que les lignes du vecteur du champ électrique sont perpendiculaires aux électrodes. On peut de plus considérer que les échantillons pour les analyses de pH, de concentrations et de conductivité peuvent être prises dans une bande le long de la direction  $y$  de la cellule, c'est à dire, parallèlement aux deux électrodes.

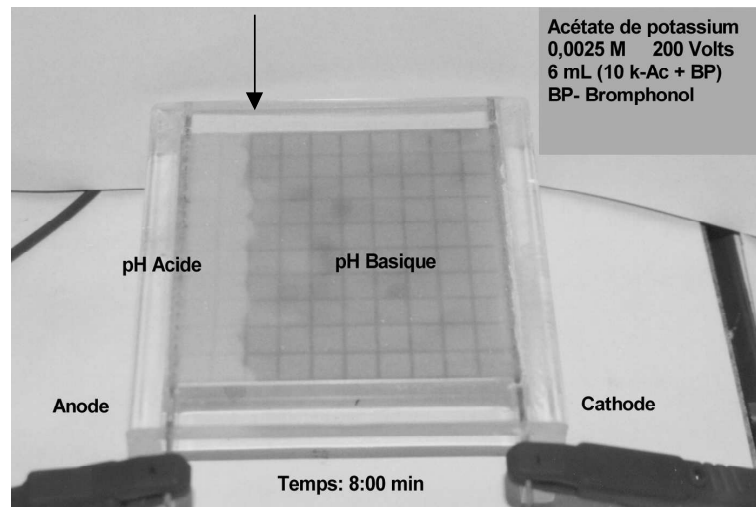


**Figure VII-6** Résultats expérimentaux d'évolution du pH unidimensionnel avec une solution d'acétate de potassium et bromophénol en fonction du temps : Temps initial.

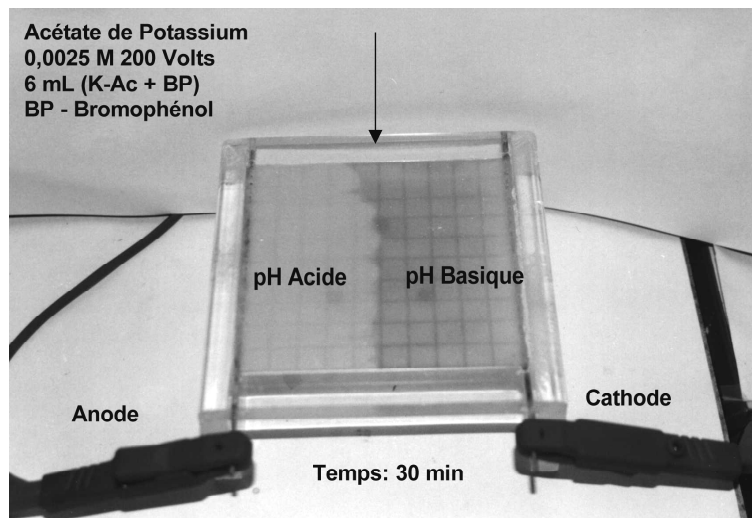


**Figure VII-7** Résultats expérimentaux d'évolution du pH unidimensionnel avec une solution d'acétate de potassium et bromophénol en fonction du temps :Après 2 minutes et demi.





**Figure VII-8** Résultats expérimentaux d'évolution du pH unidimensionnel avec une solution d'acétate de potassium et bromophérol en fonction du temps : Après 8 minutes.



**Figure VII-9** Résultats expérimentaux d'évolution du pH unidimensionnel avec une solution d'acétate de potassium et bromophérol en fonction du temps : Après 30 minutes.

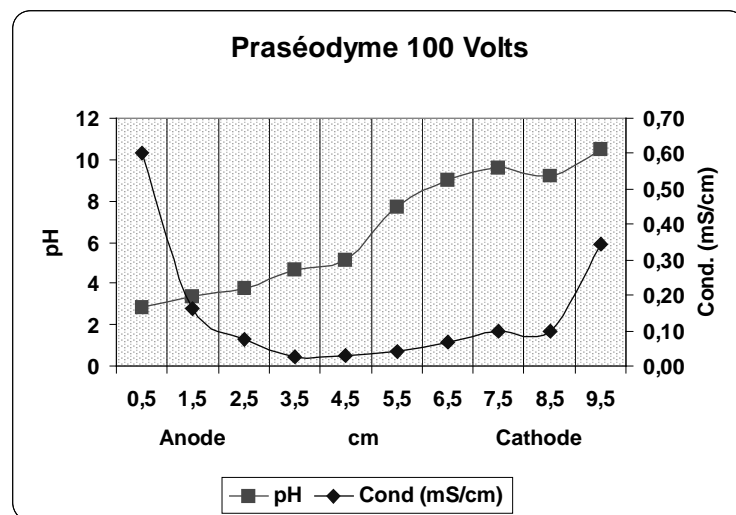
### VII-1.7. Essais de Focalisation de Praséodyme Complexé avec l'EDTA.

Nous avons mené des expériences en faisant varier la valeur de la tension appliquée entre les deux électrodes, par exemple : 100, 200 et 300 volts et ce, pendant une durée de trente minutes. Il convient de noter que le temps d'expérience choisi a été estimé à partir des valeurs de mobilité des différents ions en présence:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $M^{3+}$ ,  $PrY^-$ ,  $Cl^-$  et ce temps doit permettre à chaque espèce de parcourir par migration une distance de l'ordre de quelques centimètres, comme nous l'avons vu dans le chapitre V. Les expériences ont été faites avec une solution du complexe de praséodyme avec l'EDTA ( $PrY^-$  et  $HPrY$ ) à 0,0025 M, préparée à partir de chlorure de praséodyme et de sel double de potassium de l'EDTA.

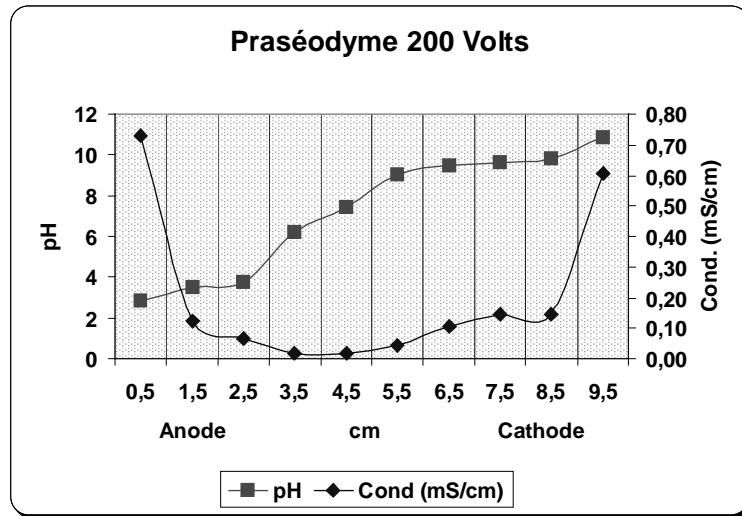
Les procédures pour l'acquisition de données et les analyses sont celles exposées précédemment. La courbe d'étalonnage du praséodyme, sous forme libre  $Pr^{3+}$ , dosé par plasma DCP est reportée en Annexe F-1. Les tableaux de calcul avec tous les résultats de concentration, de pH et de conductivité se trouvent dans les Annexes F-2, F-3 et F-4 pour les trois valeurs de la tension appliquée.

#### VII-1.7.1. Profils de pH et de Conductivité

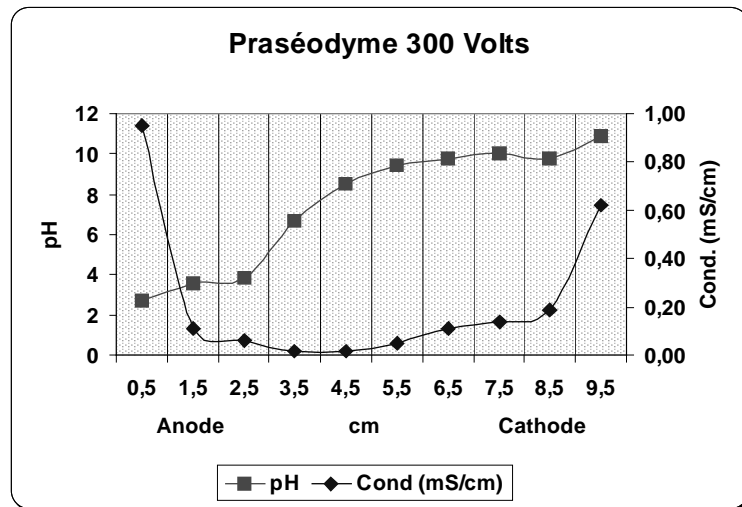
Comme le montrent les Figures VII-10, VII-11 et VII-12, remarquons que les courbes de pH obtenues comportent deux parties : une partie de pH plus acide, du côté de l'anode, et une autre plus basique, près de la cathode, avec un gradient de pH qui n'est pas linéaire, ce qui est tout à fait logique puisque le gradient de pH est *naturel*, c'est à dire qu'il s'établit de manière non contrôlée et qu'on n'a pas fait appel à des solutions tampons introduites à intervalles réguliers dans la cellule.



**Figure VII-10** Profils de pH et de conductivité des solutions préparées à partir des fractions de lit imprégné avec une solution  $PrCl_3$ ,  $K_2H_2Y$  à 0.0025 M, après 30 minutes sous une tension appliquée de 100 Volts.



**Figure VII-11** Profils de pH et de conductivité des solutions préparées à partir des fractions de lit imprégné avec une solution  $PrCl_3$ ,  $K_2H_2Y$  à 0.0025 M, après 30 minutes sous une tension appliquée de 200 Volts.



**Figure VII-12** . Profils de pH et de conductivité des solutions préparées à partir des fractions de lit imprégné avec une solution  $PrCl_3$ ,  $K_2H_2Y$  à 0.0025 M, après 30 minutes sous une tension appliquée de 300 Volts.

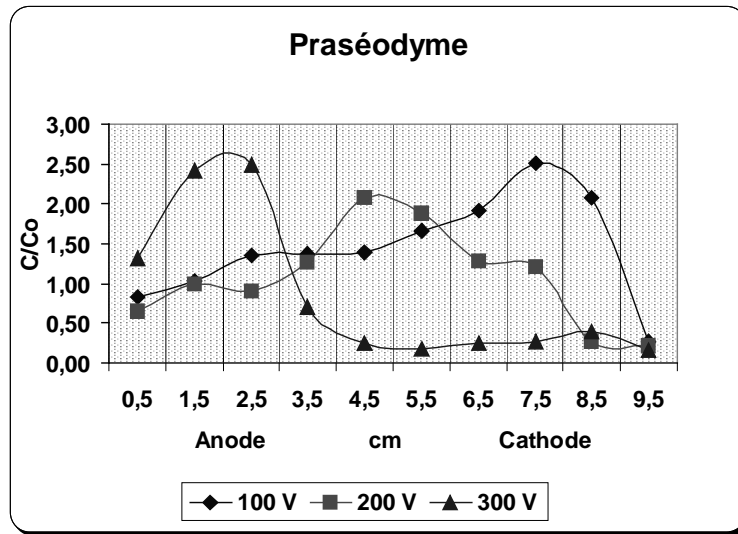
Le lieu géométrique du pH neutre (7 par exemple) dépend des flux comparés de production des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , de leur mobilité respective et de l'importance du dégagement de chlore, que l'on a parfois observé par le léger jaunissement du lit fixe au voisinage de l'anode, principalement à la tension la plus forte. De plus, la présence de substances relativement acides, comme le chlorure de terre rare et le sel d'EDTA, fait que le point d'inflexion, c'est à dire de neutralisation, ne se situe pas à pH 7. Qualitativement, les profils de pH expérimentaux sont comparables à ceux prédits par le modèle pour le cas simple de KCl à 0,005 M; la comparaison ne reste que qualitative de par les conditions opératoires différentes et les hypothèses faites lors de la résolution numérique du système différentiel, mais aussi de la dilution faite des échantillons pour rendre possible la mesure du pH. Expérimentalement, les profils de pH obtenus après prélèvement du lit imprégné et dilution dépendent de la tension appliquée, comme le montrent les Figures VII-10 à VII-12: le point d'inflexion, correspondant à un pH de l'ordre 5, est déplacé vers l'anode quand la tension est augmentée : ce point, situé à 5 cm environ de l'anode à 100 Volts, n'est distant que de 3 cm de cette électrode à 200 et 300 Volts. Ces phénomènes de rétrécissement de la zone acide ont été constatés lors d'expériences faites avec le colorant (§ VII-1-6), pour lesquelles le déplacement d'ions  $H^+$ , au début de l'expérience, a provoqué une diminution de pH du côté anodique ce qui induisait le changement de couleur.

L'évolution des profils de conductivité avec la tension appliquée est également présentée dans les Figures VII-10 à VII-12. Ces résultats nous montrent que les profils de conductivité se présentent de la même manière pour les différentes conditions de potentiel appliqué pendant les expériences. Ainsi, on peut constater une augmentation de la conductivité de chaque côté des électrodes qui est plus accentuée du côté de l'anode : la forte mobilité de l'ion  $H^+$ , supérieure à celle de l'ion  $OH^-$ , est probablement la cause de ce phénomène.

### VII-1.7.2. Profils de Concentrations

Afin d'observer si la focalisation avait pu effectivement se produire ou non, nous avons fait figurer en Figure VII-13 les profils de la concentration  $C$  du praséodyme total (libre ou complexé) rapportée à la concentration totale initial  $C_0$  selon la position dans la cellule à différentes valeurs du potentiel appliqué: 100, 200 et 300 Volts. Comparons à présent les profils de concentration à ceux du pH correspondant à chaque cas et présentés dans les figures VII-10 à VII-12. La Figure VII-13 indique une vague focalisation du praséodyme à 100 et 200 Volts avec des pics de concentration mal résolus et dont les maxima se situent à 7,5 et 4,5 cm de l'anode pour les tensions respectives données ci-dessus. Les lieux des maxima diffèrent sensiblement des points d'inflexion des profils de pH, respectivement à 5 et 3 cm de l'anode, et probablement plus du point isoélectrique, voisin de 3 dans l'échelle de pH dans la cellule. En revanche, à 300 Volts, le profil de concentration présente un maximum mieux résolu à 2 cm environ de l'anode : la comparaison avec le profil de pH indique une concordance entre le maximum de concentration et le point isoélectrique, ce qui laisse supposer que la focalisation a eu le temps de se produire pendant la durée de l'expérience. Pour les deux autres essais, la

tension appliquée, et donc l'intensité du champ électrique ne permet pas le déplacement suffisamment rapide des différents ions par migration pour la focalisation.



**Figure VII-13** Profils réduits de concentration en praséodyme dans la solution imprégnant le lit fixe à la fin de l'expérience (après 30 minutes) sous une tension appliquée de 100, 200 et 300 Volts; solution introduite:  $PrCl_3$ ,  $K_2H_2Y$  à 0,0025 M ( $C_0$ )..

### VII-1.7.3. Profil de Courant

Nous avons fait figurer en Figure VII-14 les variations de courant électrique avec le temps pendant une durée de trente minutes. Les résultats reportés graphiquement montrent que le courant présente la même variation avec le temps, quelle que soit la tension de cellule: on observe tout d'abord une phase de croissance pendant quelques minutes, suivie d'une décroissance, d'abord soutenue, puis sensiblement plus lente au cours du temps. Il convient de souligner que des essais réalisés avec des systèmes chimiques plus simples, avec des solutions d'un seul électrolyte (chlorure de potassium, acétate de sodium, chlorure de terre rare ou encore sel d'EDTA) avaient conduit à des variations assez similaires du courant. L'augmentation de la tension accélère le phénomène transitoire et ainsi, le temps d'observation du pic de courant semble inversement proportionnel à la tension de cellule appliquée, comme le montre le Tableau VII-1.

**Tableau VII-1** Caractéristiques expérimentales d'essais de focalisation dans la cellule en milieu immobile d'une solution de  $PrCl_3$  et  $K_2H_2Y$  à 0.0025 M imprégnant le lit fixe.

Tension appliquée (Volts)	100	200	300
Temps du pic de courant (min)	17	8	5
Densité de courant (pic ( $A m^{-2}$ ))	72	146	218
Temps du point d'inflexion du courant (voir Fig. VII-14) (min)	28	17	13
Densité de courant à $t=0$ ( $A m^{-2}$ )	56	87	128
Temps d'établissement du profil de potentiel (min)	> 30	15	9
Champ électrique à l'anode ( $V m^{-1}$ )	500	< 500	< 300
Champ électrique maximal ( $V m^{-1}$ )	$5 \cdot 10^3$	$10^4$	$2,5 \cdot 10^4$

Par ailleurs, le courant mesuré et reporté graphiquement peut être traduit en terme de densité de courant dans le milieu conducteur en le rapportant à l'unité de section de passage dans le lit fixe: compte tenu de la longueur de la cellule, 10 cm, et de l'épaisseur du lit, 1 mm, la section de passage des charges ioniques (et du courant) est voisine de  $1 \text{ cm}^2$ . De plus, la loi de Faraday permet de convertir le courant en un flux molaire spécifique d'ions et l'analyse se limite au cas d'espèces ne portant qu'une seule charge. La densité de courant atteint une valeur maximale qui varie linéairement avec la tension de cellule appliquée (Tableau VII-1), correspondant à des flux molaires spécifiques compris entre 0,7 et 2,1 mole  $m^{-2} s^{-1}$ , selon la tension.

La construction graphique reportée en Figure VII-14, et dont le fondement physique ne peut être donnée précisément - fait apparaître un point d'inflexion, voire de transition au cours de la décroissance qui pourrait correspondre à un point de stabilisation du gradient de pH. Ainsi, il semble que, plus fort est le champ électrique appliqué, plus tôt on parvient à la formation du gradient de pH "naturel" et par conséquent à la focalisation. La construction graphique permet l'estimation de ce temps de transition qui décroît approximativement de 28 (détermination peu précise) à 13 minutes quand la tension augmente de 100 à 300 Volts. A ce point, au delà duquel la variation du courant devient plus faible, la densité de courant est de l'ordre de  $50 \text{ A m}^{-2}$ . A la fin de l'expérience, d'une durée de trente minutes, la densité de courant traversant le lit est faible et n'atteint qu'une dizaine d'ampères par mètre carré pour la tension la plus élevée.

La valeur initiale du courant donne accès à la conductivité du milieu selon:

$$\vec{i}_{t=0} = -\kappa \cdot \text{grad}(\Phi)_{t=0} \quad (\text{VII. 15})$$

d'où

$$\kappa = \frac{i_{t=0}}{U_c} \cdot l$$

puisque le gradient de concentration est supposé être nul. A partir de la valeur du courant à 100 Volts, la résistivité du lit fixe imprégné de solution considérée est de l'ordre de  $0.05 \text{ S m}^{-1}$ . Cet ordre de grandeur est acceptable en comparaison avec la conductivité d'une solution de nitrate de lanthane à  $0,0025 \text{ M}$ , à  $0,065 \text{ S m}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (Handbook of Chemistry and Physics)[WEAST (1996)]. Le comportement résistif du milieu initial devrait se traduire par la croissance linéaire du courant avec la tension  $U_c$  appliquée, ce qui n'est pas parfaitement vérifié, comme le montre le Tableau VII-1: l'écart à la linéarité dans la relation entre  $I(t=0)$  et la tension  $U_c$  peut provenir d'une certaine polarisation existant déjà lors des premières acquisitions du courant: les simulations décrites précédemment, bien qu'imparfaites, montrent que le système s'écarte d'une résistance homogène après quelques secondes en raison de la rapide polarisation du milieu au voisinage des électrodes. L'apparition des profils de concentration change le courant et la distribution de potentiel donc le gradient ne sera plus linéaire, comme l'indiquait la Figure VII-9 pour le cas d'un électrolyte simple.

En fin d'expérience, c'est à dire après l'application de la tension de cellule pendant une durée suffisamment longue, la faible densité de courant ne correspond pas obligatoirement à une forte résistivité de la solution, mais aux effets contraires des flux de diffusion et de migration.

#### VII-1.7.4. Profils de Potentiel

Les Figures VII-15 à VII-17 présentent les variations du potentiel local, pour des tensions  $U_c$  de 100, 200 et 300 Volts, ainsi que celle du champ électrique avec le temps, obtenues à l'aide du peigne muni des sondes de platine réparties à chaque centimètre. Afin de mieux interpréter les résultats, nous avons reporté les variations en deux et en trois dimensions. Le champ électrique est estimé à partir du potentiel selon un schéma aux différences finies à trois points: l'échantillonnage du potentiel avec un maillage grossier ne permet pas une grande précision dans l'estimation du champ, ce qui explique que la valeur moyenne du champ à  $t=0$  puisse être supérieure au simple rapport  $U_c/l$ . De manière générale, le profil de potentiel acquiert une allure sigmoïdale, semblable à celle de la Figure VII-9, après quelques minutes: au voisinage des électrodes; le gradient de potentiel est relativement faible alors que le profil est plus raide au milieu du lit fixe: ceci est plus clairement illustré par les variations du champ électrique malgré la précision moyenne de son estimation. Les variations montrées dans ces trois figures appellent aux commentaires suivants:

(i) le profil de potentiel devient particulièrement raide - au niveau du point d'inflexion de la sigmoïde - à une distance d'environ 4 centimètres de l'anode quelle que soit la tension appliquée. La représentation bidimensionnelle, à droite dans chacune des figures, montre clairement l'établissement de cette distribution sigmoïdale: le temps d'établissement du profil de potentiel peut être estimé par simple examen de ces représentations et observation de la convergence des courbes isopotentielles. Ce temps varie de manière inversement

proportionnelle à la tension de cellule, comme le montre le Tableau VII-1. On remarquera que ces temps sont du même ordre de grandeur que les temps correspondant à la transition du courant. Par ailleurs, ces temps sont à rapprocher des durées  $t_5$  dont nous avons parlé au Chapitre V et qui, en tenant compte de la largeur de la cellule, seraient de l'ordre de 25, 12,5 et 8,3 minutes (sur la base du transfert d'un ion de diffusivité de  $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Il semble, de manière qualitative, que la convergence des lignes isopotentielles se produise approximativement en même temps que la focalisation, bien que les deux phénomènes n'aient pas lieu aux mêmes endroits de la cellule : le pH de la solution correspondant au champ électrique maximal est nettement plus élevé que le point isoélectrique et de focalisation de la terre rare.

(ii) Comme nous l'avons dit plus haut, le champ électrique en fin d'expérience varie énormément en fonction du point considéré dans la cellule: le champ le plus faible, de l'ordre de quelques centaines  $\text{V m}^{-1}$ , est à l'anode, en raison de la concentration élevée en ions  $\text{H}^+$ , de coefficient de diffusion très élevé, et de l'uniformité de la densité de courant ( $\text{div}(i)=0$ ), alors qu'à quatre centimètres de l'anode, le champ peut dépasser  $10^4 \text{ V m}^{-1}$ . Ce phénomène est d'autant plus marqué que la tension est élevée, comme le montre le Tableau VII-1. Les gradients de concentrations des différentes espèces se compensent après un temps suffisamment long et, bien que le milieu garde une conductivité électrique non négligeable, le flux de transport par diffusion compense presque parfaitement la composante de migration au courant. On peut imaginer que les deux composantes soient de module identique à un temps très grand, avec pour conséquence, un courant nul ou presque malgré la tension appliquée et le caractère relativement conducteur du milieu.



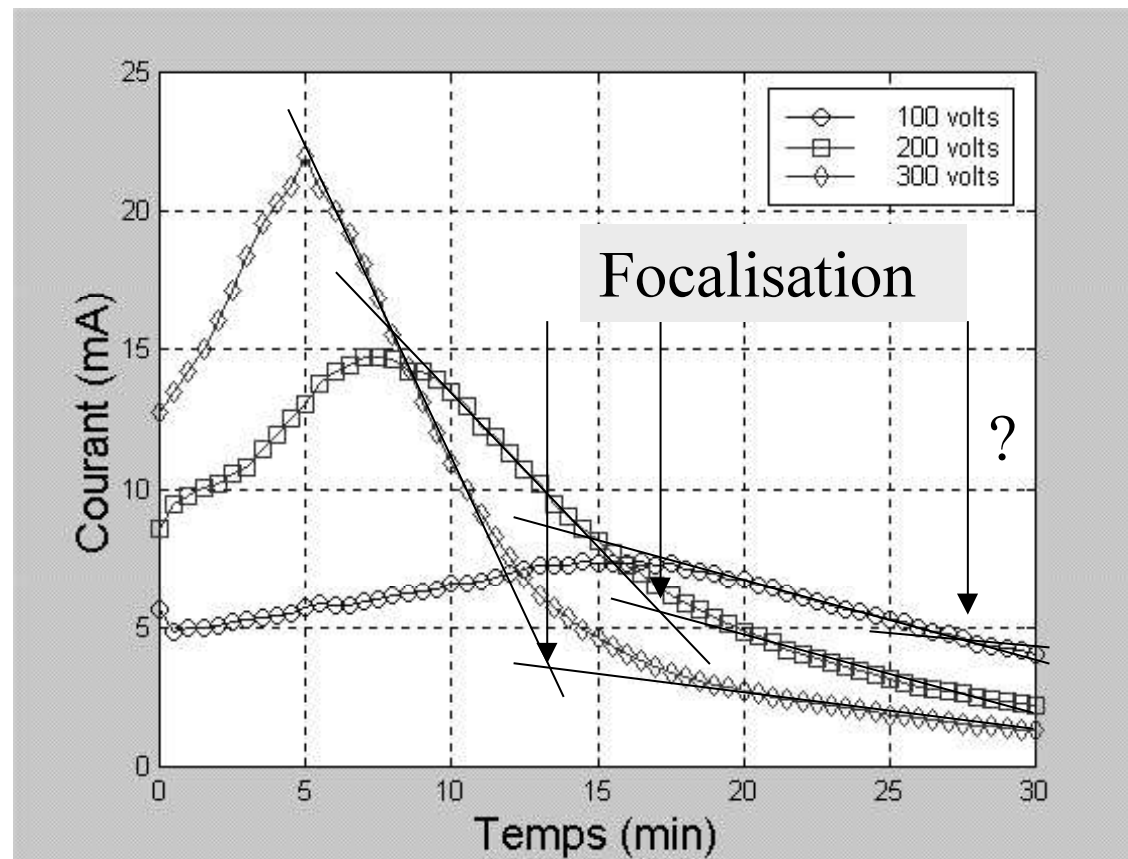


Figure VII-14 Variations du courant en fonction du temps pour le complexe  $PrY^{-1}$  pour différentes tentions.

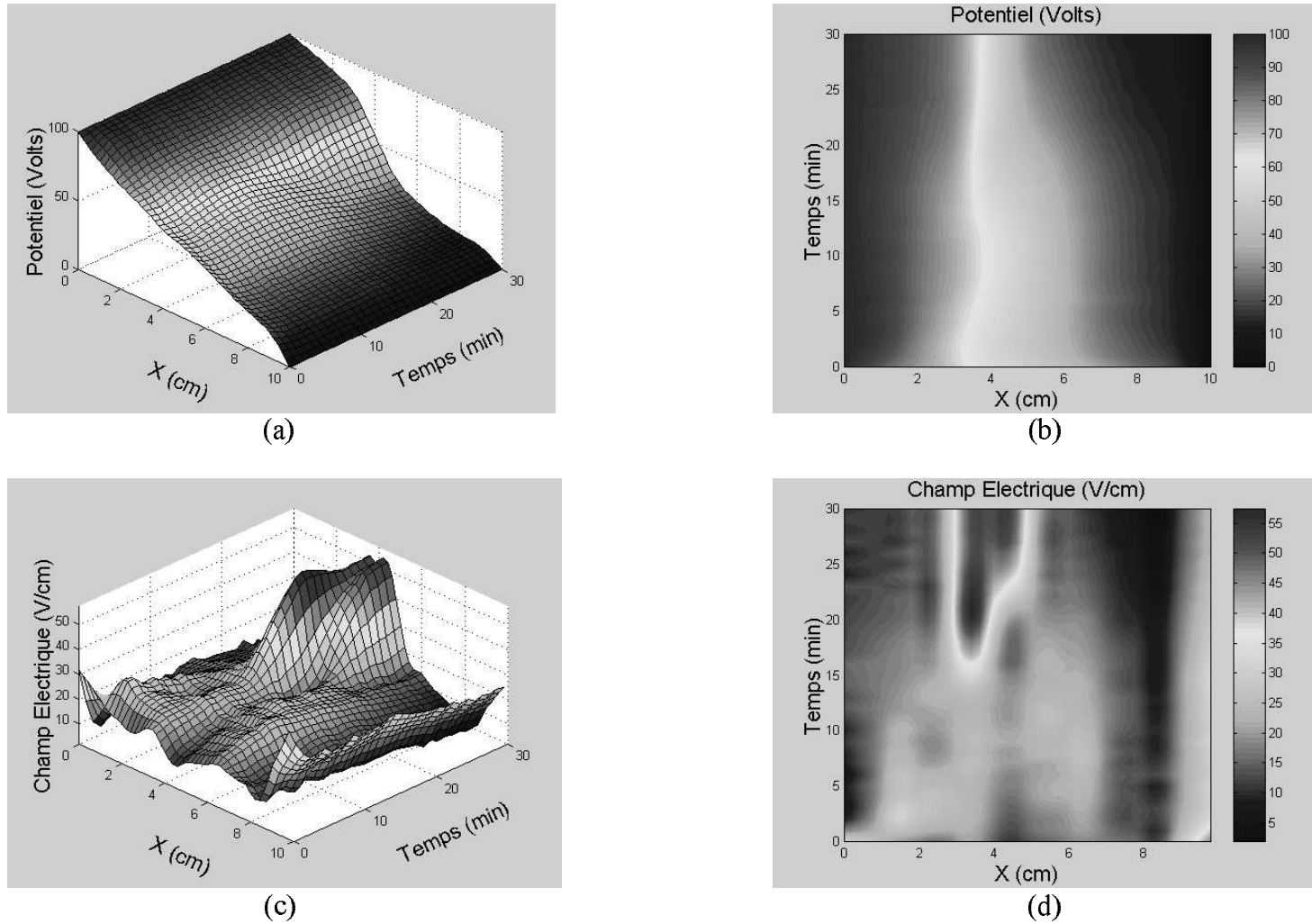


Figure VII-15 Distributions du potentiel à 100 Volts et du champ électrique pour le complexe  $PrY^{-1}$  en 3D (a) et (c) et 2D (b) et (d).

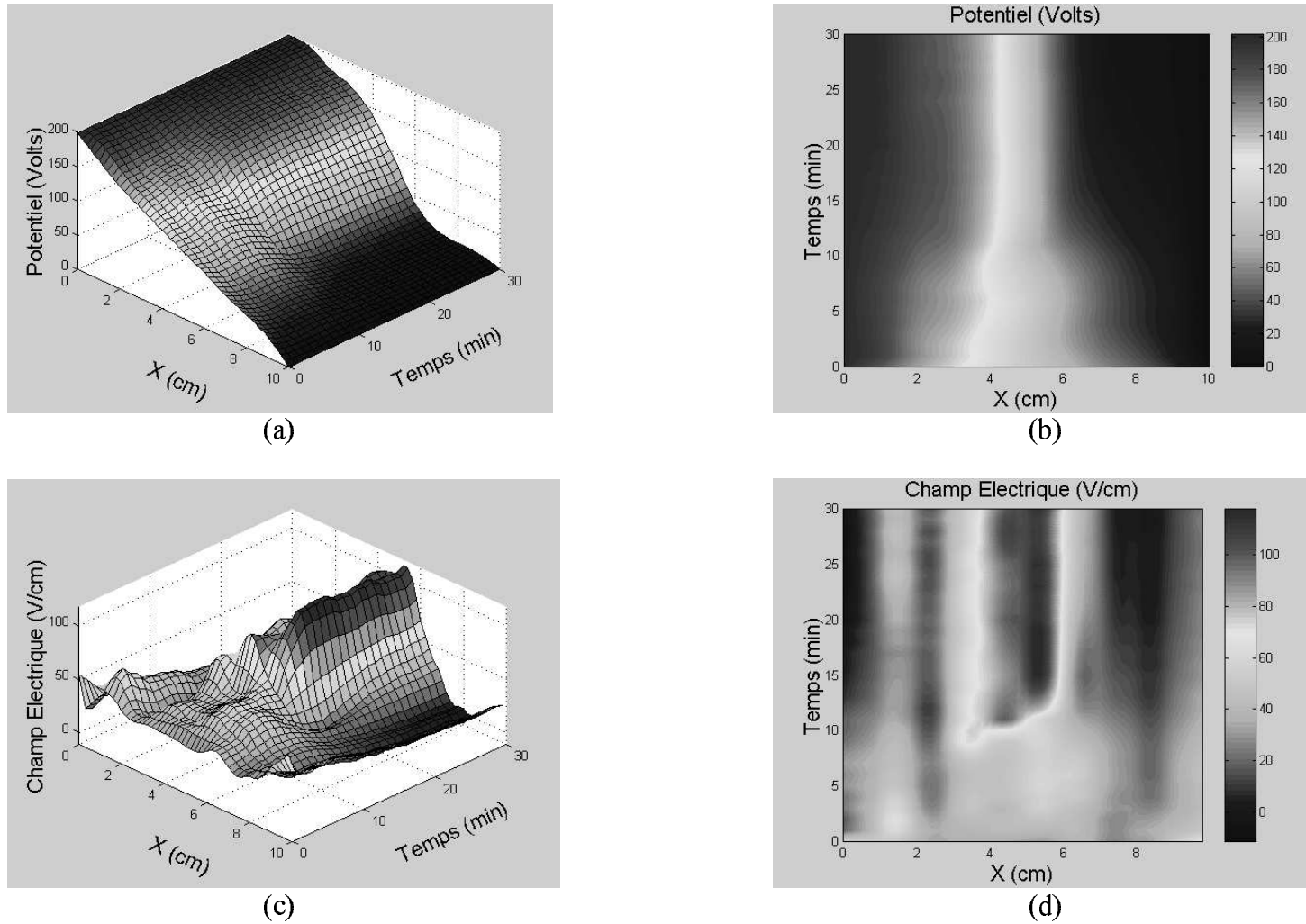
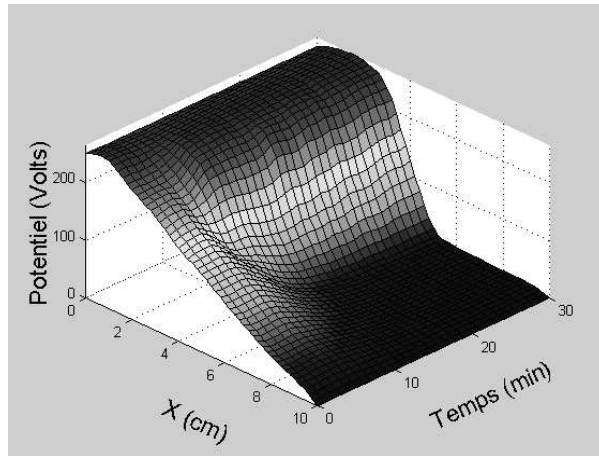
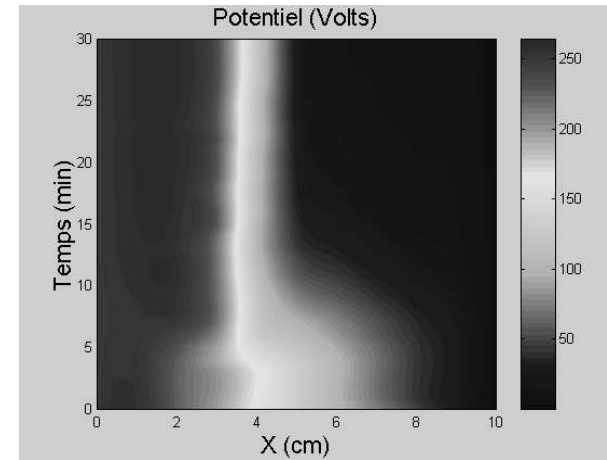


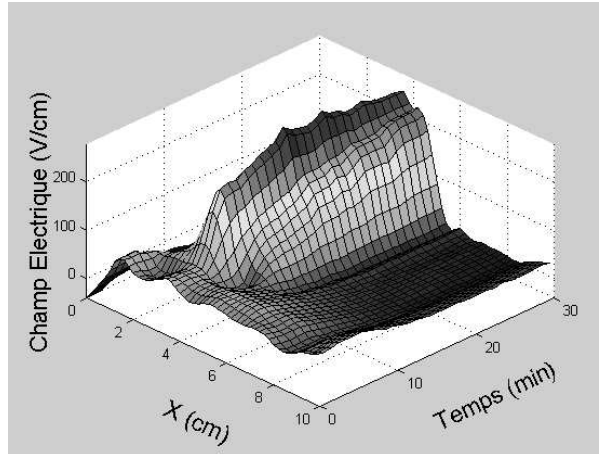
Figure VII-16 Distributions du potentiel à 200 Volts et du champ électrique pour le complexe  $PrYr^{-1}$  en 3D (a) et (c) et 2D (b) et (d).



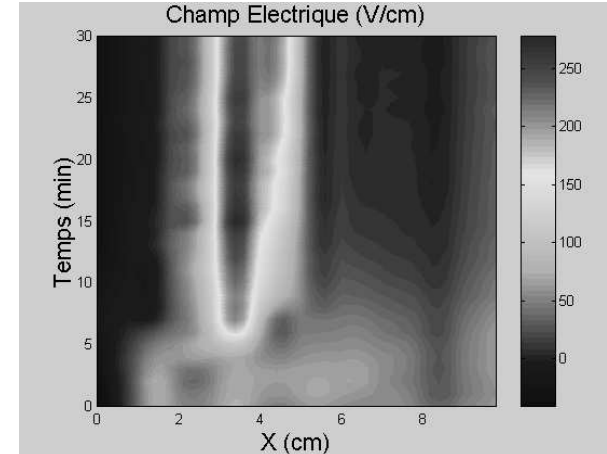
(a)



(b)



(c)

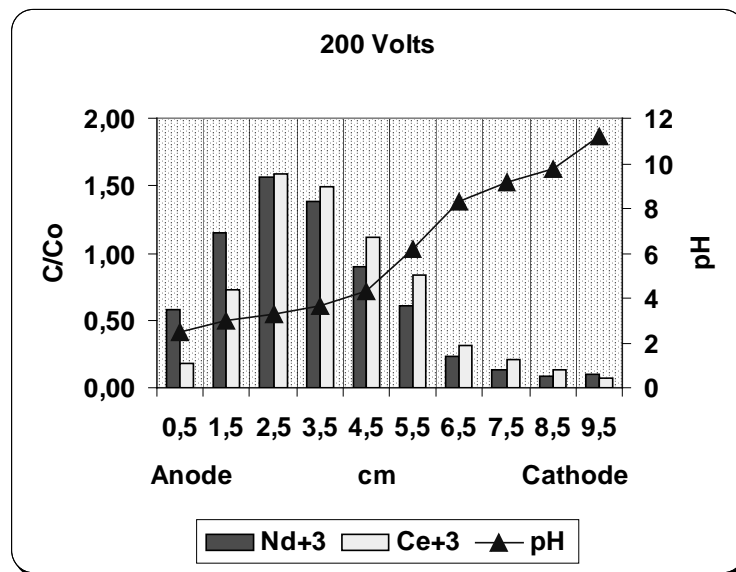


(d)

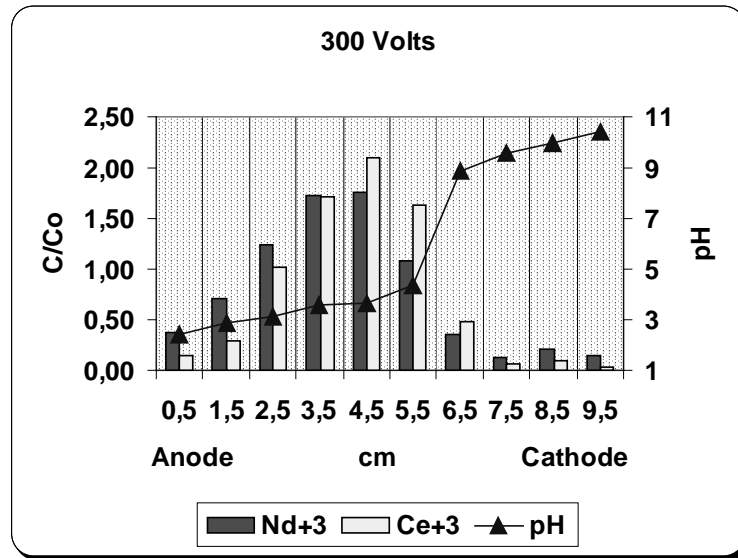
Figure VII-17 Distributions du potentiel à 300 Volts et du champ électrique pour le complexe  $PrY^{-1}$  en 3D (a) et (c) et 2D (b) et (d).

## VII-2. Essais de Séparation d'un Mélange Cérium-Néodyme Complexés avec l'EDTA en Milieu Immobilisé

Les résultats montrés dans le paragraphe précédent ont été obtenus à partir d'expériences de focalisation réalisées avec un seul ion de terre rare complexé avec l'EDTA. Afin de mieux comprendre la séparation par isoélectrofocalisation de deux ions de terre rare complexés, nous avons mené des expériences avec un mélange de sels de cérium et de néodyme, à une concentration de 0,0025 M de chaque ion, en faisant varier la tension appliquée entre les deux électrodes de 200 à 300 Volts, pendant une durée de trente minutes. On constate, comme le montrent les Figures VII-18 et VII-19, que la focalisation observée par la présence d'un pic de concentration se produit toujours dans la gamme de pH acide et généralement inférieur à 4. On constate également dans ces figures qu'à 300 Volts, le profil de pH est beaucoup plus raide au milieu de la cellule qu'à 200 Volts; en revanche, à 300 Volts le profil de pH est plus plat et mieux défini dans la zone acide, là où se produit l'isofocalisation, ce qui permet un déplacement plus important des pics de concentration vers la position du point isoélectrique correspondant. Ainsi peut être obtenue une meilleure focalisation de chaque espèce, comme le montrent les pics légèrement plus étroits à 300 Volts qu'à 200 Volts.

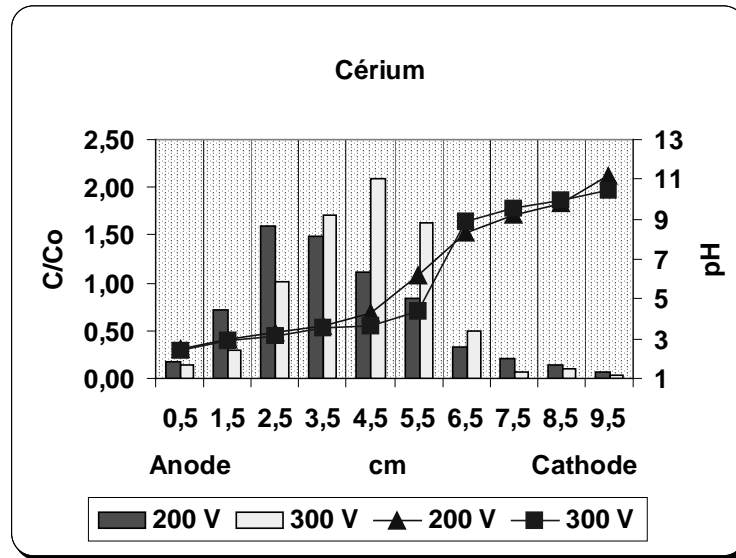


**Figure VII-18** Profils de pH et de concentrations en cérium et en néodyme dans la cellule horizontale à l'issue d'essais de séparation d'une solution de  $CeCl_3$  et de  $PrCl_3$  à 0,0025 M, en présence de  $K_2H_2Y$  à 0.005 M. Tension appliquée: 200 Volts pendant trente minutes .

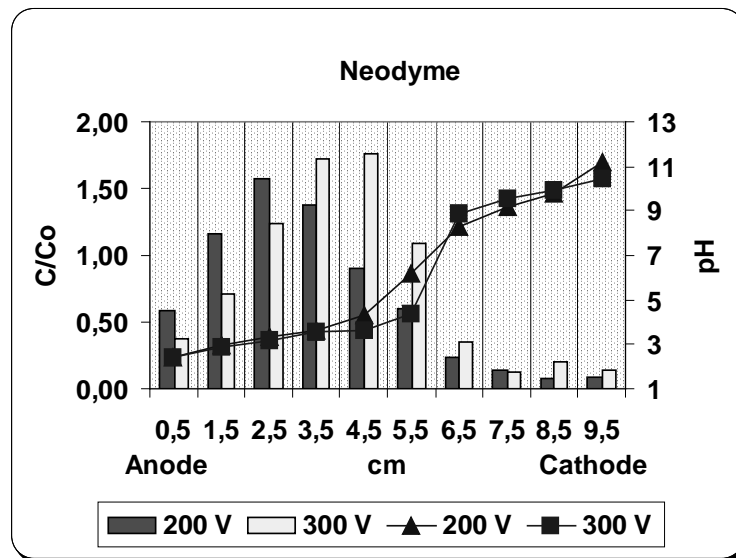


**Figure VII-19** Profils de pH et de concentrations en cérium et en néodyme dans la cellule à l'issue d'essais de séparation d'une solution de  $CeCl_3$  et de  $PrCl_3$  à 0,0025 M, en présence de  $K_2H_2Y$  à 0,005 M. Tension appliquée: 300 Volts pendant trente minutes.

Les Figures VII-20 et VII-21 présentent ces mêmes résultats, mais de manière différente pour chaque ion de terre rare individuellement, en étudiant l'influence du potentiel appliqué sur les profils de pH et sur les profils de concentration obtenus par la focalisation. Etudions à présent la séparation du cérium et du néodyme à 300 Volts. Dans un premier temps, on constate que le pic de concentration maximale du cérium se situe à 4,5 cm environ de l'anode (Figure VII-20), où le pH de la solution est de l'ordre de 3. En revanche, pour le néodyme (Figure VII-21), le maximum de concentration se situe à une distance comprise entre 3,5 et 4,5 cm de l'anode et ainsi à un pH inférieur à 3. Avec cette tension, nous avons observé une séparation plus nette du cérium et du néodyme qu'à 200 Volts. De plus, les profils de concentrations montrent que le point isoélectrique du cérium est plus élevé que celui du néodyme. La différence des points isoélectriques de ces éléments n'est pas tout à fait évidente dans les essais réalisés car les profils de pH établis naturellement n'étaient pas très réguliers pour ces éléments. Comme nous l'avons vu lors de la présentation des résultats de simulation (Figure VII-11), les éléments de terre rare ont une différence de point isoélectrique de l'ordre de 0,2, ce qui nous impose de travailler avec un gradient de pH à la fois linéaire, bien établi et plus faible que celui établi naturellement, c'est à dire par électrolyse de l'eau dans une solution légèrement tamponnée.



**Figure VII-20** Profils de concentrations en cérium dans la cellule à l'issue d'essais de séparation d'une solution de  $CeCl_3$  et de  $PrCl_3$  à 0,0025 M, en présence de  $K_2H_2Y$  à 0,005 M. Tension appliquée: 200 ou 300 Volts pendant trente minutes.

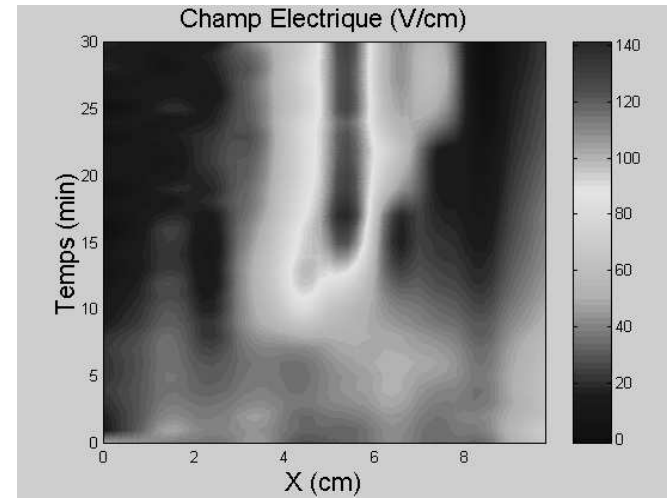
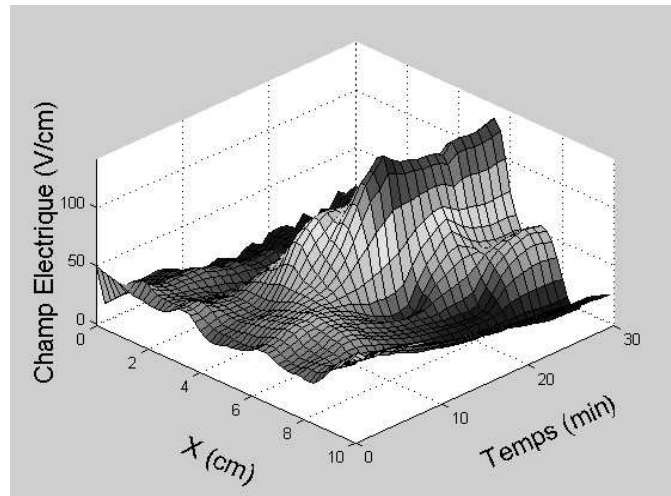
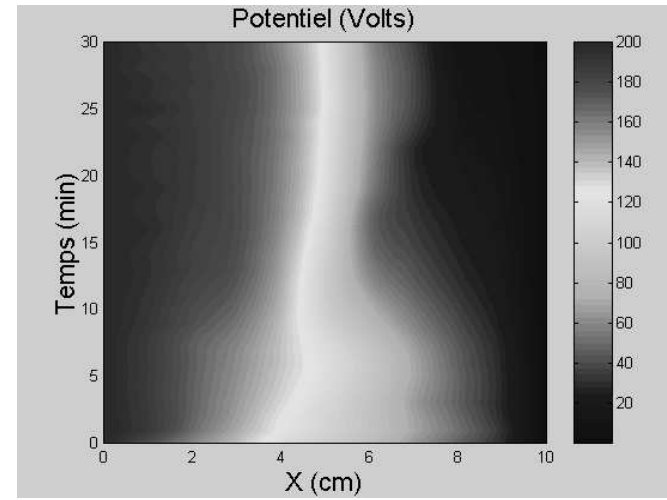
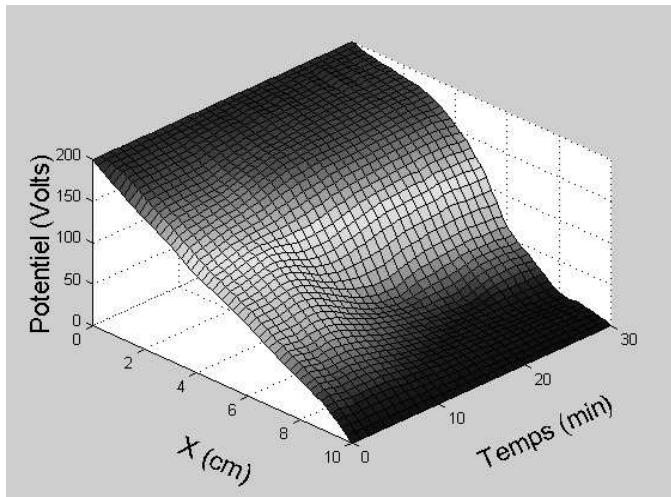


**Figure VII-21** Profils de concentrations en néodyme dans la cellule à l'issue d'essais de séparation d'une solution de  $CeCl_3$  et de  $PrCl_3$  à 0,0025 M, en présence de  $K_2H_2Y$  à 0,005 M. Tension appliquée: 200 et 300 Volts pendant trente minutes.

Les évolutions des profils et des distributions de potentiel et de champ électrique sont présentées en Figures VII-22 et VII-23 pour des tensions de 200 et de 300 Volts respectivement. Ces profils sont relativement similaires à ceux obtenus lors de la focalisation d'un seul sel de terre rare. La focalisation, observable par la convergence des courbes

isopotentielle semble plus nette à 300 Volts qu'à une tension plus faible; le champ électrique maximum se situe à 4,5 et 4 cm de l'anode à 200 et 300 Volts respectivement. L'interprétation plus fine de ces profils semble délicate: les deux profils de champ électrique semblent présenter deux maxima qui, malgré la médiocre précision dans son estimation par différenciation du potentiel, pourraient correspondre à une réalité physique. La séparation des deux sels de terre rare a certes pu être mise en évidence mais la résolution insuffisante des pics ne permet peut être pas d'attribuer directement, sans précaution oratoire, la présence des deux pics du champ électrique aux deux pics de concentration. D'autres essais devraient être réalisés pour conforter ou infirmer cette hypothèse.





**Figure VII-22** Résultats du potentiel à 200 Volts et champ électrique pour une mélange cérium-néodyme complexe avec l'EDTA (0,0025) en 3D (a) et (c) et 2D (b) et (d).

## VII-3. Mise au Point des Paramètres Opératoires dans une Cellule Verticale en Ecoulement

### VII-3.1. Introduction

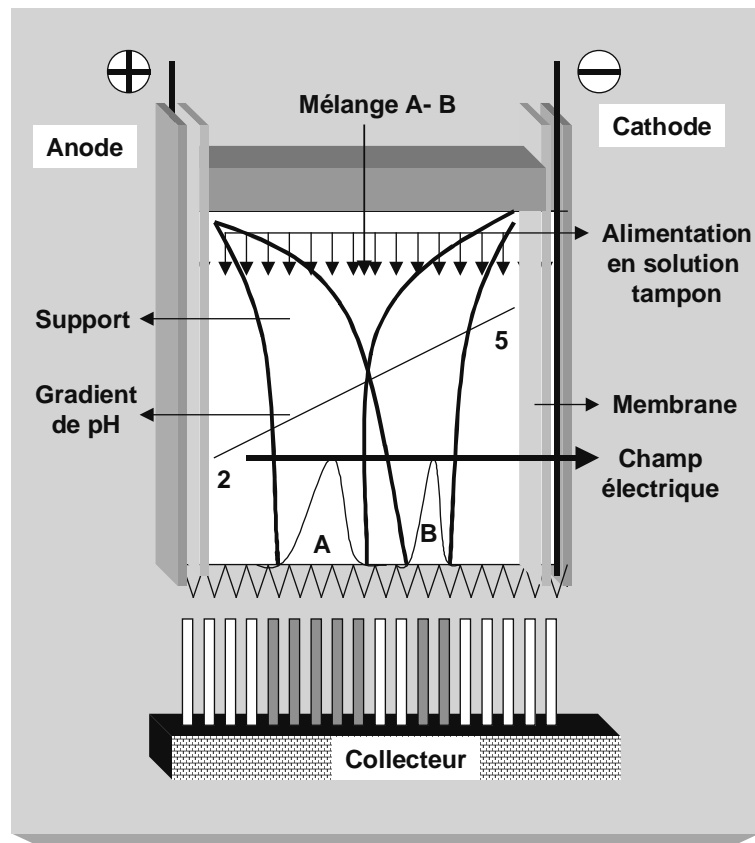
Comme nous l'avons déjà signalé, l'isoélectrofocalisation est une technique qui repose sur l'étape finale de l'évolution des différents processus mis en jeu lors de l'électrophorèse, et donc sur l'équilibre stationnaire entre les flux de migration et ceux de diffusion. L'objet de cette deuxième étude expérimentale liée à l'électrofocalisation est la mise en œuvre de cette technique dans un système continu pour la séparation de deux espèces, certes, mais aussi pour l'observation de la focalisation d'une terre rare unique, par le suivi de plusieurs grandeurs dans le système qui est cette fois bidimensionnel:

- le potentiel local de la solution, au moyen de sondes de platine réparties uniformément,
- la température locale, afin de mettre en évidence d'éventuelles variations de température par effet Joule à l'échelle locale,
- le courant global de cellule,
- la composition de la solution issue de la cellule de focalisation, selon la position transversale.

Pour ce faire, une cellule continue et dotée de différents types de capteurs d'information a été réalisée avec l'aide précieuse du personnel technique du laboratoire, et sa mise au point a représenté un somme de travail très importante. Avant de décrire cette cellule et son utilisation, abordons quelques considérations générales sur l'isoélectrofocalisation continue.

### VII-3.1.1. Isoélectrofocalisation en Gradient de pH Naturel dans un Procédé Continu

Nous avons fait figurer en Figure VII-23 le principe de la séparation en indiquant le profil de pH, supposé linéaire et variant de 2 à 5; l'anode est du côté acide et la solution est presque neutre au niveau de la cathode. Les substances à séparer pour cette illustration, A et B, ont un point isoélectrique de 3 et 4, respectivement. Les deux substances sont introduites, sous la forme d'un mélange, uniformément dans la partie haute de la cellule. Sous l'action du champ électrique, elles migrent vers la position où le pH correspond au point isoélectrique, leur charge effective s'annule et leur mouvement global selon l'axe horizontal se ralentit. Si, dans certaines conditions elles se trouvent dans une zone du support où le pH est, par exemple, inférieur à leur point isoélectrique, elles prennent alors une charge positive et migrent dans l'autre sens, c'est à dire vers la cathode, pour aller s'immobiliser à nouveau à l'endroit de leur point isoélectrique.



**Figure VII-23** Principe de la séparation par isoélectrofocalisation de deux composés amphotères.

### VII-3.1.2. Capacité du Tampon

Pour les conditions décrites ci-dessus, les composés amphotères focalisent donc à leur point isoélectrique. Si la diffusion les déplace de leur point isoélectrique, ils prennent alors une charge électrique telle que le champ électrique les ramène au point de focalisation, comme suspendus à un ressort. Les pics de focalisation peuvent être plus ou moins étroits (Figure VII-24) et la largeur du pic dépend de la capacité qu'ont les molécules amphotères à acquérir une charge électrique plus ou moins forte au voisinage de leur point isoélectrique, propriété nommée capacité tampon,  $\Gamma_t$ . En d'autres termes, cette notion décrit la capacité de résistance à des variations de pH et peut être exprimée par l'équation suivante:

$$\Gamma_t = \frac{dU}{dpH} \quad (\text{VII. 16})$$

si  $U$  est la mobilité électrophorétique de la substance considérée, en  $m^2 V^{-1} s^{-1}$ . Plus la capacité tampon est élevée, plus ce composé focalise en un pic étroit (le ressort électrostatique est très puissant). On représente, dans le cas idéal, le pic de concentration par une distribution de Gauss de largeur  $2\sigma$ . La largeur des pics de focalisation, en mètre, est donnée par l'expression suivante:

$$2\sigma = \left[ \frac{D}{\frac{dU}{dpH} \cdot E \cdot \frac{dpH}{dx}} \right]^{1/2} \quad (\text{VII. 17})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion et  $dU/dpH$  la capacité tampon du composé considéré,  $E$ , le champ électrique et  $dpH/dx$  est le gradient de pH. La relation (VII.17) montre qu'une bonne focalisation de composés amphotères est favorisée par un pouvoir tampon élevé ainsi qu'un faible coefficient de diffusion, un champ électrique important et un gradient de pH incliné.

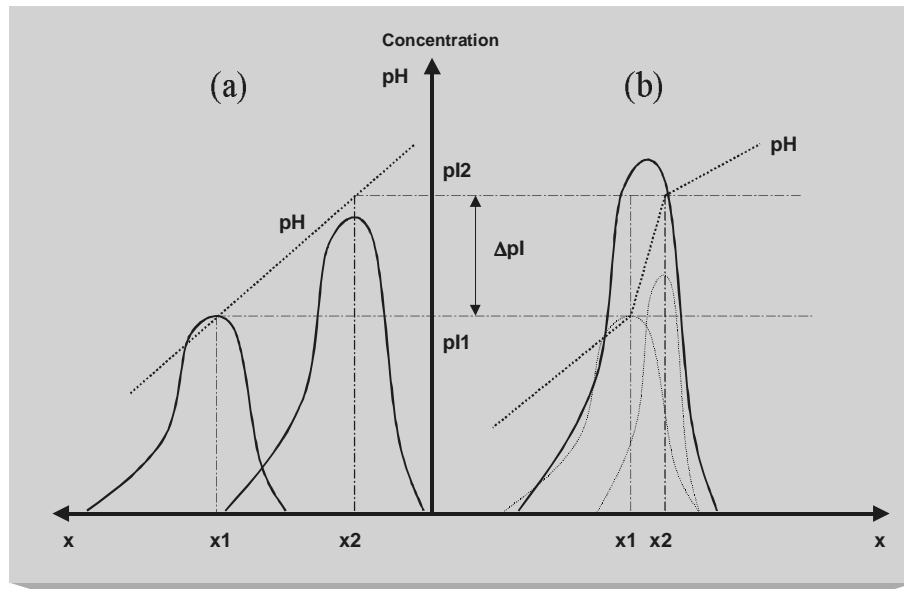
### VII-3.1.3. Pouvoir de Séparation

Dans le cas de l'isoélectrofocalisation, le pouvoir de séparation est défini comme étant la différence minimale de point isoélectrique de deux composés qui peuvent être séparés. Il sera d'autant plus fort que la différence de point isoélectrique sera plus faible. RILBE (1973) a donné l'expression mathématique de ce pouvoir de séparation :

$$\Delta pI = pI_1 - pI_2 = \left[ \frac{\left( D \frac{dpH}{dx} \right)}{\left( E \frac{dU}{dpH} \right)} \right]^{1/2} \quad (\text{VII.18})$$

Cette expression montre qu'une bonne résolution sera obtenue pour les composés ayant un coefficient de diffusion faible et une pente de mobilité élevée pour leur point isoélectrique. Une bonne résolution sera aussi favorisée par un champ électrique élevé et un gradient de pH faible.

Comme nous avons vu dans le cas du pouvoir de séparation, le gradient de pH doit être faible alors que dans le cas de la capacité de pic le gradient de pH doit être élevé. Cependant, dans tous les cas, il est nécessaire d'avoir un gradient linéaire de pH, notamment dans la gamme efficace du gradient.



**Figure VII-24** Représentation de la séparation de deux composés amphotères avec un gradient de pH linéaire (a) et un gradient de pH en escalier (b). La longueur du support, correspondant à la direction du champ électrique est figurée en abscisse.

Comme le montre la Figure VII-24, un gradient de pH linéaire et un gradient de pH en escalier couvrant la même zone de pH sont représentés. Dans le cas où deux substances de points isoélectriques  $pI_1$  et  $pI_2$  focalisent respectivement en des points  $x_1$  et  $x_2$  suffisamment écartés l'un de l'autre pour que ces deux molécules soient séparées (Figure VII-24 a) ; ces mêmes molécules focalisent en des points  $x_1$  et  $x_2$  trop rapprochés pour qu'elles puissent être séparées (Figure VII-24 b).

### VII-3.2. Description de la Cellule

Un ensemble des montages expérimentaux pour la cellule verticale avec écoulement est montré dans la photo que nous avons fait figurer dans la Figure VII-25.



**Figure VII-25** *Dispositif expérimental pour l'étude de l'électrophorèse à focalisation dans une cellule verticale en écoulement.*

La cellule, représentée en Figure VII-26, a été usinée en polyméthacrylate de méthyle (Altuglass™) dans l'atelier de mécanique par M. Pascal BEURAIN, sous la direction de M. René LORRAIN. Elle consiste en une boîte de forme parallélépipédique avec deux plaques principales, larges de 240 mm, longues de 330 mm et de 200 d'épaisseur, et placées face à face à une distance l'une de l'autre de 2 mm pour former la chambre de séparation. De chaque côté de ces deux plaques est fixée une autre plaque usinée dans le même matériau (de 100 mm de largeur, 350 mm de hauteur et 10 mm d'épaisseur) où a été creusée une longue et étroite chambre pour l'électrode : chacune des deux électrodes est constituée d'une tige de titane platiné de 2 mm de diamètre et de 350 mm de long, et est reliée au générateur de tension programmable utilisé pour les essais en milieu immobile. La cellule est remplie d'un garnissage de billes de verre de 160  $\mu\text{m}$  de diamètre utilisées pour les essais précédents. Un léger tassement mécanique permet la répartition satisfaisante des billes pour former le lit fixe de faible épaisseur. Comme pour les essais en milieu immobile, le garnissage de verre est rincé soigneusement avant chaque expérience afin de désorber des espèces

ioniques présentes à la surface et dont la présence pourrait altérer le déroulement des expériences.

Les étroits compartiments des électrodes sont séparés de la chambre d'électrophorèse par une membrane anionique près de l'anode et cationique près de la cathode (Rhône-Poulenc) : ces membranes sélectives, mais mécaniquement assez résistantes, permettent d'éviter les fuites des anions de l'EDTA vers l'anode (et leur destruction faradique à sa surface) et l'accumulation de cation comme  $K^+$  au voisinage de la cathode. La focalisation, quant à elle, assurera une certaine convergence des espèces métalliques dans la chambre, ce qui devrait rendre négligeable la perte en ions de terre rare.

En bas de la cellule est fixée une autre plaque d'Altuglass™ de dimensions 240 x 100 et de 20 mm d'épaisseur servant de fond de cellule : cette plaque est perforée de 23 trous taraudés régulièrement placés selon une ligne et munis de vis en acier inoxydable pour l'évacuation de la solution. Le raccordement est fait avec 23 petits tuyaux souples en Tygon™ de 0,63 mm de diamètre interne reliés à la pompe péristaltique à 40 canaux (Ismatec type BVK - MS/CA8-6). Un fin treillis de polyamide est placé sur la plaque inférieure pour éviter l'écoulement des billes de verre en dehors de la chambre de séparation, à travers les tubes de sortie. L'alimentation en solution est répartie à travers les douze trous perforés dans le couvercle de la cellule : la solution est véhiculée par la pompe péristaltique et douze tubes de Tygon™ de 0,89 mm de diamètre interne sont montés sur les canaux libres de la pompe. Le diamètre interne des tubes d'alimentation a été choisi de manière à permettre un débit environ deux fois supérieur à celui circulant dans un tube d'évacuation. La tension mécanique des tuyaux sur les têtes des pompes permet un réglage plus précis des débits et l'étalonnage de la pompe a été fait soigneusement, canal par canal.

Une des plaques principales constituant la chambre de séparation, et dont nous avons parlé précédemment, a été évidée de 42 trous sur la face externe pour le logement des sondes de température (LM 35). Dans cette même plaque nous avons placé 42 sondes de platine pour mesurer le potentiel dans la cellule.

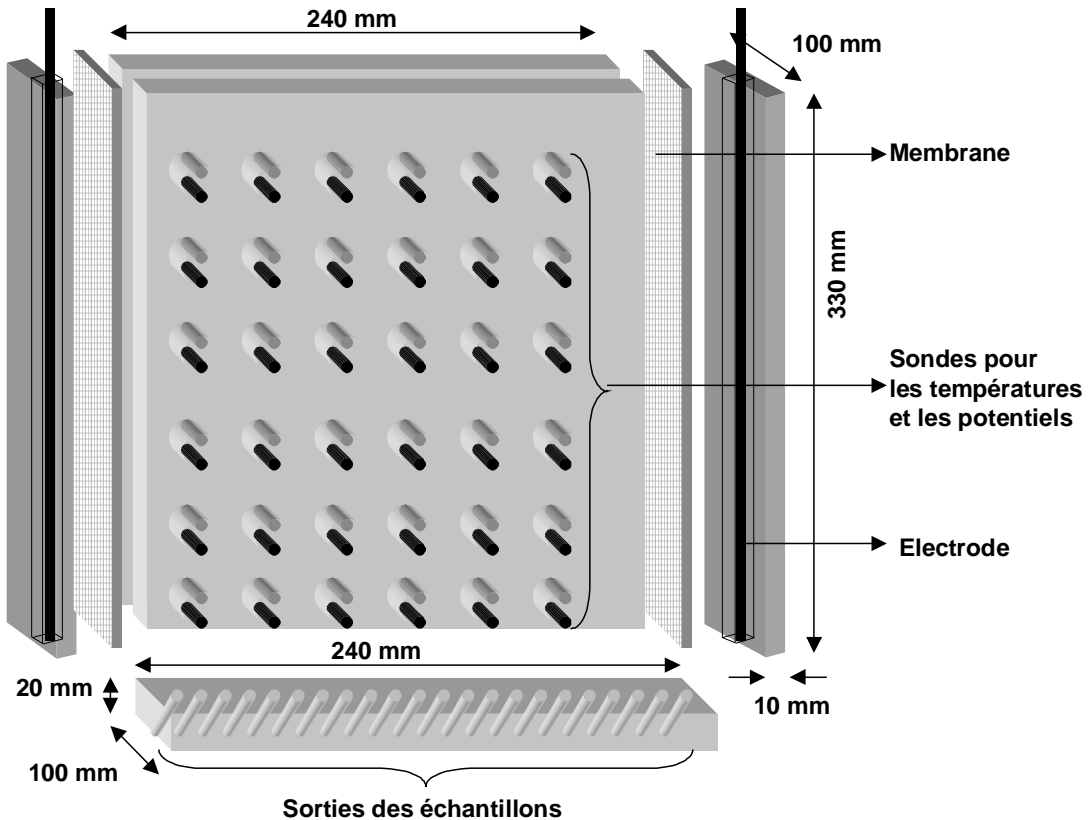


Figure VII-26 Schéma de la cellule verticale avec écoulement.

### VII-3.3. Méthode Expérimentale et d'Analyses

Le protocole expérimental a été établi à partir de la mise en route de la pompe péristaltique qui injecte les solutions en douze points d'alimentation en haut de la cellule. Le débit de la solution entrant et sortant de la cellule est choisi de manière à permettre un temps de passage suffisant pour l'établissement de la focalisation, et de l'ordre de grandeur du temps  $t_s$ , en tenant compte du volume offert à la solution. Ce volume est estimé à partir du volume total de la chambre, soit  $153,6 \text{ cm}^3$ , et de la porosité moyenne du lit, de l'ordre de 0,4 soit  $61,4 \text{ cm}^3$ .

La paroi transparente de la cellule laisse apercevoir le lit fixe et juger facilement de l'état de mouillage des particules de verre. Le réglage des deux pompes a été mis au point pour éviter l'assèchement de la cellule ou le débordement du liquide par les deux compartiments des électrodes. Après un certain temps d'écoulement pour avoir un débit stable, un flux continu et un état de mouillage du lit satisfaisant, on applique une différence de potentiel à chaque électrode pendant le temps d'expérience souhaité et on procède à l'acquisition des données : température, potentiel et courant de cellule. Le temps d'expérience doit être suffisamment long pour permettre le fonctionnement permanent de la cellule de séparation : ce temps doit être au minimum égal au temps de passage dans le lit poreux.



Après un certains temps, on procède à la collecte des échantillons en bas de la cellule avec un collecteur de 23 tubes d'environ 20 millilitres. Les mesures de pH et de conductivité des fractions, cette fois directement recueillies, ont été faites avec les mêmes appareils que pour les essais avec la cellule en milieu immobile. De même, l'analyse des éléments de terres rares a été réalisée par spectroscopie d'émission à plasma d'argon DCP.

Nous avons réalisé des expériences dans différentes conditions de gradients de pH: lorsque le gradient de pH était naturel, c'est à dire établi par l'électrolyse de l'eau, une seule solution de milieu tampon et de pH connu était alimentée à travers les douze points d'injection placés en haut de la cellule. Pour un gradient artificiel, l'alimentation était faite à l'aide de quatre solutions de pH différents selon une progression régulière : 2 - 2,5 - 3 et 3,5, ou bien 2,5 - 3 - 3,5 et 4 : la solution la plus acide était injectée par les trois tubes placés le plus près de l'anode, et la solution la plus neutre était injectée à travers les trois tubes placés le plus près du compartiment cathodique.

### VII-3.4. Acquisition de Données

L'acquisition de données a été faite avec le même matériel informatique que pour la cellule horizontale sans écoulement.

Dans ce cas, la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes variait entre 400 et 600 Volts, ce qui, compte tenu de la largeur de la cellule, correspond à un gradient de potentiel de l'ordre de  $2000 \text{ V m}^{-1}$ , valeur déjà considérée pour la cellule horizontale. Ainsi, nous avons réalisé, à l'aide de M. Claude GRANJEAN, ingénieur électronicien au laboratoire, un circuit imprimé pour convertir les signaux bruts pouvant atteindre 600 Volts en des signaux de 10 Volts maximum (voir Annexe E-2). Ici, l'acquisition a été faite avec 84 adresses des 96 disponibles sur les extensions des cartes : 42 étaient affectées aux sondes de température et 42 aux sondes de potentiel. Nous avons par ailleurs écrit un logiciel d'acquisition en langage C++ et l'avons compilé en DLL afin de pouvoir l'utiliser dans un autre programme développé dans l'environnement Matlab<sup>®</sup> 5.0 pour traiter les résultats obtenus.

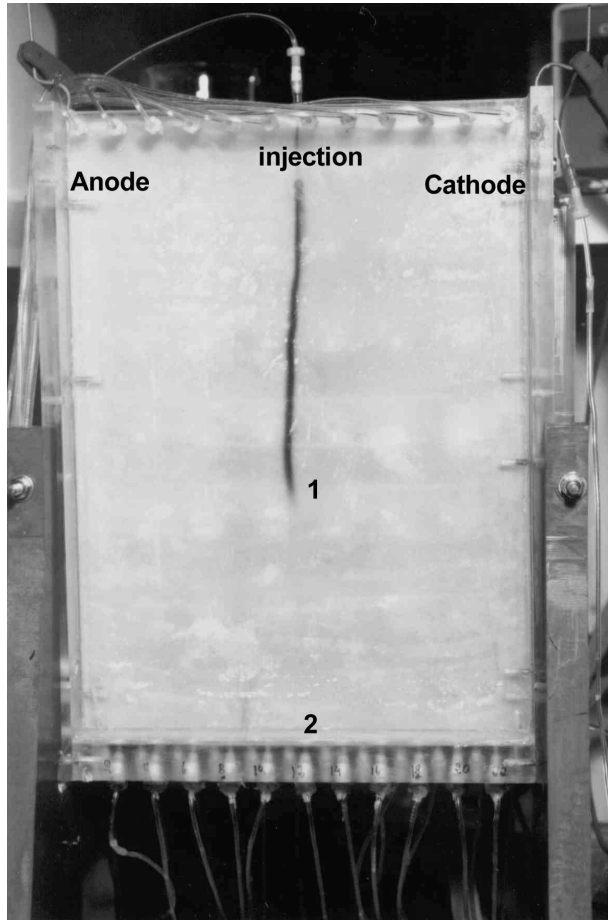
### VII-3.5. Résultats Expérimentaux

#### VII-3.5.1. Evaluation de la Distribution du Profil de l'Écoulement et de pH avec un Traceur

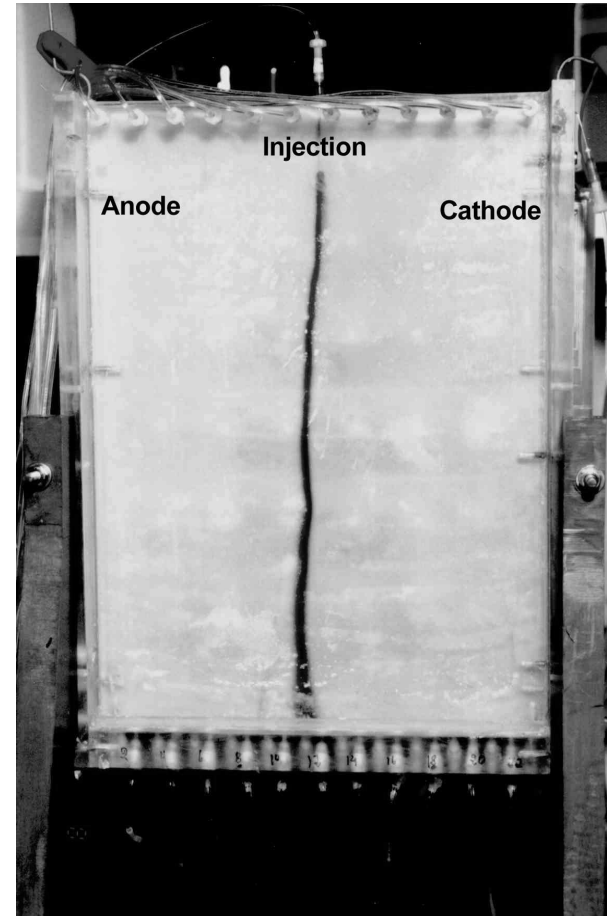
La répartition du fluide dans la cellule ainsi que le temps de passage ont été étudiés expérimentalement en faisant écouler une solution et en injectant un colorant afin de visualiser son écoulement dans le lit fixe. Dans un premier temps, nous avons étudié la dispersion transversale du traceur en présence d'un écoulement forcé de la solution (acétate de sodium à 0,0025 M et à pH de 5,7), sous un débit global de  $4,7 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Le colorant était une solution de bromophénol à 400 mg/l et fut injecté à un débit de  $1,8 \text{ cm}^3/\text{min}$  avec une pompe

auxiliaire en un point situé à 13 cm de l'anode. A partir des photos des Figures VII-27a et b, nous pouvons constater que la dispersion transversale n'est pas très importante comme le montrent les filets étroits du traceur coloré. Par ailleurs, le prélèvement des fractions par les tubes d'évacuation montre que le débit est relativement uniforme, dans une fourchette de l'ordre de 10%, indiquant une distribution satisfaisante du fluide.

Par conséquent, nous avons estimé le temps de passage du liquide dans la cellule en chronométrant le temps parcouru par l'extrémité inférieure du filet entre les points 1 et 2 indiqués sur la photo de la Figure VII-27a. Pour les conditions opératoires données précédemment, le temps mesuré, puis rapporté à la longueur totale de la cellule conduit à un temps de passage voisin de 9,5 minutes. Ce temps est en assez bon accord avec l'estimation théorique faite par le rapport du volume offert au liquide, estimé précédemment à  $61 \text{ cm}^3$ , et au débit global de liquide.



(a)



(b)

**Figure VII-27** Profil de la dispersion du flux avec un traceur injecté à 13 cm de l'anode pour calculer le temps de passage dans la cellule : (a) les point 1 et 2 délimitent une distance pour l'estimation du temps de passage (b) fin d'expérience.

### VII-3.5.2. Evaluation de la Focalisation du Complexe Cérium-EDTA avec un Gradient de pH Naturel

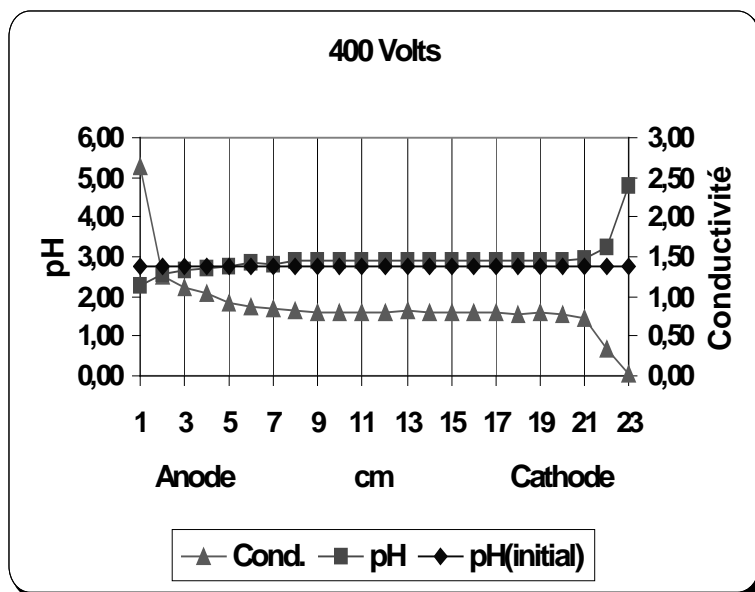
Comme dans le cas de la cellule en milieu immobile, la potentialité de la technique de séparation a tout d'abord été abordée par l'évaluation de la focalisation d'un seul élément de terre rare : nous décrivons ci-dessous les résultats d'un essai de focalisation de cérium trivalent à 0,001 M complexé par de l'EDTA à même concentration, sous une tension de 400 Volts. La courbe d'étalonnage du dosage de cérium par plasma DCP et les tableaux de calculs afférents sont reportés en Annexe G. Le courant de cellule était relativement constant autour de 12 mA, correspondant à une puissance électrique globale proche de 5 Watts.

#### **Profils de pH, de Conductivité et de Concentrations**

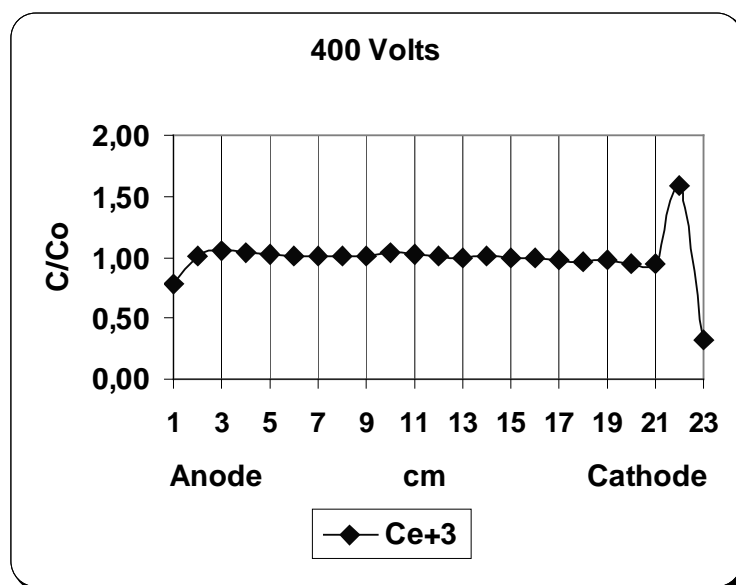
La Figure VII-28 montre les profils de pH et de conductivité dans la partie inférieure de la cellule, douze minutes après le démarrage de l'expérience, c'est à dire après fermeture du circuit électrique : à ce temps, on a remarqué que la distribution de potentiel dans la moitié inférieure de la cellule ne variait plus et que, sur ce plan, un état stationnaire semblait être atteint (Figure VII-31 d). Le profil de pH à ce temps semble bien établi, c'est à dire relativement constant autour de 3 dans une large partie de la cellule; cependant, et de manière logique, les fractions recueillies dans les régions latérales de la chambre ont des pH modifiés par la présence des électrodes: pH plus faible près du compartiment anodique et plus élevé au voisinage de la cathode. Le fait d'avoir laissé le pH s'établir dans la cellule avec une alimentation unique explique ce profil global.

Le profil de conductivité tracé en Figure VII-28 présente une allure contraire à celle du pH. La conductivité des fractions issues de la partie centrale de la chambre est relativement uniforme. En revanche, la production d'ions  $H^+$  à l'anode augmente, de manière prévisible, la conductivité des fractions recueillies près de cette électrode; de même, l'augmentation du pH au voisinage de la cathode réduit la conductivité de la solution, de par la concentration plus faible en ions  $H^+$  de forte mobilité.

Afin de vérifier si la focalisation pouvait être réalisée dans ces conditions expérimentales, nous avons tracé en Figure VII-29 les profils de concentration  $C$  en cérium rapportée à la concentration totale initiale  $C_0$  selon la position dans la cellule à une tension appliquée de 400 Volts. On observe que le pic de concentration se situe dans une gamme de pH qui varie entre 3 et 4, comme l'indique la Figure VII-28, en accord qualitatif avec la valeur du point isoélectrique de cet élément de terre rare. La faible focalisation du cérium dans la cellule est causée par le profil de pH assez peu favorable, et peut être, dans une certaine mesure, à un temps de passage dans la cellule relativement court, pour la valeur modérée du champ électrique appliqué, 1600 Volts  $m^{-1}$ .



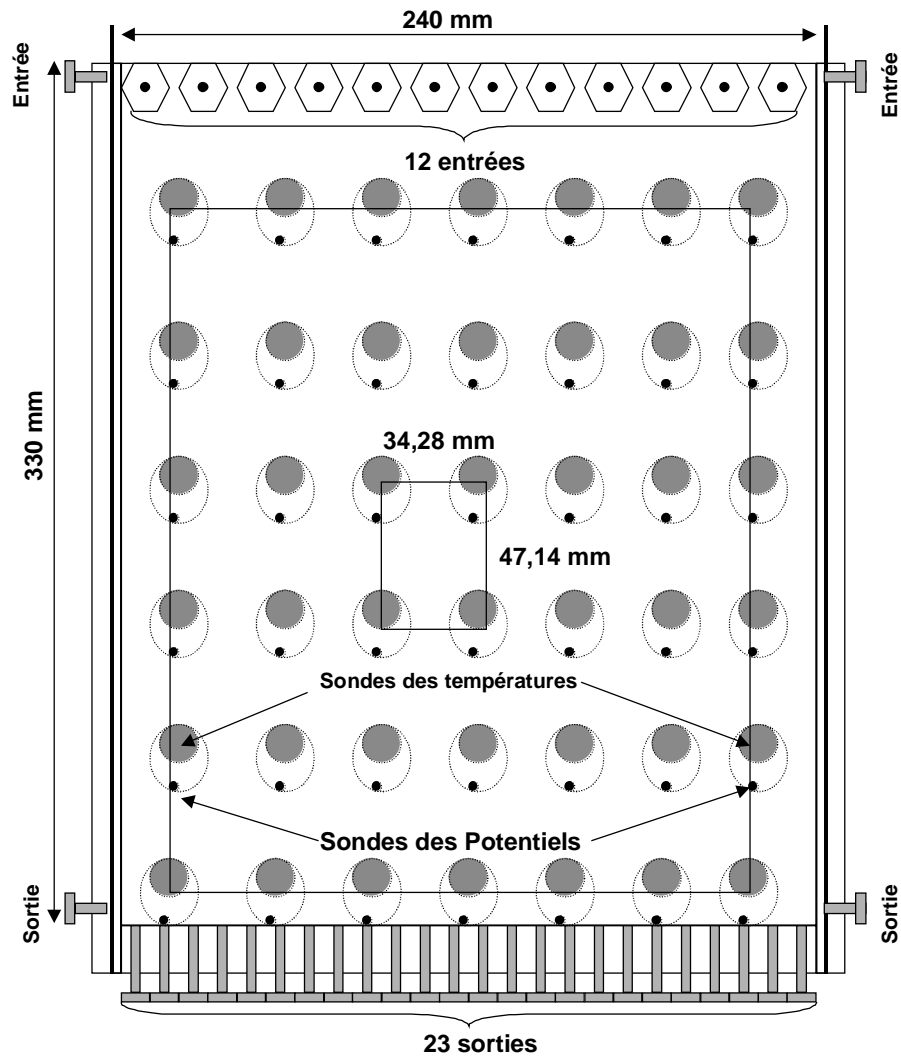
**Figure VII-28** Profils de pH, de conductivité (mS/cm) dans la cellule à l'issue d'essais de focalisation en utilisant une solution de CeY à 0,001 M. Tension appliquée: 400 Volts pendant trente minutes .



**Figure VII-29** Profil de concentration en cérium dans la cellule à l'issue d'essais de focalisation en utilisant une solution de CeY à 0,001 M. Tension appliquée: 400 Volts pendant trente minutes .

### Distribution du Potentiel et des Températures

Les distributions de potentiel et de température ont été enregistrées à l'aide des 42 sondes réparties dans une des deux plaques principales de la cellule (Figure VII-30). Le potentiel est mesuré par rapport à celui de la cathode.



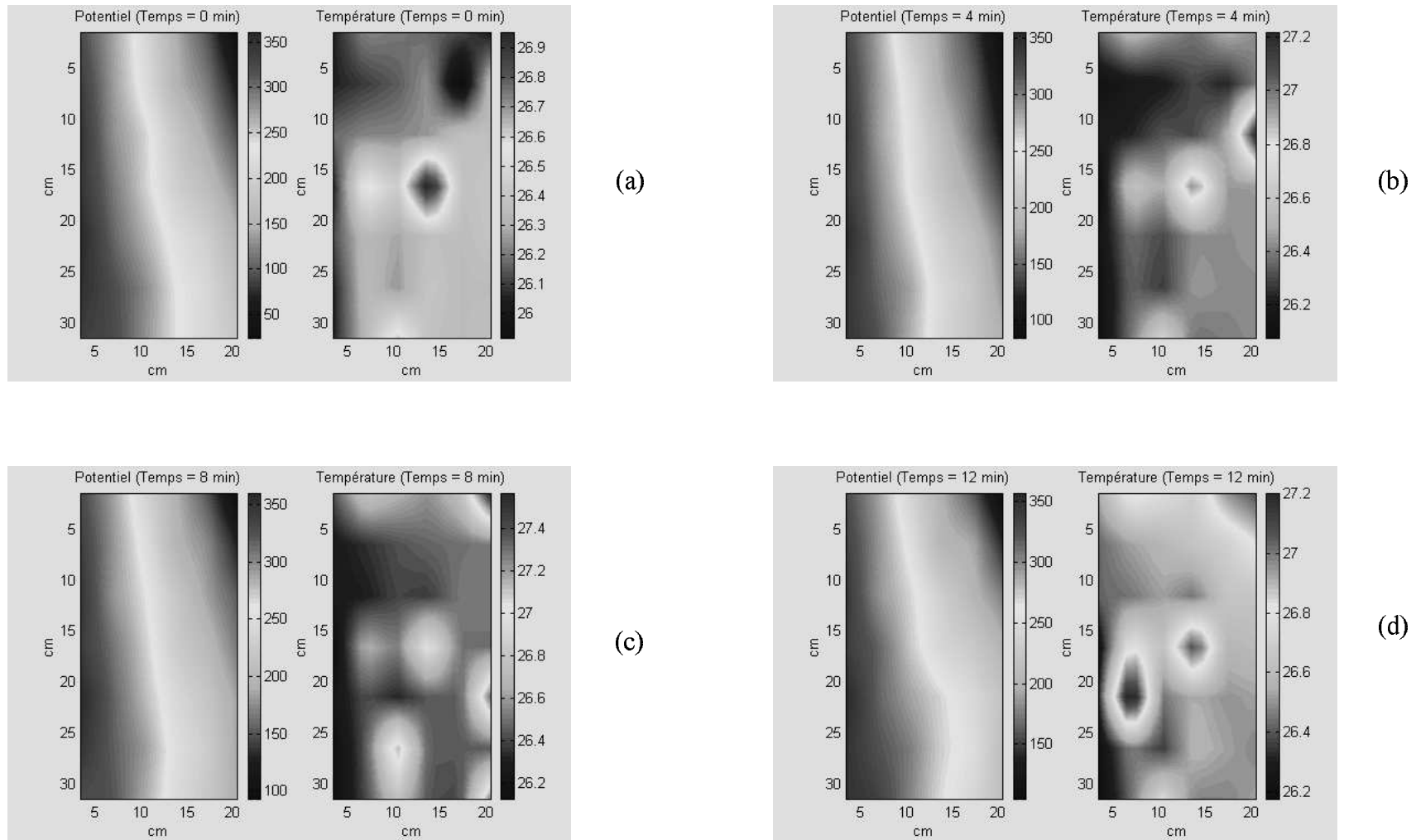
**Figure VII-30** Schéma de la cellule avec la représentation de la zone de mesure de potentiel et de températures

Les Figures VII-31 a-d présentent ces distributions sous forme de lignes isovaleurs de ces deux grandeurs pour plusieurs temps : les graphes ne représentent que la partie de la chambre où sont situées les deux types de sondes, ainsi, les abscisses de toutes ces illustrations ne varient pas entre 0 et 24 cm, mais dans un domaine un peu moins large, et il en est de même selon la hauteur de la cellule (Figure VII-30). L'acquisition a été conduite selon une démarche décrite précédemment en temps réel et, à chaque minute, les résultats sont affichés sous forme graphique à l'écran. Le programme utilisé dans l'environnement Matlab<sup>®</sup> 5.0 fait l'interpolation des valeurs instantanées enregistrées sur la carte d'acquisition de données. A titre d'information, nous ne montrons dans ces figures que quatre résultats de

distributions obtenues pendant l'expérience, avant la collecte des fractions pour les mesures de pH et de conductivité et leur analyse. La distribution du potentiel de solution s'établit progressivement pendant les premières minutes de l'essai, comme le montrent les Figures (a-c).

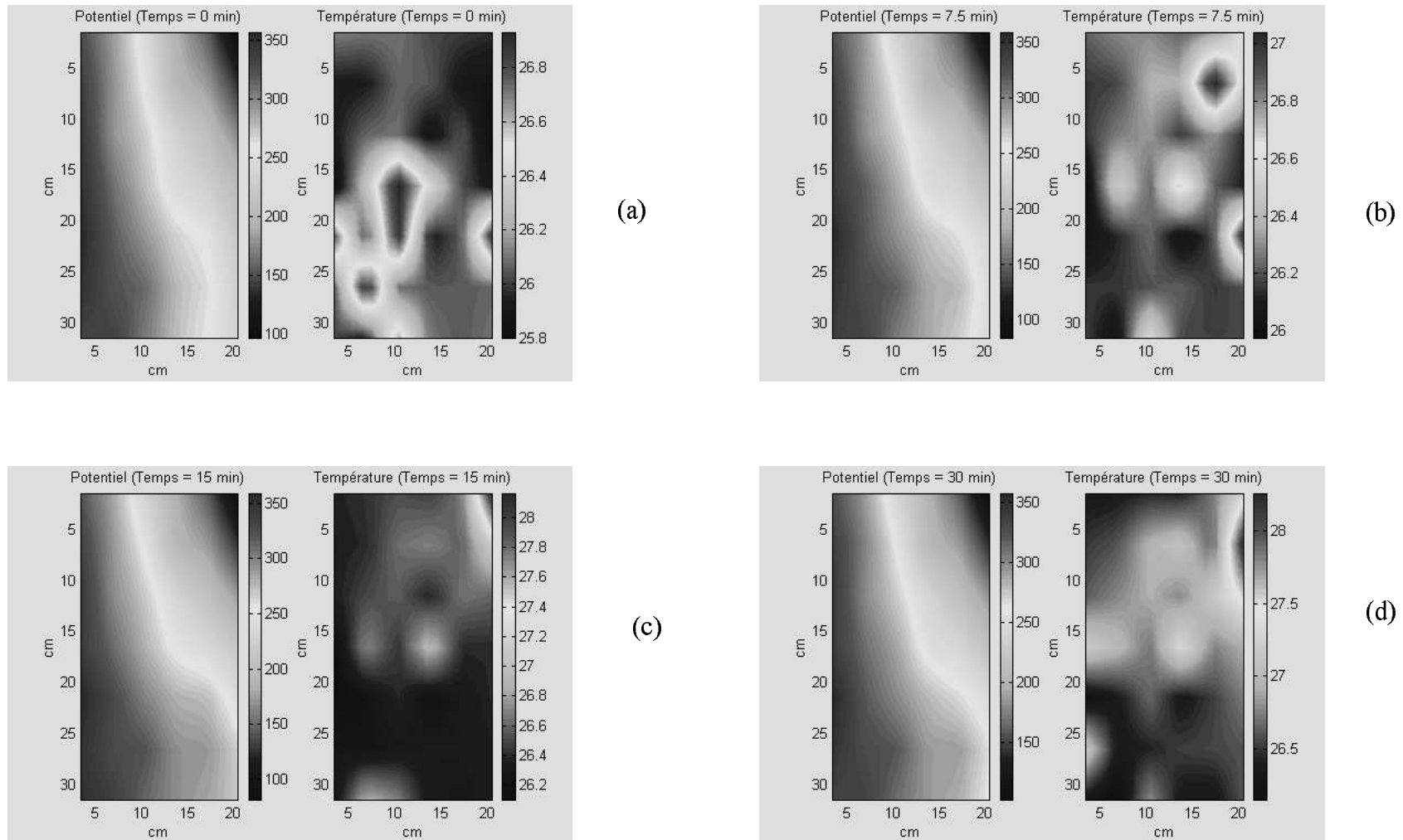
Les résultats présentés en Figures VII-32 (a-d), et enregistrés pendant la collecte des solutions d'une durée supplémentaire de trente minutes présentent des allures comparables à ceux de la Figure VII-31 d. Toutefois, la comparaison des distributions des Figures VII-31 et VII-32 montre que la durée de 12 minutes, que nous avons choisie comme permettant d'avoir un profil de pH stable dans la partie inférieure de la cellule, n'était en fait pas suffisante. Nous avons observé lors de l'essai que le potentiel devient plus élevé dans cette partie de la cellule 27 minutes environ après avoir commencé à collecter les fractions liquides, phénomène observable par comparaison des Figures VII-32 c et d.

Les distributions de température reportées dans les Figures VII-31 et VII-32 sont de moins en moins uniformes au cours du temps. L'interprétation des variations n'est pas très aisée en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu et également des faibles variations enregistrées, inférieures au degré Celsius pendant les premières minutes de l'expérience, malgré l'étalonnage rigoureux des 42 sondes avant les essais et l'entrée des constantes d'étalonnage dans le programme de conversion tension - température. L'écart de température devient plus important en fin d'expérience pour atteindre 2 °C entre le bas de la cellule, région la plus "froide", et la partie supérieure, près de la cathode. Cet échauffement préférentiel semble correspondre à la valeur plus forte du pH et à la résistivité plus élevée de la solution à cet endroit. Dans la cellule en écoulement, la relation de continuité du champ électrique impose toujours une valeur nulle de la divergence de la densité de courant. Négligeant en première approximation les flux de transport par migration et diffusion selon l'axe vertical des y, on déduit que la densité de courant serait uniforme selon l'axe des x. La densité de puissance électrique dissipée par effet Joule étant proportionnelle au carré de la densité de courant et à la résistance locale, on retrouve le résultat expérimental selon lequel la solution s'échauffe principalement près de la cathode.



**Figure VII-31** Distribution du potentiel et des températures dans la cellule avec une solution de CeY à 0,001 M à 400 Volts : (a) temps initial ; après (b) 4 minutes ; (c) 8 minutes et (d) 12 minutes d'expérience *avant* la collecte des échantillons.





**Figure VII-32** Distribution du potentiel et des températures dans la cellule avec une solution de CeY à 0,001 M à 400 Volts : (a) temps initial ; après (b) 7,5 minutes ; (c) 15 minutes et (d) 30 minutes d'expérience **après** la collecte des échantillons.

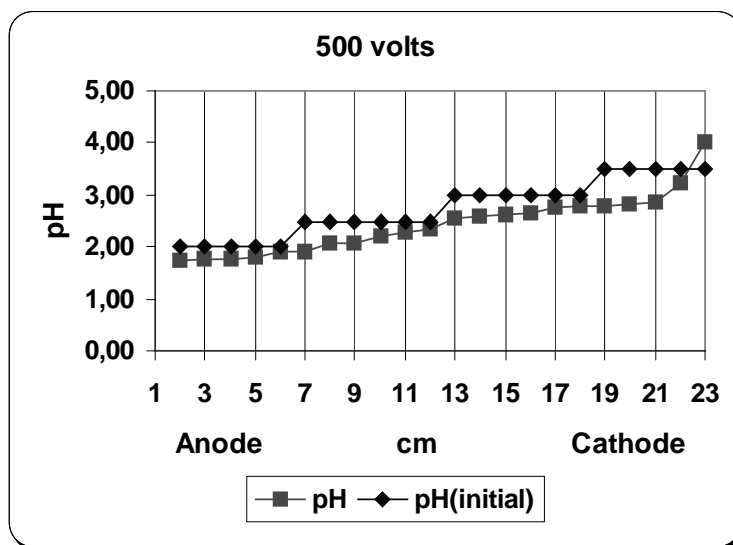
### VII-3.5.3. Evaluation de la Séparation d'un Mélange du Complexe Cérium-Praséodyme-EDTA avec un Gradient de pH Artificiel

Ce paragraphe est consacré à notre objectif principal qui est l'étude de la séparation de terres rares par isoélectrofocalisation dans un procédé continu. Il ne s'agit que de résultats d'essais préliminaires pour le démarrage d'une étude plus importante menée en profondeur, portant sur l'influence des paramètres opératoires sur les performances d'un procédé préparatif d'électrophorèse à focalisation.

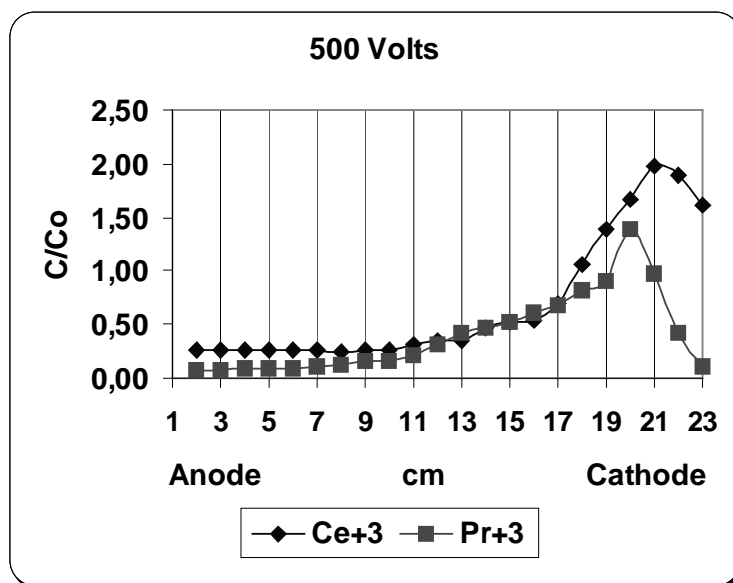
#### **Profils de pH et de Concentrations**

Les essais décrits dans le paragraphe précédent avec un profil de pH naturel avaient conduit à une médiocre focalisation de l'élément de terre rare. Pour l'essai que nous décrivons ici, nous avons opéré avec un gradient de pH artificiel. Le mélange de complexes de terres rares (cérium et praséodyme à  $5 \cdot 10^{-4}$  M en chaque élément) avec l'EDTA a été alimenté en haut de cellule sous la forme de quatre fractions de pH différents : 2,0 - 2,5 - 3,0 et 3,5 réparties en groupe de trois tubes. Le débit d'alimentation était fixé à  $4,7 \text{ cm}^3/\text{min}$ , comme pour les essais précédents et une tension de 500 Volts a été appliquée pendant une heure. Le courant était relativement stable et de l'ordre de 24 mA pendant la durée de l'expérience. Après une période de trente minutes, on procède à la collecte des échantillons pour la mesure du pH et l'analyse chimique par plasma. La Figure VII-33 montre une bonne conservation du profil de pH des fractions recueillies en comparaison avec celui des solutions d'alimentation. On remarque toutefois une certaine baisse du pH entre l'entrée de la cellule et la sortie.

Les profils de concentrations des deux éléments de terre rare sont reportés en Figure VII-34. Les profils présentent deux pics de concentration relativement bien résolus, et la technique du gradient de pH artificiel semble être plus efficace pour la focalisation que l'établissement naturel de ce profil. Le lieu des maximum de pics correspond assez bien aux points isoélectriques des deux terres rares considérées, et la focalisation du praséodyme a lieu, en accord avec les résultats du chapitre VI, à un pH inférieur à celle du cérium. La séparation des deux éléments, bien que montrée par cet essai préliminaire, est malgré tout assez faible, avec un faible écart entre les positions des deux pics (de l'ordre du centimètre) et une largeur de pic à mi-hauteur de l'ordre de trois centimètres. La vitesse hydrodynamique de la solution, d'une fraction de millimètre par secondes, est probablement plus élevée que la vitesse de migration sous l'action du champ électrique, et d'autres essais réalisés avec des débits de pompe plus faibles et, éventuellement une tension plus élevée, devraient confirmer cette hypothèse.



**Figure VII-33** Profils de pH dans la cellule à l'issue d'essais de focalisation en utilisant une solution des complexes Ce-Pr de l'EDTA à 0,0005 M. Tension appliquée: 500 Volts pendant trente minutes.

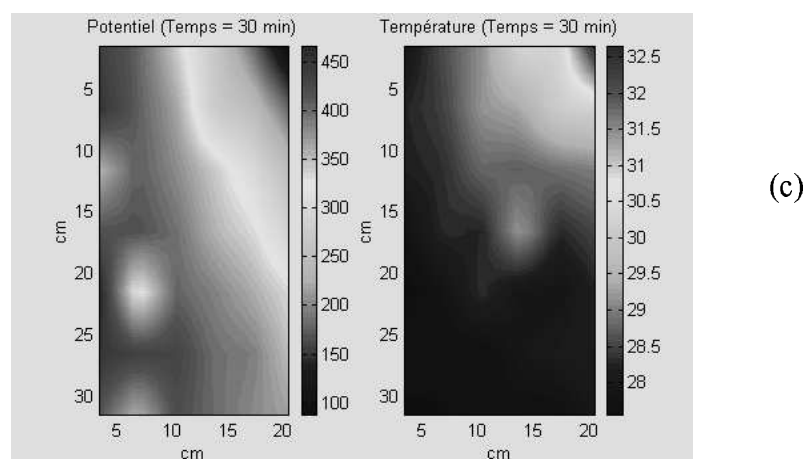
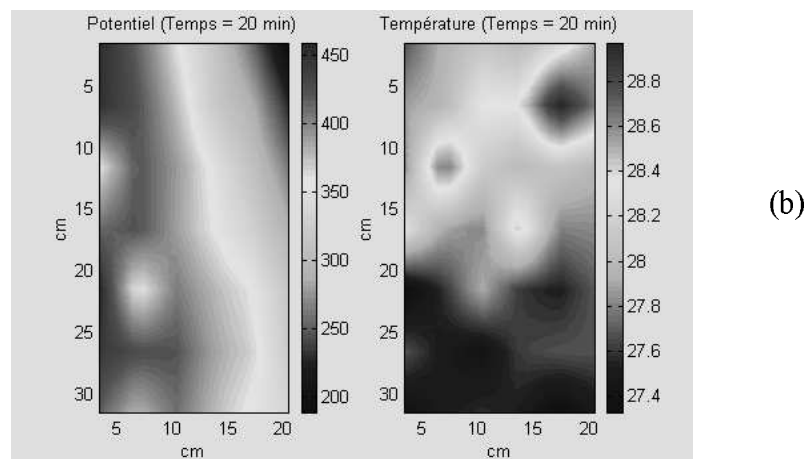
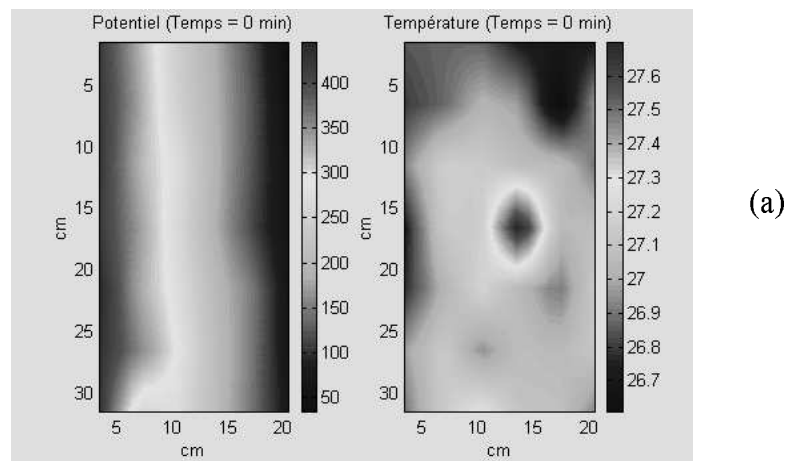


**Figure VII-34** Profil de concentration en cérium et en praséodyme dans la cellule à l'issue d'essais de la focalisation en utilisant une solution de complexes Ce-Pr de l'EDTA à 0,0005 M. Tension appliquée: 500 Volts pendant trente minutes

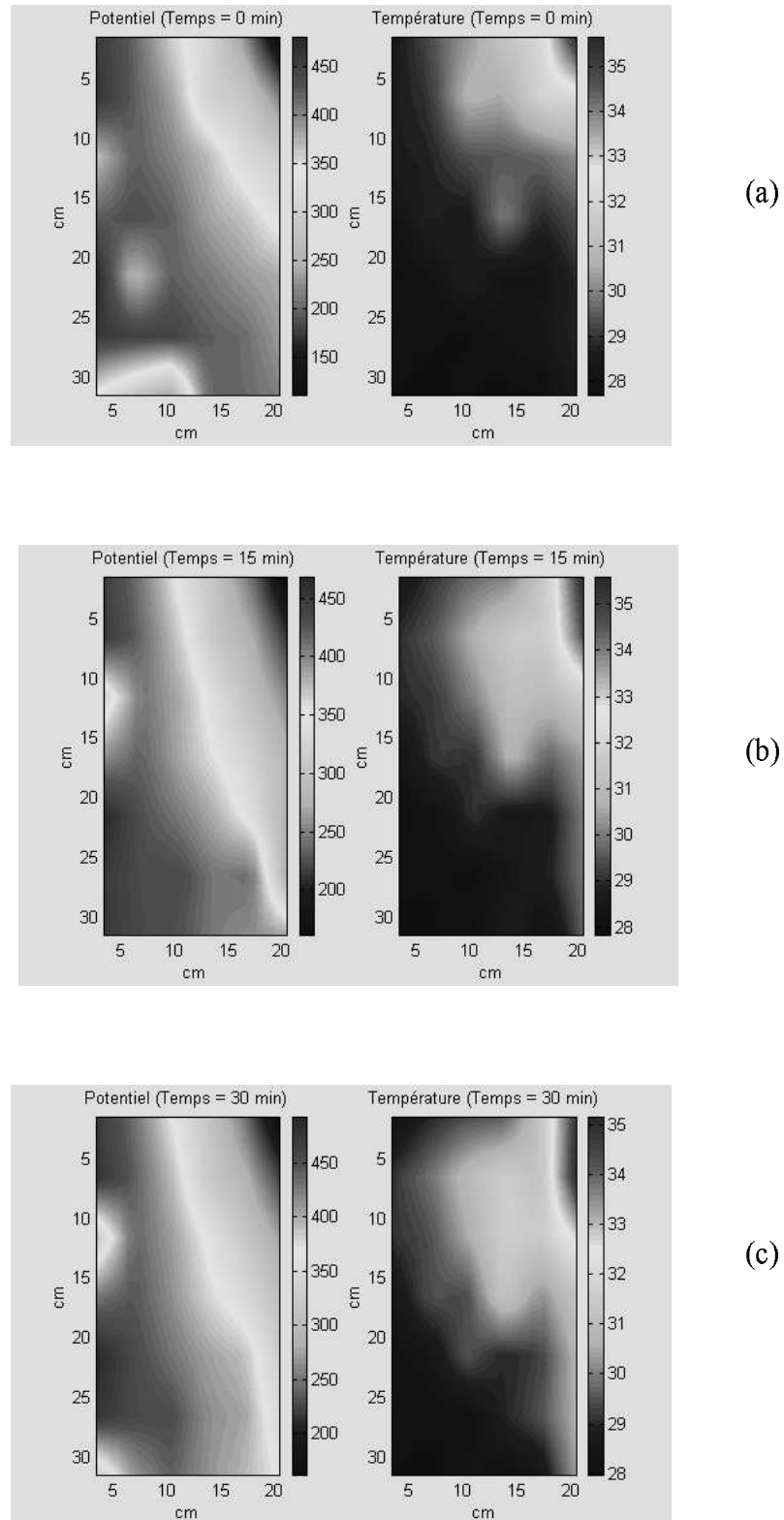
### **Distribution du Potentiel et des Températures**

Les Figures VII-35 (a-c) et VII-36 (a-c) présentent les distributions du potentiel et des températures. Ce qui est remarquable dans la Figure VII-35 (a), c'est que les lignes isopotentielles sont sensiblement verticales au début d'expérience, correspondant à des gradients de potentiels qui ne dépendent que de  $x$ . Après quelques minutes, le profil de pH commence à évoluer et la distribution devient bidimensionnelle, avec des gradients de potentiels plus importants près de la cathode et en haut de la cellule, comme le montrent la Figure VII-35 b et les figures suivantes. Qualitativement les allures des distributions enregistrées à 500 Volts ne varient pratiquement plus au delà de 20 minutes et l'état électrique stationnaire semble être atteint à ce temps.

Les résultats pour les températures sont également montrés dans les Figures VII-35 (a-c) et VII-36 (a-c). Dans ce cas, on constate toujours l'augmentation de température dans la partie supérieure de la cellule du côté de la cathode comme nous l'avons vu dans les résultats de l'essai de focalisation. Par ailleurs, la différence de température observée ici est beaucoup plus importante et de l'ordre de 7 à 8 °C pour les conditions opératoires considérées. L'élévation de la température résulte de la production de la chaleur par effet Joule et de son évacuation par le fluide en circulation et les pertes thermiques. L'élévation de température locale mise en évidence expérimentalement pourrait constituer un problème réel dans un procédé continu et il faudrait envisager la thermostatisation de la cellule.



**Figure VII-35** Distribution du potentiel et des températures dans la cellule avec une solution de Ce et Pr à 0,0005 M complexés à l'EDTA à 500 Volts: (a) temps initial ; Après (b) 20 minutes et (c) 30 minutes d'expérience *avant* la collecte des échantillons.



**Figure VII-36** Distribution du potentiel et des températures dans la cellule avec une solution de Ce et Pr à 0,0005 M complexés à l'EDTA à 500 volts : (a) temps initial ; Après (b) 15 minutes et (c) 30 minutes d'expérience **après le début de la collecte des échantillons.**

## NOMENCLATURES

C	concentration	[mole l <sup>-1</sup> ]
D	coefficient de diffusion	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
E	champ électrique	[V m <sup>-1</sup> ]
F	constante de Faraday	[C equiv <sup>-1</sup> ]
i	densité de courant	[A m <sup>-2</sup> ]
R	constante molaire des gaz	[8,3 14 J K <sup>-1</sup> mole <sup>-1</sup> ]
t	temps	[s]
T	température	[K]
U <sub>c</sub>	potentiel à la cathode	[Volts]
x	cordonnée dans la direction de la largeur de la cellule	[m]
y	cordonnée dans la direction de la hauteur de la cellule	[m]
z	valence	

### *Indices :*

EDTA	complexant
c	cathode
i	espèce ionique
M	espèce métallique

### *Symboles grecs :*

Φ	potentiel	[Volts]
κ	conductivité électrique	[Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BIER, M. "Electrophoresis: Theory, Methods and Applications." **Vol. I**, Academic Press, New York, 1959.
- FLETCHER, C. A. J. "Computational Techniques for Fluid Dynamics." **Volumes I, II**, Springer, Berlin, 1988.
- PLETCHER, D. "Industrial Electrochemistry." , Chapman et Hall, New York, 1982.
- RILBE, H. (1973). "Historical and Theoretical Aspect of Isoelectric Focusing.", *Ann. NY. Acad. Sci.*, **209**, 11-22.
- SVENSSON, H. (1961). " Isoelectric Fractionation, Analysis and Characterization of Ampholytes in Natural pH Gradients . I The Differential Equation of Solute Concentrations at a Steady and its Solution for Simple Cases.", *Acta. Chem. Scand.*, **15**, 325-341.
- THORMANN, W., R. A. MOSHER et M. BIER (1986). "Experimental and Theoretical Dynamics of Isoelectric Focusing. Elucidation of a General Separation Mechanism.", *Journal Chromatography*, **351**, 17-29.
- VESTERBERG, O. et H. SVENSSON (1966). " Isoelectric Fractionation, Analysis and Characterization of Ampholytes in Natural pH Gradients . Part IV .", *Acta Chem. Scand.*, **20**, 820-834.
- WEAST, R. C. "Handbook of Chemistry and Physics." , CRC Press, 1996.





## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail était l'étude des phénomènes de transport d'ions sous l'effet d'un champ électrique dans un milieu poreux afin d'estimer les potentialités d'un procédé de séparation de terres rares (lanthane, cérium, praséodyme et néodyme) par électrophorèse à focalisation.

L'idée d'appliquer cette technique de séparation aux terres rares n'est pas nouvelle et des chercheurs helvétiques avaient déjà montré, il y a plus de quarante ans, que les propriétés amphotères de ces éléments - à l'état trivalent - en milieu complexant permettaient leur séparation par électrophorèse à focalisation. Pour ces éléments, cette technique repose sur le subtil équilibre entre cation libre,  $M^{3+}$ , et espèce complexée  $MY^-$  et les phénomènes de migration (électrophorèse) et de complexation constituent un ressort, ou un pendule, dont le mouvement s'amortit bien vite pour concentrer, si le profil de pH le permet, l'élément à son point isoélectrique. Cependant leurs travaux n'avaient pas abouti sur des procédés de taille pilote, voire industrielle, et les résultats obtenus ne permettaient guère d'imaginer les verrous de la méthode. Par ailleurs, si la méthodologie des procédés d'électrophorèse continue, reposant sur une différence de mobilité électrophorétique, a fait l'objet d'importants travaux en physico-chimie et en génie chimique, l'électrophorèse à focalisation semble avoir été moins étudiée, en dépit d'ouvrages généraux comme celui de BIER.

A travers les résultats de la littérature, il est vite apparu nécessaire d'aborder une approche progressive, en rassemblant pièce par pièce le puzzle du procédé et, ainsi, des efforts importants ont porté sur les équilibres de complexation des quatre éléments de terre rare - entre  $M^{3+}$  et  $MY^-$  - la détermination des constantes de protonation des anions complexés  $MY^- \leftrightarrow HMY$ , dans le but d'estimer la mobilité électrophorétique effective des éléments de terre rare en fonction du pH. La détermination des points isoélectriques était alors immédiate.

La focalisation des terres rares étant mieux connue, du moins dans ses aspects physico-chimiques, nous avons cherché à la mettre en œuvre dans deux cellules d'électrophorèse de laboratoire, tout en essayant d'enregistrer, autant que faire se peut, les variations dans le temps et dans l'espace des grandeurs importantes telles que le courant, le potentiel de solution, la température, le pH ou la concentration en terres rares. La mise au point des techniques de mesure, par analyse chimique ou par enregistrement en ligne de certaines grandeurs au moyen de capteurs de température et de potentiel reliés à des multiplexeurs contrôlés par des logiciels d'acquisition et de traitement des données, a représenté une partie importante de nos travaux. En absence de convection forcée de la solution électrolytique, nous avons pu observer l'établissement au cours du temps des profils de concentration et de potentiel à l'aide de l'outil de mesure décrit plus haut. Le temps d'établissement de la focalisation est de l'ordre de grandeur du temps requis par un ion pour parcourir une distance égale à une fraction de la largeur de la cellule d'électrophorèse. Les essais réalisés en milieu immobile ont permis de déterminer, de manière logique et interprétable, les conditions opératoires conduisant à la focalisation.

L'acquis technique et scientifique a été appliqué au cas d'une cellule continue, plus proche d'un procédé de séparation par électrophorèse. Les premiers essais réalisés ont permis de prouver la faisabilité de la focalisation et de séparation de deux éléments de terre rares. Il apparaît nécessaire d'imposer un gradient de pH par l'alimentation fractionnée de solutions tampons de pH progressif dont la gamme encadre les points isoélectriques des éléments de terre rares considérés. De même le temps de passage dans la cellule doit être suffisant pour permettre le déplacement électrophorétique de l'élément vers son point isoélectrique.

Les essais préliminaires présentés ici devraient être suivis d'une importante étude expérimentale visant à mettre au point les conditions opératoires pour la séparation efficace d'un élément de terre rare d'un Mischmetall. Techniquement, le meilleur contrôle du gradient de pH, l'application d'un champ électrique suffisant et le maintien d'un temps de passage assez grand devraient permettre cette séparation. Par ailleurs, sur le plan fondamental, il resterait à poursuivre la modélisation des phénomènes de transport couplés aux équilibres chimiques. Les performances d'un procédé de séparation d'électrophorèse par focalisation semblent limitées par quelques variables essentielles:

- la concentration encore faible des éléments de terre rare, de l'ordre d'une mole par mètre cube, soit quelques centaines de ppm,
- le temps de passage important dans des les cellules d'électrophorèse,
- l'élévation de la température, fonction de la puissance électrique presque exclusivement dégradée en chaleur par effet Joule,
- et on peut s'interroger sur les améliorations possibles.

De manière approximative, l'augmentation de la concentration en sels de terre rare augmente de presque autant la conductivité de la solution et, à tension de cellule imposée (pour maintenir l'intensité du champ électrique), la puissance thermique dégagée de ce même facteur. Il serait nécessaire d'équiper la cellule d'échangeurs de chaleur afin de maintenir la température de la solution à des niveaux acceptables, mais se pose par ailleurs le problème de la puissance électrique consommée.

Par ailleurs, les quelques avancées dans la compréhension des phénomènes de transport liés aux équilibres chimiques pourraient être appliquées au domaine de la remédiation des sols par voie électrique: ces techniques de plus étudiées en Europe et aux Etats Unis reposent sur les mêmes phénomènes physiques et connaissent un essor important. Malgré le coût énergétique probablement conséquent de la technique de remédiation, nos travaux pourraient être orientés vers ce thème.

<b>CHAPITRE VII .....</b>	<b>99</b>
<b>VII - ETUDE DE LA SEPARATION DE TERRES RARES PAR ISOELECTROFOCALISATION DANS UN MILIEU POREUX .....</b>	<b>100</b>
<b>VII-1. Mise au Point des Paramètres Opératoires dans une Cellule Horizontale sans Ecoulement.....</b>	<b>100</b>
VII-1.1. Introduction.....	100
VII-1.2. Description de la Cellule .....	101
VII-1.3. Méthodes Expérimentales et Analytiques .....	103
VII-1.4. Acquisition de Données.....	104
VII-1.5. Approche théorique de la Focalisation dans une Cellule Discontinue.....	105
VII-1.5.1. Gradient de pH et Processus à l'Electrode .....	105
VII-1.5.2. Focalisation et répartition des charges dans la cellule .....	105
VII-1.5.3. Tentative de Modélisation du Fonctionnement de la Cellule .....	106
VII-1.6. Profils de pH Naturels et Observation à l' Aide d'un Colorant .....	110
VII-1.7. Essais de Focalisation de Praséodyme Complexé avec l'EDTA.....	113
VII-1.7.1. Profils de pH et de Conductivité.....	113
VII-1.7.2. Profils de Concentrations.....	115
VII-1.7.3. Profil de Courant .....	116
VII-1.7.4. Profils de Potentiel .....	118
<b>VII-2. Essais de Séparation d'un Mélange Cérium-Néodyme Complexés avec l'EDTA en Milieu Immobile .....</b>	<b>124</b>
<b>VII-3. Mise au Point des Paramètres Opératoires dans une Cellule Verticale en Ecoulement .....</b>	<b>129</b>
VII-3.1. Introduction.....	129
VII-3.1.1. Isoélectrofocalisation en Gradient de pH Naturel dans un Procédé Continu.....	130
VII-3.1.2. Capacité du Tampon.....	131
VII-3.1.3. Pouvoir de Séparation.....	131
VII-3.2. Description de la Cellule .....	133
VII-3.3. Méthode Expérimentale et d'Analyses.....	135
VII-3.4. Acquisition de Données .....	136
VII-3.5. Résultats Expérimentaux.....	136
VII-3.5.1. Evaluation de la Distribution du Profil de l'Ecoulement et de pH avec un Traceur .....	136
VII-3.5.2. Evaluation de la Focalisation du Complexe Cérium-EDTA avec un Gradient de pH Naturel ..	139
VII-3.5.3. Evaluation de la Séparation d'un Mélange du Complexe Cérium-Praséodyme-EDTA avec un Gradient de pH Artificiel .....	145
<b>NOMENCLATURES .....</b>	<b>150</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>151</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>153</b>

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail était l'étude des phénomènes de transport d'ions sous l'effet d'un champ électrique dans un milieu poreux afin d'estimer les potentialités d'un procédé de séparation de terres rares (lanthane, cérium, praséodyme et néodyme) par électrophorèse à focalisation.

L'idée d'appliquer cette technique de séparation aux terres rares n'est pas nouvelle et des chercheurs helvétiques avaient déjà montré, il y a plus de quarante ans, que les propriétés amphotères de ces éléments - à l'état trivalent - en milieu complexant permettaient leur séparation par électrophorèse à focalisation. Pour ces éléments, cette technique repose sur le subtil équilibre entre cation libre,  $M^{3+}$ , et espèce complexée  $MY^-$  et les phénomènes de migration (électrophorèse) et de complexation constituent un ressort, ou un pendule, dont le mouvement s'amortit bien vite pour concentrer, si le profil de pH le permet, l'élément à son point isoélectrique. Cependant leurs travaux n'avaient pas abouti sur des procédés de taille pilote, voire industrielle, et les résultats obtenus ne permettaient guère d'imaginer les verrous de la méthode. Par ailleurs, si la méthodologie des procédés d'électrophorèse continue, reposant sur une différence de mobilité électrophorétique, a fait l'objet d'importants travaux en physico-chimie et en génie chimique, l'électrophorèse à focalisation semble avoir été moins étudiée, en dépit d'ouvrages généraux comme celui de BIER.

A travers les résultats de la littérature, il est vite apparu nécessaire d'aborder une approche progressive, en rassemblant pièce par pièce le puzzle du procédé et, ainsi, des efforts importants ont porté sur les équilibres de complexation des quatre éléments de terre rare - entre  $M^{3+}$  et  $MY^-$  - la détermination des constantes de protonation des anions complexés  $MY^- \rightleftharpoons HMY$ , dans le but d'estimer la mobilité électrophorétique effective des éléments de terre rare en fonction du pH. La détermination des points isoélectriques était alors immédiate.

La focalisation des terres rares étant mieux connue, du moins dans ses aspects physico-chimiques, nous avons cherché à la mettre en œuvre dans deux cellules d'électrophorèse de laboratoire, tout en essayant d'enregistrer, autant que faire se peut, les variations dans le temps et dans l'espace des grandeurs importantes telles que le courant, le potentiel de solution, la température, le pH ou la concentration en terres rares. La mise au point des techniques de mesure, par analyse chimique ou par enregistrement en ligne de certaines grandeurs au moyen de capteurs de température et de potentiel reliés à des multiplexeurs contrôlés par des logiciels d'acquisition et de traitement des données, a représenté une partie importante de nos travaux. En absence de convection forcée de la solution électrolytique, nous avons pu observer l'établissement au cours du temps des profils de concentration et de potentiel à l'aide de l'outil de mesure décrit plus haut. Le temps d'établissement de la focalisation est de l'ordre de grandeur du temps requis par un ion pour parcourir une distance égale à une fraction de la largeur de la cellule d'électrophorèse. Les essais réalisés en milieu immobile ont permis de déterminer, de manière logique et interprétable, les conditions opératoires conduisant à la focalisation.

L'acquis technique et scientifique a été appliqué au cas d'une cellule continue, plus proche d'un procédé de séparation par électrophorèse. Les premiers essais réalisés ont permis de prouver la faisabilité de la focalisation et de séparation de deux éléments de terre rares. Il apparaît nécessaire d'imposer un gradient de pH par l'alimentation fractionnée de solutions tampons de pH progressif dont la gamme encadre les points isoélectriques des éléments de terre rares considérés. De même le temps de passage dans la cellule doit être suffisant pour permettre le déplacement électrophorétique de l'élément vers son point isoélectrique.

Les essais préliminaires présentés ici devraient être suivis d'une importante étude expérimentale visant à mettre au point les conditions opératoires pour la séparation efficace d'un élément de terre rare d'un Mischmetall. Techniquement, le meilleur contrôle du gradient de pH, l'application d'un champ électrique suffisant et le maintien d'un temps de passage assez grand devraient permettre cette séparation. Par ailleurs, sur le plan fondamental, il resterait à poursuivre la modélisation des phénomènes de transport couplés aux équilibres chimiques. Les performances d'un procédé de séparation d'électrophorèse par focalisation semblent limitées par quelques variables essentielles:

- la concentration encore faible des éléments de terre rare, de l'ordre d'une mole par mètre cube, soit quelques centaines de ppm,
- le temps de passage important dans des les cellules d'électrophorèse,
- l'élévation de la température, fonction de la puissance électrique presque exclusivement dégradée en chaleur par effet Joule,
- et on peut s'interroger sur les améliorations possibles.

De manière approximative, l'augmentation de la concentration en sels de terre rare augmente de presque autant la conductivité de la solution et, à tension de cellule imposée (pour maintenir l'intensité du champ électrique), la puissance thermique dégagée de ce même facteur. Il serait nécessaire d'équiper la cellule d'échangeurs de chaleur afin de maintenir la température de la solution à des niveaux acceptables, mais se pose par ailleurs le problème de la puissance électrique consommée.

Par ailleurs, les quelques avancées dans la compréhension des phénomènes de transport liés aux équilibres chimiques pourraient être appliquées au domaine de la remédiation des sols par voie électrique: ces techniques de plus étudiées en Europe et aux Etats Unis reposent sur les mêmes phénomènes physiques et connaissent un essor important. Malgré le coût énergétique probablement conséquent de la technique de remédiation, nos travaux pourraient être orientés vers ce thème.

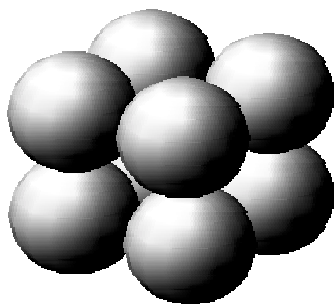
# **ANNEXE A**

## A - POROSITE

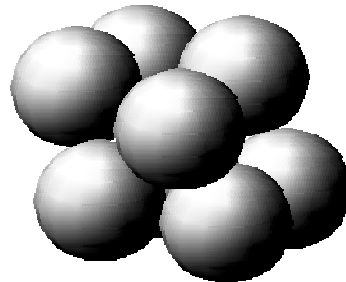
### A-1. La Géométrie de Tassement

Un milieu poreux présente à l'intérieur une fraction de volume accessible à un fluide, constitué de pores. La fraction de ce volume vide constitue ce que l'on appelle la porosité du milieu poreux  $\epsilon$ .

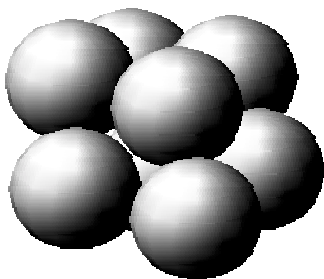
Quand on considère le tassement régulier dans l'espace, on peut vérifier à partir de la géométrie du solide qu'il y a six formes possibles disposées avec les orientations élémentaires correspondantes, quatre de ces formes sont présentées dans la Figure A-1 [GRATON et FRASER (1935)]. Le Tableau A-1 montre que les cas 2 et 5, 3 et 6 exposent des porosités identiques et le même nombre de points de contact sphérique, c'est-à-dire, le même nombre de coordination. La différence réelle entre eux n'est pas tout à fait vraie dans la façon dans laquelle les particules s'étaient orientées elles-mêmes. Ainsi, il y a seulement quatre dispositions de couche hexagonale et cubique.



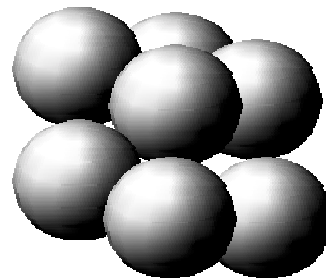
Structure 1



Structure 2



Structure 3



Structure 4

**Figure A-1** Différentes formes des cellules géométriques considérées pour les tassement des particules [GRATON et FRASER (1935)].



Tableau A-1

Structure	Géométrie	Nombre de Coordination	Porosité
1	Cubique	6	0,476
2	Orthorhombique	8	0,395
3	Rhombohedral (pyramidal)	12	0,260
4	Tetragonal (sphéroïdal)	10	0,302
5	Orthorhombique	8	0,395
6	Rhombohedral (hexagonal)	12	0,260

## A-2. Le Tassement Aléatoire

Quand des particules sphériques d'une seule taille sont versées dans un récipient et atteignent une disposition stable correspondant à une énergie potentielle minimale, la porosité sera fonction du réarrangement aléatoire de la matière solide.

SCOTT et KILGOUR (1969) ont porté dans des expériences antérieures des déterminations précises de la porosité associées avec le tassement dense et lâche et obtenu les valeurs suivantes:

Le tassement lâche  $\epsilon=0,3990$

Le tassement dense  $\epsilon=0,3634$

Beaucoup d'autres chercheurs ont obtenu des valeurs similaires à ceux de Scott pour une gamme plus large des particules, [MACRAE et GRAY (1961) et RUTGERS (1962)].

McGEARY (1961) a étudié les caractéristiques d'emballage de plusieurs solides incluant le sable, les billes de verre et les sphères d'acier en examinant la nature des structures d'emballage obtenues. Il observait que la disposition structurale dans un tassement aléatoire était fondamentalement de deux types ,c'est à dire, orthorhombique et tétragonal-sphéroïdal reliés dans une disposition cubique non compacte.

D'autres auteurs ont aussi obtenu des résultats similaires concernant d'autres structures. Le point majeur à être considéré est que pour les particules sphériques d'une seule taille dans un tassement aléatoire, il y a un réseau de domaines plus ou moins définis.

## A-3. Le Nombre de Coordination

Pour des particules de même taille, le nombre de sphères qui touche une sphère centrale aléatoire à un certain point de contact est connu comme le nombre de coordination

$N_c$ . Pour déterminer cette constante  $N_c$ , beaucoup de travaux expérimentaux [SCOTT (1960)] et d'études mathématiques [LEVINE et CHERNICK (1965)] ont été faits dans le but de déterminer la valeur de cette constante. Pour le tassement aléatoire dense,  $N_c$  a été trouvé dans la gamme  $6,5 < N_c < 9,5$  avec la majorité des déterminations expérimentales centrées autour de  $N_c = 8$ , pour la forme orthorhombique.

D'autres chercheurs ont montré que le nombre de coordination peut être prédit suffisamment par des expressions empiriques liant  $N_c$  uniquement à la porosité de tassement. La plus simple était défini par SMITH et al. (1929).

$$N_c = \frac{\pi}{\varepsilon} \quad (\text{A.1})$$

MANEGOLD et ENGELHARD (1933) ont calculé la porosité correspondant à chaque nombre de coordination de 3 à 12 pour les formes de tassement les plus courantes. RIDGEWAY et TARBUCK (1967) ont obtenu l'expression suivante par l'analyse de régression pour une large gamme de valeurs calculées par Manegold. Leur expression peut être écrite comme suit:

$$\varepsilon = 1,072 - 0,1193N_c + 0,0043N_c^2 \quad (\text{A. 2})$$

HAUGHEY et BEVERIDGE (1966) ont considéré une gamme de porosité plus étroite obtenue pour les structures cubique et rhomboédral, ils ont obtenu l'expression suivante:

$$N_c = 22,47 - 39,39\varepsilon \quad (\text{A. 3})$$

Comme il est montré dans la Figure A-2, il y a un certain nombre de corrélation disponibles dans la littérature pour prédire  $N_c$  comme une fonction de  $\varepsilon$ . Cependant, il y a des valeurs qui ne sont pas exactes sur la gamme correspondente dans le cas de particules mono-taille. Il doit être conclu que  $N_c$  n'est pas simplement une fonction de la porosité mais aussi une fonction plus complexe de la porosité et de la disposition structurale locale dans l'espace.

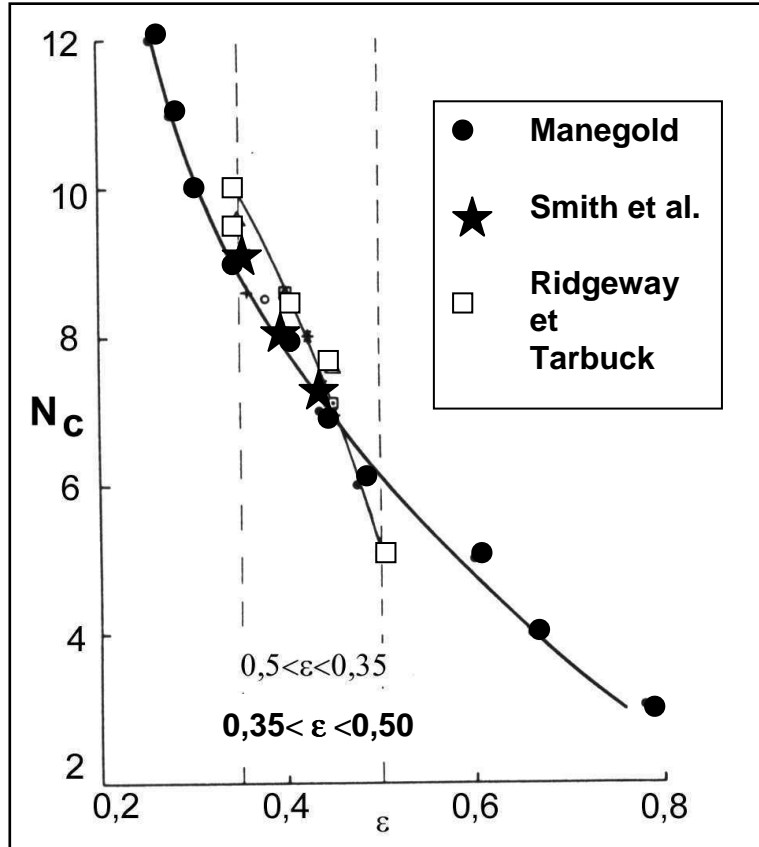
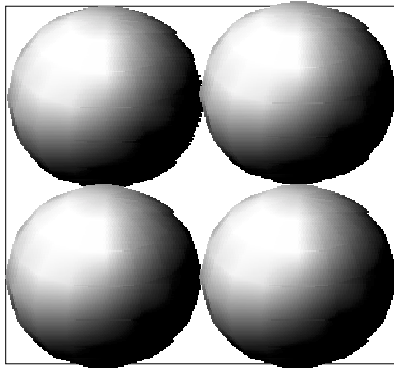


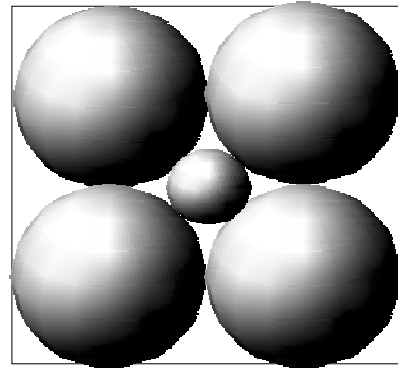
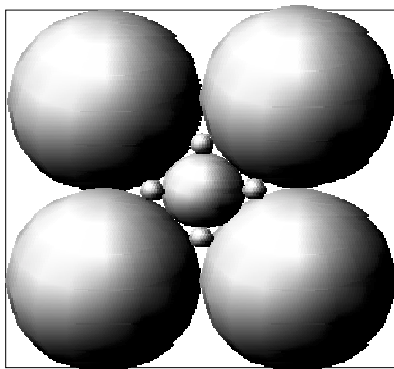
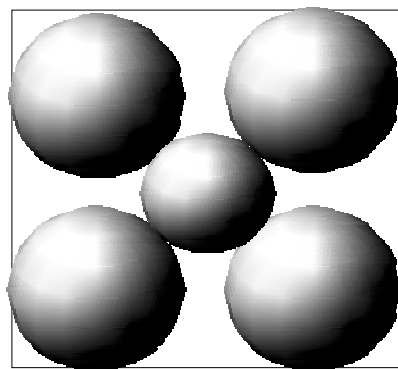
Figure A-2 Nombre de coordination en fonctions de la porosité.

#### A-4. Mélanges de Particules Sphériques de Deux Tailles Différentes

Comme est illustré dans les Figures A-3(a-d), pour les différents types de tassement les grandes particules sphériques partagent les espaces vides avec les autres plus petites entre elles. La condition requise est que les espaces vides soient remplis sans augmenter le volume total.



a) Une taille

b) Deux tailles  $D_g \gg D_p$ c) Trois tailles  $D_g \gg D_m \gg D_p$ d) Deux tailles  $D_g \approx D_p$ 

**Figure A-3** - Réarrangements des particules pour les différents types de tassement : ( $D_p$ ) particules de petite taille, ( $D_m$ ) particules de taille moyenne, ( $D_g$ ) particules de grande taille.

Pour un certain tassement, le diamètre de la sphère qui remplira les espaces vides diminue et le nombre de coordination augmente (Tableau A-2). Dans le cas d'un nombre de coordination de douze, deux types de structure différents peuvent être considérés (octaédral et tétraédral); ainsi, dans ce cas, on considère que la porosité du mélange est calculée à partir de la somme du volume spécifique de sphères interstitielles au volume correspondant à la porosité initiale.

**Tableau A-2** Porosité de particules de deux tailles différentes en fonction de la structure de réarrangement GERMAN (1989).

Structure	Porosité Initiale	Diamètre Additionné	Volume Additionné	Porosité du Mélange
Cubique				
N <sub>c</sub> =6	0,476	0,723	0,391	0,271
Orthorhombique				
N <sub>c</sub> =8	0,395	0,528	0,147	0,307
Rhombohedral				
N <sub>c</sub> =12	0,260	0,225	0,013	
		0,414	0,070	0,190

Le diamètre de base pour la sphère a été défini égal à 1,0.

## NOMENCLATURE

$N_c$  nombre de coordination

$D$  diamètre de particules [m]

### Indice :

$g$  grande

$m$  moyenne

$p$  petite

### Symboles grecs :

$\varepsilon$  porosité

$\pi$  pi [3,1415]

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

GERMAN, R. M. "Particle Packing Characteristics." , , New Jersey, 1989.

GRATON, L. C. et H. J. FRASER (1935). "Systematic Packing of Sphere with Paticular Relation to Porosity en Permeability.", *Journal of Geology*, **43**, 785-909.

HAUGHEY, D. P. et G. S. G. BEVERIDGE (1966). "Local Voidage Variation in a Randomly Packed bed of Equal-sized Spheres.", *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 905-916.

LEVINE, N. M. et J. CHERNICK (1965). "A Numerical Model of Random Packing of Spheres.", *Nature (London)*, **208**, 68-69.

MACRAE, J. C. et W. A. GRAY (1961). "Significance of the Properties of Materials in the Packing of Real Spherical Particles.", *British J. Appl. Phys.*, **12**, 164-172.

MANEGOLD, E. et W.-V. ENGELHARD (1933). "Über Kapillar Systeme, XII (2). Die Berechnung des Stoffgehaltes Homogener Gerüststrukturen.", *Kolloid Zeitschrift*, **62**, 285-294.

McGEARY, R. K. (1961). "Mechanical Packing of Spherical Particles.", *Journal of the Am. Ceram. Soc.*, **44**, 513-522.

RIDGEWAY, K. et K. J. TARBUCK (1967). "The Random Packing of Spheres.", *British Chem. Eng.*, **12**, 384-388.

RUTGERS, R. (1962). "Packing Spheres.", *Nature (London)*, **193**, 465-466.

SCOTT, G. D. (1960). "Packing of Equal Spheres.", *Nature (London)*, **188**, 908-909.

SCOTT, G. D. et D. M. KILGOUR (1969). "The Density of Random Close Packing of Spheres.", *Brit. Journal . Appl. Phys.*, **2**, 863-866.

SMITH, W. O., P. D. FOOTE et P. F. BUSANG (1929). "Packing of Homogeneous Spheres.", *Physical Review*, **34**, 1271-1274.





# **ANNEXE B**

## B - ESTIMATION DU RAYON DE L'ENTITE COMPLEXEE

D'après LIND et al. (1965), le complexe formé par réaction de l'ion lanthane trivalent avec l'EDTA peut être cristallisé sous forme de cristaux monocliniques de composition empirique  $\text{HLaY} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . L'analyse aux rayons X du cristal conduit à la formule  $\text{La}(\text{OH}_2)_4\text{YH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  selon une configuration asymétrique du complexe avec un nombre de coordination du lanthane égal à 10. Les cristaux monocliniques forment une cellule élémentaire de dimensions suivantes:

$$a = 11.85 \text{ Angströms}$$

$$b = 18.08 \text{ Angströms}$$

$$c = 8.80 \text{ Angströms}$$

avec un angle  $\beta$  de  $91,75^\circ$

La cellule élémentaire, d'un volume voisin de  $1885 \text{ Angströms}^3$  contient quatre complexes. le rayon ionique de la forme acide du complexe peut être estimé comme le rayon de la sphère de volume équivalent au quart de la cellule élémentaire:

$$\frac{4}{3} \pi \cdot r_{\text{HMY}}^3 = \frac{1885}{4} \text{ Angströms}^3$$

$$\text{soit } r_{\text{HMY}} = 4,83 \text{ Angströms}$$

La forme ionique du complexe a été étudiée par la même équipe [HOARD et al. (1965)] qui propose l'existence de la forme dissoute  $\text{La}(\text{OH}_2)_3\text{Y}^-$ . Le modèle de chélation est pratiquement le même que celui de la forme neutre, mais la perte du proton s'accompagne d'un certain rétrécissement de toutes les liaisons chélatantes et de l'expulsion d'une molécule d'eau. Sous forme cristalline, le sel de potassium  $\text{KLa}(\text{OH}_2)_3\text{Y} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans une cellule de dimensions:

$$a = 19,82 \text{ Angströms}$$

$$b = 36,18 \text{ Angströms},$$

$$c = 12,24 \text{ Angströms}$$

et qui contient 16 complexes de potassium. Le volume de la sphère équivalente à une molécule de complexe salin est de  $548,5 \text{ Angströms}^3$ . La sphère équivalente à un ion ( $\text{La}(\text{OH}_2)_3\text{Y} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) a été estimée à partir du volume précédent au pro rata des masses molaires: 39 g/mol pour l'ion  $\text{K}^+$  et 575 g/mol pour  $\text{La}(\text{OH}_2)_3\text{Y} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , soit  $513 \text{ Angströms}^3$ . Le rayon  $r_{\text{MY}}$  est ainsi déduit de ce dernier volume à  $4,95 \text{ Angströms}$ .

On peut considérer pour nos calculs un rayon de l'ordre de 4,90 Ångströms. Toutefois, il convient d'être conscient du fait que ces rayons ont été estimés à partir de volumes d'entités cristallisées et hydratées: il est probable qu'en solution, ces volumes et le nombre de molécules d'eau complexée soient différentes.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

HOARD, J. L., B. LEE et M. D. LIND (1965). "On the Structure-Dependent Behavior of Ethylenediaminetetraacetato Complexes of the Rare Earth Ln<sup>3+</sup> Ions.", *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1612-1613.

LIND, M. D., B. LEE et J. L. HOARD (1965). "Structure and Bonding in a Ten-Coordinate Lanthanum(III) Chelate of Ethylenediaminetetraacetic Acid.", *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1611-1612.



# **ANNEXE C**

## C - PROGRAMME "EDTAPH.M" POUR LA DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE PROTONATION $K_{HMY}$

```

% PROGRAMME EDTAPH.M
% POUR LA DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE PROTONATION KHYM
%
% AUTOR: Antonio Idivan VIEIRA NUNES
%
% Ce programme calcul:
%      * Calcule la constante KHYM optimale pour lanthane et cérium
complexé avec
%      l'EDTA en fonction du volume d'une base addtionné et du pH;
%      * Plot les résultats expérimentaux

clear all

global w KHYM k34M k CA CB CM CE E MY

FS = 14;

w=1e-14;

k=[10^(-2.00) 10^(-2.66) 10^(-6.16) 10^(-10.26)];
pk=-[log10(k(1)) log10(k(2)) log10(k(3)) log10(k(4))]

ion=2;
if ion==2
    nomion='Lanthane';
    pkMYi = 15.50;
elseif ion==3
    nomion='Cérium';
    pkMYi = 15.98;
end

load laceabme.dat
archive=laceabme;
m=length(archive(:,1));
VEx=archive(1:m,1);
pHExp=archive(1:m,ion);

K=[100 200 300];
for j=2:4;
if j==2
    Vedta=10;Vmetal=5;Vacid=2;
    CoA(j)=4.0e-2;
    CoB(j)=1.8e-2;
    pkMY(j)=pkMYi-0.0;
elseif j==3
    Vedta=10;Vmetal=5;Vacid=2;
    CoA(j)=4.0e-2;
    CoB(j)=1.9e-2;
    pkMY(j)=pkMYi;
elseif j==4
    Vedta=10;Vmetal=5;Vacid=2;
    CoA(j)=4.0e-2;
    CoB(j)=2.0e-2;
    pkMY(j)=pkMYi+0.0;
end

```

## ANNEXES

```

Cometal=1e-2;
Coedta=1e-2;
Coacid=CoA(j);
Cobase=CoB(j);
CoacidEX=0.040;
CobaseEX=0.018;
kM=10^(pkMY(j));
k34M=k(3)*k(4)*kM;

n=length(pHExp);

OPTIONS(1)=1;
OPTIONS(5)=1;
OPTIONS(2)=1e-4;
OPTIONS(3)=1e-4;
OPTIONS(14)=1000;

Vtotal=Vmetal+Vedta+Vacid;
Cmetal=Cometal*Vmetal./(Vtotal+VEx);
Cedta=Coedta*Vedta./(Vtotal+VEx);
Cacid=Coacid*Vacid./(Vtotal+VEx);
Cbase=Cobase*VEx./(Vtotal+VEx);
HM=10.^(-pHExp);
KHYM=leastsq('fK',200,OPTIONS,[],Cmetal,Cedta,Cacid,Cbase,HM)

% KHYM=K(j-1)
pKHYM(j)=log10(KHYM);
hh(1,j)=HM(n);
Vl=VEx(n):-0.2:VEx(1);
for i=1:n
    V=Vl(i);
    Vol(i,j)=Vl(i);
    CM=Cometal*Vmetal./(Vtotal+V);
    CE=Coedta*Vedta./(Vtotal+V);
    CA=Coacid*Vacid./(Vtotal+V);
    CB=Cobase*V./(Vtotal+V);
    hh(i+1,j)=nsol(hh(i,j),'fH',[1e-4,1e-4],[100,1,0]);
    h(i,j)=hh(i+1,j);
    pHH(i,j) = -log10(h(i,j));
end
end
clf

plot(Vol(1:n,2),pHH(1:n,2),'b-',Vol(1:n,3),pHH(1:n,3),'b:',Vol(1:n,4),...
pHH(1:n,4),'b-.',archive(1:n,1),archive(1:n,ion),'bo',...
archive(1:n,1),archive(1:n,ion),'bo')
legend(['pKHYM= ', num2str(pKHYM(2)),' pKMY= ', num2str(pkMY(2)),...
' CoA= ', num2str(CoA(2)),' CoB= ', num2str(CoB(2))],...
['pKHYM= ', num2str(pKHYM(3)),' pKMY= ', num2str(pkMY(3)),...
' CoA= ', num2str(CoA(3)),' CoB= ', num2str(CoB(3))],...
['pKHYM= ', num2str(pKHYM(4)),' pKMY= ', num2str(pkMY(4)),...
' CoA= ', num2str(CoA(4)),' CoB= ', num2str(CoB(4))],...
['Expérimentaux',' CoA= ', num2str(CoacidEX),' CoB= ',...
num2str(CobaseEX)],2);
title([num2str(nomion)], 'FontSize',FS);
grid;
ylabel('pH','FontSize',FS);
xlabel('Volume NaOH (ml)','FontSize',FS)

```

ANNEXES

```

function f= fK(KHMY,CM,CE,CA,CB,HM)
% Fonction fK.m utilisée dans le programme edtaph.m
%
% AUTOR: Antonio Idivan VIEIRA NUNES
%

global k34M w k

x=HM;
Y=1+x*KHMY;
Z=x.^2/(k(1)*k(2))+x/k(2)+1+k(3)./x+k(3)*k(4)./x.^2;
a=k34M*Y.*Z;
b=Z.*x.^2+(k34M*Y).*(CM-CE);
c=-CE.*x.^2;
H2Y2=(-b+sqrt(b.^2-4*a.*c))./(2*a);
MY=CM./(Y+x.^2./(k34M*H2Y2));

f = 3*CM+CA+w./x+MY+H2Y2.*(x/k(2)+2+3*k(3)./x+4*k(3)*k(4)./x.^2)...
    -2*CE-CB-x-3*MY.*x.^2./(k34M*H2Y2);

```



## ANNEXES

```
function f= fH(x)
% Fonction fH.m utilisée dans le programme edtaph.m
%
% AUTOR: Antonio Idivan VIEIRA NUNES
%

global KHYM k34M w k CM CE CA CB E MY

Y=1+x*KHYM;
Z=x^2/(k(1)*k(2))+x/k(2)+1+k(3)/x+k(3)*k(4)/x^2;
a=k34M*Y*Z;
b=Z*x^2+(k34M*Y)*(CM-CE);
c=-CE*x^2;
H2Y2=(-b+sqrt(b^2-4*a*c))/(2*a);
MY=CM/(Y+x^2/(k34M*H2Y2));

f = 3*CM+CA+w/x+MY+H2Y2*(x/k(2)+2+3*k(3)/x+4*k(3)*k(4)/x^2)...
    -2*CE-CB-x-3*MY*x^2/(k34M*H2Y2);
```



# **ANNEXE D**

## D - PROGRAMME "COMPLION" POUR LA SIMILATION DE LA COMPLEXATION DE TERRES RARES AVEC L'EDTA

```

% PROGRAMME COMPLION.M
% POUR LA SIMULATION DE LA COMPLEXATION DE TERRES RARES AVEC L'EDTA
%
% AUTOR: Antonio Idivan VIEIRA NUNES
%
% Ce programme calcul:
%      * Les fraction de l'EDTA dissocié en fonction de la
concentration initiale
%      et du pH;
%      * Les fractions d'un element de terre rare (cérium, lathane et
prasedyme)
%      libre et complexé avec l'EDTA, en fontion de la
concentration initiale
%      et du pH;
%      * La mobilité effective d'um element de terre rare libre,
complexé et protoné,
%      en fonction de la concentration initiale et du pH;

clc; clear all;
%
% Paramètres d'entre
%
global k pMM rr EDTA Mt kMM kHMYM
% Constantes de complexation de l'EDTA
k = [10^(-2.00) 10^(-2.66) 10^(-6.16) 10^(-10.26)];
% Constantes de formations des complexes
pM = [15.50 15.98 16.40];
kM = 10.^(pM);
pHMY = [2.39 1.77 1.22];
kHMY = 10.^(pHMY);
% Limites de pH
pH1 = 1.0;
pH2 = 5.0;
pass = 40;
pH = pH1:(pH2-pH1)/pass:pH2;
H = 10.^(-pH);
DEDTA = 5;
% Rapport entre les rayons du metal et du complexe
rr = 24.2/100;
%rr = 100/100;

cnt=0;

figNumber=figure( ...
    'Visible','on', ...
    'NumberTitle','off', ...
    'Position',[10 70 600 500],...
    'Name','Simulation de la Complexation EDTA-M+3');

FS = 14;
%ROx = -20;
%ROy = 60;

```

## ANNEXES

```

fig =(gcf);
Type_ion = uimenu(figNumber,'Label','Selection Ion');

axes('Position',[.10 .23 .58 .58]),axis('off')
text(.05,.55,'Utilisez "Selection Ion" pour Choisir un Ion')

Lanthane =
uimenu(Type_ion,'Label','Lanthane','CallBack',['Ion=' 'Lanthane' ';' ','jj=1;']
);
Cerium =
uimenu(Type_ion,'Label','Cérium','Separator','on','CallBack',['Ion=' 'Cérium
' ';' ','jj=2;']);
Praseodyme =
uimenu(Type_ion,'Label','Praséodyme','Separator','on','CallBack',['Ion=' 'Pr
aséodyme' ';' ','jj=3;']);
La_Ce_Pr =
uimenu(Type_ion,'Label','La/Ce/Pr','Separator','on','CallBack',['Ion=' 'La/C
e/Pr' ';' ']);

Deux_D(1) = uimenu(Lanthane,'Label','2D-Lanthane');
Trois_D(1) = uimenu(Lanthane,'Label','3D-Lanthane','Separator','on');

Deux_D(2) = uimenu(Cerium,'Label','2D-Cérium');
Trois_D(2) = uimenu(Cerium,'Label','3D-Cérium','Separator','on');

Deux_D(3) = uimenu(Praseodyme,'Label','2D-Praséodyme');
Trois_D(3) = uimenu(Praseodyme,'Label','3D-Praséodyme','Separator','on');

Mo_LaCePr = uimenu(La_Ce_Pr,'Label','Mobilité');

hndl11=['AZ=20;EL=45;ROx=-15;ROy=55;',...
'if vall==1,', ...
' mesh(x,y,z);', ...
'elseif vall==2,', ...
' surfl(x,y,z);', ...
'elseif vall==3,', ...
' surf(x,y,z);', ...
'elseif vall==4,', ...
' meshz(x,y,z);', ...
'elseif vall==5,', ...
' waterfall(x,y,z);', ...
'elseif vall==6,', ...
' AZ=0;EL=90;ROx=0;ROy=90;',...
' pcolor(x,y,z);', ...
' colorbar;', ...
'end,',...
' view(AZ,EL),','legend off,',...
' xlabel('pH','FontSize',FS,'Rotation',ROx);'...
' ylabel('[EDTA]','FontSize',FS,'Rotation',ROy);'...
'if j==19,',...
' title(num2str(Ion),'FontSize',FS);',...
' zlabel('Mobilité Effective (Uef/U(M+3))[-
]','FontSize',FS);',...
'elseif j==29,',...
' title(num2str(Ion),'FontSize',FS);',...
' zlabel('Mobilité Effective (Uef/U(MY-1))[-
]','FontSize',FS);',...
'elseif j==39,',...
' title(num2str(Ion),'FontSize',FS);',...

```

```

    ' xlabel('Mobilité Effective (Uef/U(Y-4))[-
]','FontSize',FS);',...
    'else',',...
    ' title([num2str(IonE),num2str(Ion)],'FontSize',FS);',...
    ' xlabel('Fraction [-]','FontSize',FS);',...
    'end,'];

hdl122=['if val2==1,', ...
    ' shading faceted;', ...
    'elseif val2==2,', ...
    ' shading flat;', ...
    'elseif val2==3,', ...
    ' shading interp;', ...
    'end,'];

hdl133=['if val3==1,', ...
    ' colormap(hsv);', ...
    'elseif val3==2,', ...
    ' colormap(jet);', ...
    'elseif val3==3,', ...
    ' colormap(cool);', ...
    'elseif val3==4,', ...
    ' colormap(hot);', ...
    'elseif val3==5,', ...
    ' colormap(gray);', ...
    'elseif val3==6,', ...
    ' colormap(pink);', ...
    'elseif val3==7,', ...
    ' colormap(copper);', ...
    'end,'];

hdl144=['if val4==1,', ...
    ' axis on;', ...
    'elseif val4==2,', ...
    ' axis off;', ...
    'elseif val4==3,', ...
    ' axis ij;', ...
    'elseif val4==4,', ...
    ' axis xy;', ...
    'end,'];

hdl155=['if val5==1,', ...
    ' grid on;', ...
    'elseif val5==2,', ...
    ' grid off;', ...
    'end,'];

s = ['EDTA = get(s1_EDTA,'Value');'...
    'EDTA1 = EDTA/DEDTA;'...
    'EDTA2 = EDTA;'...
    'EDTAI = EDTA1:(EDTA2-EDTA1)/pass:EDTA2;'...
    'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
    ' set(M_cur,'String',num2str(Mt)),',...
    'val1=get(hndl1,'Value');',...
    'val2=get(hndl2,'Value');',...
    'val3=get(hndl3,'Value');',...
    'val4=get(hndl4,'Value');',...
    'val5=get(hndl5,'Value');',...
    'for i=1:pass+1,'...
    ' EDTA = EDTAI(i);'...

```

## ANNEXES

```

    ' alphaM1(i,:) = Complexo(kHMY(jj),kM(jj),EDTA,Mt,H)/EDTA;',...
    ' if j==11,',...
    ' alphaMG(i,:) = alphaM1(i,:);','IonE=''[Y-4] '';',...
    ' elseif j==12,',...
    ' alphaMG(i,:) = alphaM1(i,:).*H/k(4);','IonE=''[HY-3] '';',...
    ' elseif j==13,',...
    ' alphaMG(i,:) = alphaM1(i,:).*H.^2/k(3)/k(4);','IonE=''[H2Y-2]
'';',...
    ' elseif j==14,',...
    ' alphaMG(i,:) =
alphaM1(i,:).*H.^3/k(2)/k(3)/k(4);','IonE=''[H3Y-1] '';',...
    ' elseif j==15,',...
    ' alphaMG(i,:) =
alphaM1(i,:).*H.^4/k(1)/k(2)/k(3)/k(4);','IonE=''[H4Y] '';',...
    ' elseif j==16,',...
    ' alphaMG(i,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM1(i,:)*EDTA.*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;',','IonE=''[M+3]
'';',...
    ' elseif j==17,',...
    ' alphaM6(i,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM1(i,:)*EDTA.*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;',','IonE=''[MY-1]
'';',...
    ' alphaMG(i,:) = kM(jj)*alphaM6(i,:).*alphaM1(i,:)*EDTA;',...
    ' elseif j==18,',...
    ' alphaM6(i,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM1(i,:)*EDTA.*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;',','IonE=''[HMY]
'';',...
    ' alphaM7(i,:) = kM(jj)*alphaM6(i,:).*alphaM1(i,:)*EDTA;',...
    ' alphaMG(i,:) = kHMY(jj)*H.*alphaM7(i,:);',...
    ' end,',...
    'end,',...
    ' x=pH;',...
    ' y=EDTA;',...
    ' z=alphaMG(:,:);',hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55];

```

```
for jj=1:3
```

```

uimenu(Deux_D_(jj),...
    'Label', 'Y-4/HY-3/H2Y-2/H3Y-1/H4Y',...
    'Callback',[...
    'j=21;',...
    'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
    'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
    'alphaM(1,:) = Complexo(kHMY(jj),kM(jj),EDTA,Mt,H)/EDTA;',...
    'for i=2:5',...
    ' alphaM(i,:) = alphaM(i-1,:).*H./k(6-i);',...
    'end,',...
    'plot(pH(:),alphaM(1:5,:), 'bo-',pH(:),alphaM(2:5,:), 'b*-
'',pH(:),alphaM(3:5,:), 'b+-
'',pH(:),alphaM(4:5,:), 'b: ',pH(:),alphaM(5:5,:), 'b-');',...
    'legend(''Y-4'', ''HY-3'', ''H2Y-2'', ''H3Y-1'', ''H4Y'',1);hold
on;',...
    'grid;',...
    'title([num2str(Ion),'' [EDTA] =
'',num2str(EDTA)], 'FontSize',FS);'...
    'xlabel(''pH'', 'FontSize',FS);'...
    'ylabel(''Fraction [-]'', 'FontSize',FS);hold off;]);

```

```

uimenu(Deux_D_(jj),...
    'Label', 'M+3/MY-1/HMY', 'Separator', 'on',...

```

```

'CallBack',[...
'j=22;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'alphaM(1,:) = Complexo(kHMY(jj),kM(jj),EDTA,Mt,H);',...
'alphaM(6,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM(1,:).*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;',...
'alphaM(7,:) = kM(jj)*alphaM(6,:).*alphaM(1,:);',...
'alphaM(8,:) = kHMY(jj)*H.*alphaM(7,:);',...
'plot(pH(:),alphaM(6:,:),'bo-',pH(:),alphaM(7:),'bs-
',pH(:),alphaM(8:),'bd-');'...
'legend('M+3','MY-1','HMY',1);'...
'hold on;'...
'grid;'...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
',num2str(EDTA)],'FontSize',FS);'...
'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
'ylabel('Fraction [-]','FontSize',FS);hold off;]];

uimenu(Deux_D_(jj),...
'Label', '2D-Mobilité','Separator','on',...
'CallBack',[...
'j=23;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'[U(jj,:),UMY(jj,:)] = Mobilite(pH);',...
'pI(jj) = fzero('Mobilite',2);',...
'plot(pH(:),U(jj:),'bo-',pH(:),UMY(jj:),'b*-');'...
'legend('UM+3','UMY-1',4);'...
'hold on;plot(pI(jj),0,'rs');hold off;'...
'grid;'...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] = ',num2str(EDTA),' pI =
',num2str(pI(jj))], 'FontSize',FS);'...
'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
'ylabel('Mobilité [-]','FontSize',FS);]];

uimenu(Deux_D_(jj),...
'Label', '2D-Mobilité Uef/U(Y-4)','Separator','on',...
'CallBack',[...
'j=26;',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'UEDTA(jj,:) = MobEDTA(pH);',...
'DUEDTA(jj,:) = 30*diff(UEDTA(jj,:))./pH(1:length(pH)-1);',...
'plot(pH(:),UEDTA(jj:),'bo-',pH(1:length(pH)-
1),DUEDTA(jj:),'b*-');'...
'legend('Uef/U(Y-4)','Dif(Uef/U(Y-4))',4);'...
'grid;'...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
',num2str(EDTA)], 'FontSize',FS);'...
'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
'ylabel('Mobilité [-]','FontSize',FS);]];

```



```

uimenu(Trois_D_(jj),'Label', 'Y-4','CallBack',['j=11;',s]);

uimenu(Trois_D_(jj),'Label', 'HY-
3','Separator','on','CallBack',['j=12;',s]);

uimenu(Trois_D_(jj),'Label', 'H2Y-
2','Separator','on','CallBack',['j=13;',s]);

uimenu(Trois_D_(jj),'Label', 'H3Y-
1','Separator','on','CallBack',['j=14;',s]);

uimenu(Trois_D_(jj),'Label',
'H4Y','Separator','on','CallBack',['j=15;',s]);

uimenu(Trois_D_(jj),'Label',
'M+3','Separator','on','CallBack',['j=16;',s]);

uimenu(Trois_D_(jj),'Label', 'MY-
1','Separator','on','CallBack',['j=17;',s]);

uimenu(Trois_D_(jj),'Label',
'HMY','Separator','on','CallBack',['j=18;',s]);

uimenu(Trois_D_(jj),...
'Label', '3D-Mobilité UM+3','Separator','on',...
'CallBack',[...
'j=19;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');',...
'EDTA1 = EDTA/DEDTA;',...
'EDTA2 = EDTA;',...
'EDTAI = EDTA1:(EDTA2-EDTA1)/pass:EDTA2;',...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');',...
'val1=get(hndl1,'Value');',...
'val2=get(hndl2,'Value');',...
'val3=get(hndl3,'Value');',...
'val4=get(hndl4,'Value');',...
'val5=get(hndl5,'Value');',...
'for i=1:pass+1,',...
' EDTA = EDTAI(i);',...
' [U3D(i,:),U3DMY(i,:)] = Mobilite(pH);',...
'end,',...
'x=pH;',...
'y=EDTAI;',...
'z=U3D(:,:);',hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55]);

uimenu(Trois_D_(jj),...
'Label', '3D-Mobilité UMY-1','Separator','on',...
'CallBack',[...
'j=29;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');',...
'EDTA1 = EDTA/DEDTA;',...
'EDTA2 = EDTA;',...
'EDTAI = EDTA1:(EDTA2-EDTA1)/pass:EDTA2;',...

```

```

'Mt=get(s1_Mt,'Value');',...
'val1=get(hndl1,'Value');',...
'val2=get(hndl2,'Value');',...
'val3=get(hndl3,'Value');',...
'val4=get(hndl4,'Value');',...
'val5=get(hndl5,'Value');',...
'for i=1:pass+1',...
' EDTA = EDTAI(i);',...
' [U3D(i,:),U3DMY(i,:)] = Mobilite(pH);',...
'end',...
'x=pH;',...
'y=EDTAI;',...
'z=U3DMY(:,:);',hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55]);

uimenu(Trois_D(jj),...
'Label', '3D-Mobilité Uef/U(Y-4)', 'Separator', 'on',...
'Callback', [...
'j=39;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');',...
'EDTA1 = EDTA/DEDTA;',...
'EDTA2 = EDTA;',...
'EDTAI = EDTA1:(EDTA2-EDTA1)/pass:EDTA2;',...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');',...
'val1=get(hndl1,'Value');',...
'val2=get(hndl2,'Value');',...
'val3=get(hndl3,'Value');',...
'val4=get(hndl4,'Value');',...
'val5=get(hndl5,'Value');',...
'for i=1:pass+1',...
' EDTA = EDTAI(i);',...
' U3DEDTA(i,:) = MobEDTA(pH);',...
'end',...
'x=pH;',...
'y=EDTAI;',...
'z=U3DEDTA(:,:);',hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55]);

end

uimenu(Mo_LaCePr,...
'Label', 'UM+3',...
'Callback', [...
'j=24;',...
'cnt=0;',...
'for jj=1:3;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');',...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');',...
'[U(jj,:),UMY(jj,:)] = Mobilite(pH);',...
'pI(jj) = fzero('Mobilite',2);',...
'end;',...
'plot(pH(:),U(1,:), 'bo-', pH(:),U(2,:), 'b*-', pH(:),U(3,:), 'b+-
');',...
'legend(['La pI=', num2str(pI(1))], ['Ce
pI=', num2str(pI(2))], ['Pr pI=', num2str(pI(3))], 1);',...

```

```

        'hold
on;plot(pI(1),0,'rs');plot(pI(2),0,'rs');plot(pI(3),0,'rs');hold
off;'...
        'grid;'...
        'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
'',num2str(EDTA)],'FontSize',FS);'...
        'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
        'ylabel('Mobilité (Ueff/UM+3) [-]','FontSize',FS);'];

uimenu(Mo_LaCePr,...
        'Label','UMY-','Separator','on',...
        'Callback',[...
        'j=25;',...
        'for jj=1:3;',...
        'pMM = pM(jj);',...
        'kMM = kM(jj);',...
        'kHMYM = kHMY(jj);',...
        'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
        'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
        '[U(jj,:),UMY(jj,:)] = Mobilite(pH);',...
        'pI(jj) = fzero('Mobilite',2);',...
        'end;',...
        'plot(pH(:),UMY(1,:),'bo-',pH(:),UMY(2:3,:),'b*-
'',pH(:),UMY(3:4,:),'b+-');'...
        'legend(['La pI=',num2str(pI(1))],[ 'Ce
pI=',num2str(pI(2))],[ 'Pr pI=',num2str(pI(3))],4);'...
        'hold
on;plot(pI(1),0,'rs');plot(pI(2),0,'rs');plot(pI(3),0,'rs');hold
off;'...
        'grid;'...
        'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
'',num2str(EDTA)],'FontSize',FS);'...
        'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
        'ylabel('Mobilité (Ueff/UMY-1) [-]','FontSize',FS);'];

        min_Mt = 0;
        max_Mt = 1e-2;
        valeur_Mt = 1.0e-3;
s1_Mt = uicontrol(fig,...
        'style','slider',...
        'Units','normalized',...
        'Position',[.24 .91 .26 .03],...
        'min',min_Mt,'max',max_Mt,'value',valeur_Mt,...
        'callback',[...
        'EDTA = get(s1_EDTA,'Value');'...
        'EDTA1 = EDTA/DEDTA;'...
        'EDTA2 = EDTA;'...
        'EDTAI = EDTA1:(EDTA2-EDTA1)/pass:EDTA2;'...
        'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
        'set(M_cur,'String',num2str(Mt)),',...
        'val1=get(hndl1,'Value');',...
        'val2=get(hndl2,'Value');',...
        'val3=get(hndl3,'Value');',...
        'val4=get(hndl4,'Value');',...
        'val5=get(hndl5,'Value');',...
        ' if j<19,',...
        'for i=1:pass+1,',...
        ' EDTA = EDTAI(i);'...
        ' alphaM1(i,:) = Complexo(kHMY(jj),kM(jj),EDTA,Mt,H)/EDTA;',...
        ' if j==11,',...

```

## ANNEXES

```

' alphaMG(i,:) = alphaM1(i,:);','IonE=''[Y-4] '';',...
' elseif j==12,',...
' alphaMG(i,:) = alphaM1(i,:).*H/k(4);','IonE=''[HY-3] '';',...
' elseif j==13,',...
' alphaMG(i,:) = alphaM1(i,:).*H.^2/k(3)/k(4);','IonE=''[H2Y-2]
'';',...
' elseif j==14,',...
' alphaMG(i,:) =
alphaM1(i,:).*H.^3/k(2)/k(3)/k(4);','IonE=''[H3Y-1] '';',...
' elseif j==15,',...
' alphaMG(i,:) =
alphaM1(i,:).*H.^4/k(1)/k(2)/k(3)/k(4);','IonE=''[H4Y] '';',...
' elseif j==16,',...
' alphaMG(i,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM1(i,:)*EDTA.*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;','IonE=''[M+3]
'';',...
' elseif j==17,',...
' alphaM6(i,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM1(i,:)*EDTA.*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;','IonE=''[MY-1]
'';',...
' alphaMG(i,:) = kM(jj)*alphaM6(i,:).*alphaM1(i,:)*EDTA;',...
' elseif j==18,',...
' alphaM6(i,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM1(i,:)*EDTA.*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;','IonE=''[HMY]
'';',...
' alphaM7(i,:) = kM(jj)*alphaM6(i,:).*alphaM1(i,:)*EDTA;',...
' alphaMG(i,:) = kHMY(jj)*H.*alphaM7(i,:);',...
' end,',...
'end,',...
' x=pH;',...
' y=EDTAI;',...
' z=alphaMG(:,:);','hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55,...
' elseif j==19 | j==29 | j==39,',...
'for i=1:pass+1,'...
' EDTA = EDTAI(i);'...
' [U3D(i,:),U3DMY(i,:)] = Mobilite(pH);'...
' U3DEDTA(i,:) = MobEDTA(pH);',...
'end,',...
' x=pH;',...
' y=EDTAI;',...
'if j==19,',...
' z=U3D(:,:);','hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55,...
' elseif j==29,',...
' z=U3DMY(:,:);','hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55,...
' elseif j==39,',...
' z=U3DEDTA(:,:);','hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55,...
'end,',...
' elseif j==21,',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'alphaM(1,:) = Complexo(kHMY(jj),kM(jj),EDTA,Mt,H)/EDTA;',...
'for i=2:5',...
' alphaM(i,:) = alphaM(i-1,:).*H./k(6-i);',...
'end,',...
'plot(pH(:),alphaM(1:5),'bo-',pH(:),alphaM(2:5),'b*-
'',pH(:),alphaM(3:5),'b+-
'',pH(:),alphaM(4:5),'b-',pH(:),alphaM(5:5),'b-');',...
' legend(''Y-4'', ''HY-3'', ''H2Y-2'', ''H3Y-1'', ''H4Y'',1);hold
on;',...
'grid;',...

```

```

'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
'',num2str(EDTA)], 'FontSize',FS);'...
xlabel('pH','FontSize',FS);'...
ylabel('Fraction [-]','FontSize',FS);hold off;'...
' elseif j==22;'...
'pMM = pM(jj);'...
'kMM = kM(jj);'...
'kHMYM = kHMY(jj);'...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'alphaM(1,:) = Complexo(kHMY(jj),kM(jj),EDTA,Mt,H);'...
'alphaM(6,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM(1,).* (1+kHMY(jj)*H)))/Mt;'...
'alphaM(7,:) = kM(jj)*alphaM(6,).*alphaM(1,);'...
'alphaM(8,:) = kHMY(jj)*H.*alphaM(7,);'...
'plot(pH(:),alphaM(6,:), 'bo-',pH(:),alphaM(7,),'b*-
'',pH(:),alphaM(8,),'b+-');'...
'legend('M+3','MY-1','HMY',1);hold on;'...
'grid;'...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
'',num2str(EDTA)], 'FontSize',FS);'...
xlabel('pH','FontSize',FS);'...
ylabel('Fraction [-]','FontSize',FS);hold off;'...
' elseif j==23;'...
'pMM = pM(jj);'...
'kMM = kM(jj);'...
'kHMYM = kHMY(jj);'...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'pI(jj) = fzero('Mobilite',2);'...
'[U(jj,:),UMY(jj,:)] = Mobilite(pH);'...
'plot(pH(:),U(jj,:), 'bo-',pH(:),UMY(jj,),'b*-');'...
'legend('UM+3','UMY-1',4);'...
'hold on;plot(pI(jj),0,'rs');hold off;'...
'grid;'...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] = ',num2str(EDTA),' pI =
'',num2str(pI(jj))], 'FontSize',FS);'...
xlabel('pH','FontSize',FS);'...
ylabel('Mobilité [-]','FontSize',FS);'...
' elseif j==24;'...
'for jj=1:3;'...
'pMM = pM(jj);'...
'kMM = kM(jj);'...
'kHMYM = kHMY(jj);'...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'[U(jj,:),UMY(jj,:)] = Mobilite(pH);'...
'pI(jj) = fzero('Mobilite',2);'...
'end;'...
'plot(pH(:),U(1,:), 'bo-',pH(:),U(2,),'b*-',pH(:),U(3,),'b+-
'');'...
'legend(['La pI=',num2str(pI(1))],[ 'Ce
pI=',num2str(pI(2))],[ 'Pr pI=',num2str(pI(3))],1);'...
'hold
on;plot(pI(1),0,'rs');plot(pI(2),0,'rs');plot(pI(3),0,'rs');hold
off;'...
'grid;'...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
'',num2str(EDTA)], 'FontSize',FS);'...
xlabel('pH','FontSize',FS);'...
ylabel('Mobilité (Ueff/UM+3) [-]','FontSize',FS);'...

```

```

    ' elseif j==25;',...
    'for jj=1:3;',...
    'pMM = pM(jj);',...
    'kMM = kM(jj);',...
    'kHMYM = kHMY(jj);',...
    'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
    'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
    '[U(jj,:),UMY(jj,:)] = Mobilite(pH);',...
    'pI(jj) = fzero('Mobilite',2);',...
    'end;',...
    'plot(pH(:),UMY(1,:), 'bo-',pH(:),UMY(2,:), 'b*-
'',pH(:),UMY(3,:), 'b+-');'...
    'legend(['La pI=',num2str(pI(1))],[ 'Ce
pI=',num2str(pI(2))],[ 'Pr pI=',num2str(pI(3))],4);'...
    'hold
on;plot(pI(1),0,'rs');plot(pI(2),0,'rs');plot(pI(3),0,'rs');hold
off;'...
    'grid;'...
    'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
'',num2str(EDTA)], 'FontSize',FS);'...
    'xlabel('pH', 'FontSize',FS);'...
    'ylabel('Mobilité (Ueff/UMY-1) [-]', 'FontSize',FS);'...
    ' elseif j==26;',...
    'kMM = kM(jj);',...
    'kHMYM = kHMY(jj);',...
    'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
    'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
    'UEDTA(jj,:) = MobEDTA(pH);',...
    'DUEDTA(jj,:) = 30*diff(UEDTA(jj,:))./pH(1:length(pH)-1);',...
    'plot(pH(:),UEDTA(jj,:), 'bo-',pH(1:length(pH)-
1),DUEDTA(jj,:), 'b*-');'...
    'legend('Uef/U(Y-4)', 'Dif(Uef/U(Y-4))',4);'...
    'grid;'...
    'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
'',num2str(EDTA)], 'FontSize',FS);'...
    'xlabel('pH', 'FontSize',FS);'...
    'ylabel('Mobilité [-]', 'FontSize',FS);'...
    'end'];

s1=['val7=get(hndl7,'Value');',...
    ' cnt=0;',...

'EDTA_pI(:,:)= [EDTA_pI(:,1),EDTA_pI(:,2),EDTA_pI(:,3),EDTA_pI(:,4)];',...
    'if val7==1,',...
    '    plot(EDTA_pI(:,1),EDTA_pI(:,2), 'bo-
'',EDTA_pI(:,1),EDTA_pI(:,3), 'b*-',EDTA_pI(:,1),EDTA_pI(:,4), 'b+-
''),',...
    '    legend('La','Ce','Pr',1);',...
    '    ylabel('pI');',...
    'elseif val7==2,',...
    '    plot(EDTA_pI(:,1),EDTA_pI(:,2), 'bo-
'',EDTA_pI(:,1),EDTA_pI(:,3), 'b*-'),',...
    '    legend('La-Ce','Ce-Pr',1);',...
    '    ylabel('Delta pI', 'FontSize',FS);',...
    'end,',...
    'xlabel('Concentration EDTA (Molar)', 'FontSize',FS);',...
    'grid'];

    min_EDTA = 5e-4;
    max_EDTA = 1e-2;

```

## ANNEXES

```

    valeur_EDTA = 1.0e-3;
s1_EDTA = uicontrol(fig,...
    'style','slider',...
    'Units','normalized',...
    'Position',[.24 .01 .26 .03],...
    'Units','normalized',...
    'min',min_EDTA,'max',max_EDTA,'value',valeur_EDTA,...
    'callback',[...
    'cnt=cnt+1;cnt1=1;']...
    'EDTA = get(s1_EDTA,'Value');'...
    'EDTA1 = EDTA/DEDTA;'...
    'EDTA2 = EDTA;'...
    'EDTAI = EDTA1:(EDTA2-EDTA1)/pass:EDTA2;'...
    'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
    'set(EDTA_cur,'String',num2str(EDTA)),',...
    'val1=get(hndl1,'Value');',...
    'val2=get(hndl2,'Value');',...
    'val3=get(hndl3,'Value');',...
    'val4=get(hndl4,'Value');',...
    'val5=get(hndl5,'Value');',...
    ' if j<19,',...
    'for i=1:pass+1,'...
    ' EDTA = EDTAI(i);'...
    ' alphaM1(i,:) = Complexo(kHMY(jj),kM(jj),EDTA,Mt,H)/EDTA;',...
    ' if j==11,',...
    ' alphaMG(i,:) = alphaM1(i,);','IonE=''[Y-4] '';',...
    ' elseif j==12,',...
    ' alphaMG(i,:) = alphaM1(i,).*H/k(4);','IonE=''[HY-3] '';',...
    ' elseif j==13,',...
    ' alphaMG(i,:) = alphaM1(i,).*H.^2/k(3)/k(4);','IonE=''[H2Y-2]
'';',...
    ' elseif j==14,',...
    ' alphaMG(i,:) =
alphaM1(i,).*H.^3/k(2)/k(3)/k(4);','IonE=''[H3Y-1] '';',...
    ' elseif j==15,',...
    ' alphaMG(i,:) =
alphaM1(i,).*H.^4/k(1)/k(2)/k(3)/k(4);','IonE=''[H4Y] '';',...
    ' elseif j==16,',...
    ' alphaMG(i,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM1(i,).*EDTA.*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;', 'IonE=''[M+3]
'';',...
    ' elseif j==17,',...
    ' alphaM6(i,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM1(i,).*EDTA.*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;', 'IonE=''[MY-1]
'';',...
    ' alphaMG(i,:) = kM(jj)*alphaM6(i,).*alphaM1(i,).*EDTA;',...
    ' elseif j==18,',...
    ' alphaM6(i,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM1(i,).*EDTA.*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;', 'IonE=''[HMY]
'';',...
    ' alphaM7(i,:) = kM(jj)*alphaM6(i,).*alphaM1(i,).*EDTA;',...
    ' alphaMG(i,:) = kHMY(jj)*H.*alphaM7(i,);',...
    ' end,',...
    'end,',...
    ' x=pH;',...
    ' y=EDTAI;',...
    ' z=alphaMG(:,:);',hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55,...
    'elseif j==19 | j==29 | j==39,',...
    'for i=1:pass+1,'...
    ' EDTA = EDTAI(i);'...
    ' [U3D(i,:),U3DMY(i,:)] = Mobilite(pH);'...

```

```

' U3DEDTA(i,:) = MobEDTA(pH);',...
'end,',...
' x=pH;',...
' y=EDTAi;',...
' if j==19;',...
' z=U3D(:,:);',hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55,...
' elseif j==29;',...
' z=U3DMY(:,:);',hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55,...
' elseif j==39;',...
' z=U3DEDTA(:,:);',hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55,...
'end,',...
' elseif j==21;',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'alphaM(1,:) = Complexo(kHMY(jj),kM(jj),EDTA,Mt,H)/EDTA;',...
'for i=2:5',...
' alphaM(i,:) = alphaM(i-1,:).*H./k(6-i);',...
'end,',...
'plot(pH(:),alphaM(1:5),'bo-',pH(:),alphaM(2:5),'b*-
',pH(:),alphaM(3:5),'b+-
',pH(:),alphaM(4:5),'b:',pH(:),alphaM(5:5),'b-');',...
' legend('Y-4','HY-3','H2Y-2','H3Y-1','H4Y',1);hold
on;',...
'grid;',...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
',num2str(EDTA)],'FontSize',FS);'...
'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
'ylabel('Fraction [-]','FontSize',FS);hold off;',...
' elseif j==22;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'alphaM(1,:) = Complexo(kHMY(jj),kM(jj),EDTA,Mt,H);',...
'alphaM(6,:) =
(Mt./(1+kM(jj)*alphaM(1:5).*(1+kHMY(jj)*H)))/Mt;',...
'alphaM(7,:) = kM(jj)*alphaM(6:5).*alphaM(1:5);',...
'alphaM(8,:) = kHMY(jj)*H.*alphaM(7:5);',...
'plot(pH(:),alphaM(6:8),'bo-',pH(:),alphaM(7:8),'b*-
',pH(:),alphaM(8:8),'b+-');'...
' legend('M+3','MY-1','HMY',1);hold on;',...
'grid;',...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
',num2str(EDTA)],'FontSize',FS);'...
'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
'ylabel('Fraction','FontSize',FS);hold off;',...
' elseif j==23;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'pI(jj) = fzero('Mobilite',2);',...
'[U(jj,:),UMY(jj,:)] = Mobilite(pH);',...
'plot(pH(:),U(jj,:),'bo-',pH(:),UMY(jj,:),'b*-');'...
' legend('UM+3','UMY-1',4);'...
'hold on;plot(pI(jj),0,'rs');hold off;',...
'grid;',...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] = ',num2str(EDTA),' pI =
',num2str(pI(jj))], 'FontSize',FS);'...

```



```

'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
'ylabel('Mobilité [-]','FontSize',FS);',...
' elseif j==24;',...
'for jj=1:3;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'[U(jj,:),UMY(jj,:)] = Mobilite(pH);',...
'pI(jj) = fzero('Mobilite',2);',...
'end;',...
'EDTA_pI(cnt,:)=[get(s1_EDTA,'Value'),pI(1),pI(2),pI(3)];',...
'DEDTA_pI(cnt,:)=[get(s1_EDTA,'Value'),pI(1)-pI(2),pI(2)-
pI(3)];',...
'if cnt==1,',...
'
uicontrol('Style','text','Units','normalized','Position',labelPos
,'BackgroundColor',labelColor,'HorizontalAlignment','left','String'
,labelStr);',...
'
hdl7=uicontrol('Style','popup','Units','normalized','Position',b
tnPos,'String',labelList,'Callback',s1);'...
'end,',...
'plot(pH(:),U(1,:), 'bo-',pH(:),U(2,:), 'b*-',pH(:),U(3,:), 'b+-
');'...
'legend(['La pI=',num2str(pI(1))],[ 'Ce
pI=',num2str(pI(2))],[ 'Pr pI=',num2str(pI(3))],1);'...
'hold
on;plot(pI(1),0,'rs');plot(pI(2),0,'rs');plot(pI(3),0,'rs');hold
off;'...
'grid;'...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
',num2str(EDTA)],'FontSize',FS);'...
'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
'ylabel('Mobilité (Ueff/UM+3) [-]','FontSize',FS);'...
' elseif j==25;',...
'for jj=1:3;',...
'pMM = pM(jj);',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...
'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'[U(jj,:),UMY(jj,:)] = Mobilite(pH);',...
'pI(jj) = fzero('Mobilite',2);',...
'end;',...
'plot(pH(:),UMY(1,:), 'bo-',pH(:),UMY(2,:), 'b*-'
',pH(:),UMY(3,:), 'b+-');'...
'legend(['La pI=',num2str(pI(1))],[ 'Ce
pI=',num2str(pI(2))],[ 'Pr pI=',num2str(pI(3))],4);'...
'hold
on;plot(pI(1),0,'rs');plot(pI(2),0,'rs');plot(pI(3),0,'rs');hold
off;'...
'grid;'...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
',num2str(EDTA)],'FontSize',FS);'...
'xlabel('pH','FontSize',FS);'...
'ylabel('Mobility Ueff/UMY-1 [-]','FontSize',FS);'...
' elseif j==26;',...
'kMM = kM(jj);',...
'kHMYM = kHMY(jj);',...

```

```

'EDTA=get(s1_EDTA,'Value');'...
'Mt=get(s1_Mt,'Value');'...
'UEDTA(jj,:) = MobEDTA(pH);'...
'DUEDTA(jj,:) = 30*diff(UEDTA(jj,:))./pH(1:length(pH)-1);'...
'plot(pH(:),UEDTA(jj,:), 'bo-',pH(1:length(pH)-
1),DUEDTA(jj,:), 'b*-',')'...
'legend('Uef/U(Y-4)', 'Dif(Uef/U(Y-4))',4);'...
'grid;'...
'title([num2str(Ion),' [EDTA] =
',num2str(EDTA)], 'FontSize',FS);'...
'xlabel('pH', 'FontSize',FS);'...
'ylabel('Mobilité [-]', 'FontSize',FS);'...
'end']);

M_min = uicontrol(fig,...
    'style','text',...
    'Units','normalized',...
    'Position',[.16 .91 .08 .03],...
    'BackgroundColor',[0.60 0.60 0.60],...
    'Units','normalized',...
    'string',num2str(get(s1_Mt,'min')));

M_max = uicontrol(fig,...
    'style','text',...
    'Units','normalized',...
    'Position',[.50 .91 .08 .03],...
    'BackgroundColor',[0.60 0.60 0.60],...
    'string',num2str(get(s1_Mt,'max')));

M_label = uicontrol(fig,...
    'style','text',...
    'Units','normalized',...
    'Position',[.16 .95 .29 .03],...
    'BackgroundColor',[0.60 0.60 0.60],...
    'string','Concentration [M+3] ');

M_cur = uicontrol(fig,...
    'style','text',...
    'Units','normalized',...
    'Position',[.46 .95 .12 .03],...
    'BackgroundColor',[0.60 0.60 0.60],...
    'string',num2str(get(s1_Mt,'Value')));

EDTA_min = uicontrol(fig,...
    'style','text',...
    'Units','normalized',...
    'Position',[.16 .01 .08 .03],...
    'BackgroundColor',[0.60 0.60 0.60],...
    'string',num2str(get(s1_EDTA,'min')));

EDTA_max = uicontrol(fig,...
    'style','text',...
    'Units','normalized',...
    'Position',[.50 .01 .08 .03],...
    'BackgroundColor',[0.60 0.60 0.60],...
    'string',num2str(get(s1_EDTA,'max')));

EDTA_label = uicontrol(fig,...
    'style','text',...
    'Units','normalized',...
    'Position',[.16 .05 .29 .03],...

```

ANNEXES

```

        'BackgroundColor',[0.60 0.60 0.60],...
        'string','Concentration Max [EDTA]');

EDTA_cur = uicontrol(fig,...
    'style','text',...
    'Units','normalized',...
    'Position',[.46 .05 .12 .03],...
    'BackgroundColor',[0.60 0.60 0.60],...
    'string',num2str(get(s1_EDTA,'Value')));

labelColor=[0.8 0.8 0.8];
top=0.95;
bottom=0.05;
yInitLabelPos=0.90;
left=0.80;
labelWid=0.15;
labelHt=0.03;
btnWid=0.15;
btnHt=0.045;

btnOffset=0.003;

spacing=0.02;

spacingbtn=0.05;

frmBorder=0.02;
yPos=0.05-frmBorder;
frmPos=[left-frmBorder yPos btnWid+2*frmBorder 0.9+2*frmBorder];
h=uicontrol( ...
    'Style','frame', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',frmPos, ...
    'BackgroundColor',[0.50 0.50 0.50]);

btnNumber=1;
yLabelPos=top-(btnNumber-1)*(btnHt+labelHt+spacing);
labelStr=' Plot Type';
labelList=' mesh| surf1| surf| meshz| waterfall| pcolor';

labelPos=[left yLabelPos-labelHt labelWid labelHt];
uicontrol( ...
    'Style','text', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',labelPos, ...
    'BackgroundColor',labelColor, ...
    'HorizontalAlignment','left', ...
    'String',labelStr);

btnPos=[left yLabelPos-labelHt-btnHt-btnOffset btnWid btnHt];
hdl1=uicontrol( ...
    'Style','popup', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',btnPos, ...
    'String',labelList, ...
    'Callback',[ ...
    'val1=get(hndl1,'Value');',...
    'val2=get(hndl2,'Value');',...
    'val3=get(hndl3,'Value');',...
    'val4=get(hndl4,'Value');',...
    'val5=get(hndl5,'Value');',hndl11,hndl22,hndl33,hndl44,hndl55;]);

```

```

btnNumber=2;
yLabelPos=top-(btnNumber-1)*(btnHt+labelHt+spacing);
labelStr=' Shading';
labelList=' faceted| flat| interp';

labelPos=[left yLabelPos-labelHt labelWid labelHt];
uicontrol( ...
    'Style','text', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',labelPos, ...
    'BackgroundColor',labelColor, ...
    'HorizontalAlignment','left', ...
    'String',labelStr);

btnPos=[left yLabelPos-labelHt-btnHt-btnOffset btnWid btnHt];
hdl2=uicontrol( ...
    'Style','popup', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',btnPos, ...
    'String',labelList, ...
    'Callback',['val2=get(hndl2, 'Value');',hdl22;]);

btnNumber=3;
yLabelPos=top-(btnNumber-1)*(btnHt+labelHt+spacing);
labelStr=' Colormap';
labelList=' hsv| jet| cool| hot| gray| pink| copper';

labelPos=[left yLabelPos-labelHt labelWid labelHt];
uicontrol( ...
    'Style','text', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',labelPos, ...
    'BackgroundColor',labelColor, ...
    'HorizontalAlignment','left', ...
    'String',labelStr);

btnPos=[left yLabelPos-labelHt-btnHt-btnOffset btnWid btnHt];
hdl3=uicontrol( ...
    'Style','popup', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',btnPos, ...
    'String',labelList, ...
    'Callback',['val3=get(hndl3, 'Value');',hdl33;]);

btnNumber=4;
yLabelPos=top-(btnNumber-1)*(btnHt+labelHt+spacing);
labelStr=' Axis';
labelList=' on| off| ij| xy';

labelPos=[left yLabelPos-labelHt labelWid labelHt];
uicontrol( ...
    'Style','text', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',labelPos, ...
    'BackgroundColor',labelColor, ...
    'HorizontalAlignment','left', ...
    'String',labelStr);

btnPos=[left yLabelPos-labelHt-btnHt-btnOffset btnWid btnHt];
hdl4=uicontrol( ...

```

```

        'Style','popup', ...
        'Units','normalized', ...
        'Position',btnPos, ...
        'String',labelList, ...
        'Callback',['val4=get(hndl4,'Value');',hndl44;]);

btnNumber=5;
yLabelPos=top-(btnNumber-1)*(btnHt+labelHt+spacing);
labelStr=' Grid';
labelList=' grid on| grid off';

labelPos=[left yLabelPos-labelHt labelWid labelHt];
uicontrol( ...
    'Style','text', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',labelPos, ...
    'BackgroundColor',labelColor, ...
    'HorizontalAlignment','left', ...
    'String',labelStr);

btnPos=[left yLabelPos-labelHt-btnHt-btnOffset btnWid btnHt];
hndl5=uicontrol( ...
    'Style','popup', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',btnPos, ...
    'String',labelList, ...
    'Callback',['val5=get(hndl5,'Value');',hndl55;]);

btnNumber=6;
yLabelPos=top-(btnNumber-1)*(btnHt+labelHt+spacing);
labelStr=' Spinmap';
labelList=' Normal| Fast| Slow| ->| <-';

labelPos=[left yLabelPos-labelHt labelWid labelHt];
uicontrol( ...
    'Style','text', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',labelPos, ...
    'BackgroundColor',labelColor, ...
    'HorizontalAlignment','left', ...
    'String',labelStr);

btnPos=[left yLabelPos-labelHt-btnHt-btnOffset btnWid btnHt];
hndl6=uicontrol( ...
    'Style','popup', ...
    'Units','normalized', ...
    'Position',btnPos, ...
    'String',labelList, ...
    'Callback',[ ...
'val6=get(hndl6,'Value');',...
' if val6==1,', ...
'     T=3;inc=val6+1;',...
' elseif val6==2,',...
'     T=3;inc=val6+1;',...
' elseif val6==3,',...
'     T=3;inc=val6-2;',...
' elseif val6==4,',...
'     T=3;inc=inc;',...
' elseif val6==5,',...
'     T=3;inc=-inc;',...
' end,',...
    ]

```



```

function Y4= Complexo(kHMY,kM,EDTA,Mt,H)
%
% AUTOR: Antonio Idivan VIEIRA NUNES
%

global k
F(1,:) = H/k(4);
for i=2:4;
    F(i,:) = F(i-1,:).*H/k(5-i);
end
alpha0 = 1./(1+sum(F));

% alpha0 = 1+sum(F);

if Mt==0,
    Y4 = alpha0.*EDTA;
else,
    a = kM*(1+kHMY*H);
% a = kM*(1+kHMY*H).*alpha0;
    b = 1+alpha0*kM.*(Mt+kHMY*H*Mt-EDTA-kHMY*H.*EDTA);
% b = alpha0+kM.*(1+kHMY*H)*(Mt-EDTA);
    c = -EDTA.*alpha0;
% c = -EDTA;
Y4 = (-b+sqrt(b.^2-4*a.*c))./(2*a);
end

```

```
function [UM,UMY] = Mobilite(pH)
%
% AUTOR: Antonio Idivan VIEIRA NUNES
%

global pMM rr kHMYM kMM EDTA Mt
H = 10.^(-pH);
Y4 = Complexo(kHMYM,kMM,EDTA,Mt,H);
%pbeta = -log10(Y4);
gama = rr*(-1)/(3);

%UM = 0.5*((1+rr*(-1)/3)+(1-rr*(-1)/3)*tanh(log(10)*(-pMM+pbeta)/2));
UM = (1+gama*kMM*Y4)./(1+(1+kHMYM*H)*kMM.*Y4);
UMY = UM./gama;
```



ANNEXES

```

function [UEDTA] = MobEDTA(pH)
%
% AUTOR: Antonio Idivan VIEIRA NUNES
%

global kHMYM kMM EDTA Mt k
r41 = 100/100;
r42 = 100/100;
r43 = 100/100;

H = 10.^(-pH);
Y4 = Complexo(kHMYM,kMM,EDTA,Mt,H);
Metal = (Mt./(1+kMM*Y4.*(1+kHMYM *H)));
Complexe = kMM*Metal.*Y4;

UEDTA = -((r41*(-1/4)*(H.^3)/k(2)/k(3)/k(4) + r42*(-2/4)*(H.^2)/k(3)/k(4) +
r43*(-3/4)*(H)/k(4) - 1 + (-1/4)*Complexe./Y4).*Y4/EDTA);
%UEDTA = -((r41*(-1/4)*(H.^3)/k(2)/k(3)/k(4) + r42*(-2/4)*(H.^2)/k(3)/k(4)
+ r43*(-3/4)*(H)/k(4) - 1).*Y4/EDTA);

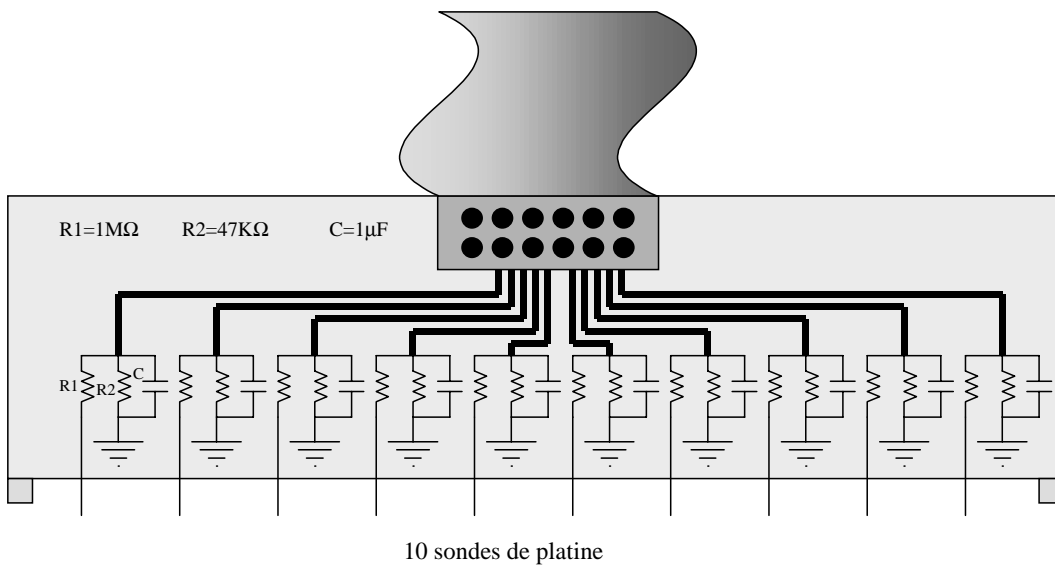
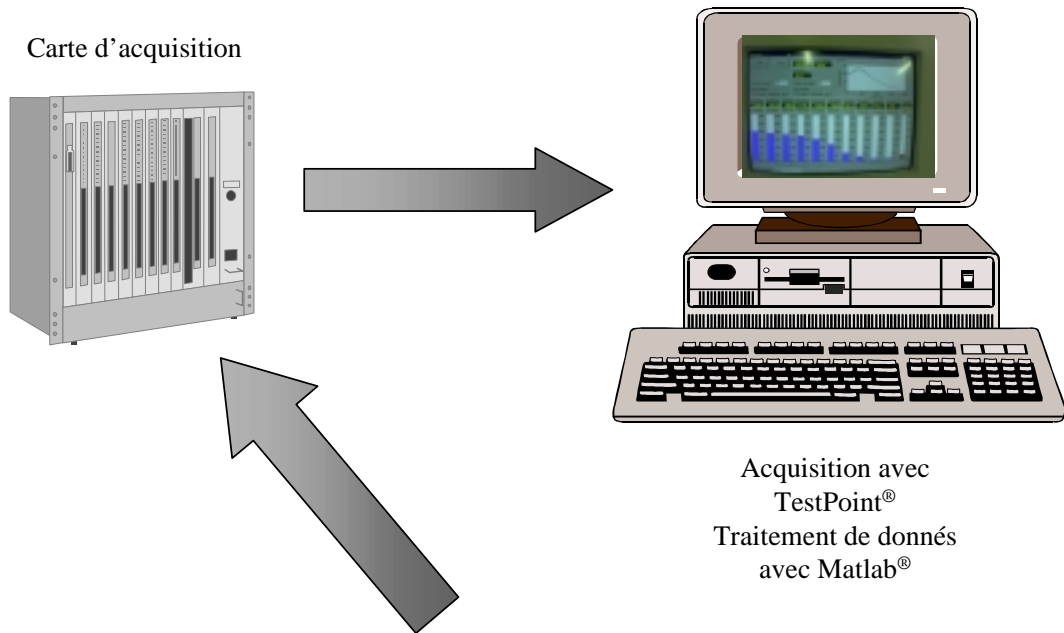
```



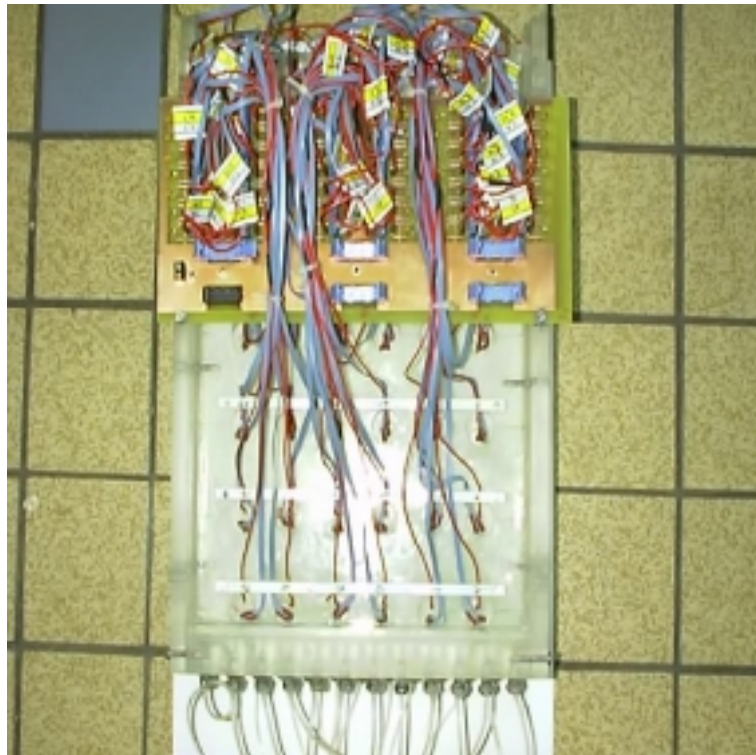
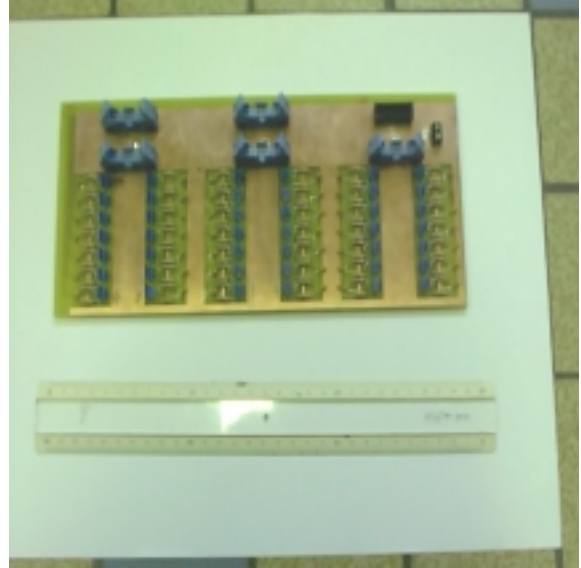
# **ANNEXE E**

## E - INSTALLATION ELECTRIQUE POUR L'ACQUISITION DE DONNEES

### E-1. Circuit Imprimé du Peigne pour l'Acquisition dans la Cellule Horizontale sans Ecoulement



E-2. Circuit Imprimé pour l'Acquisition dans la Cellule Verticale avec Ecoulement en Continu



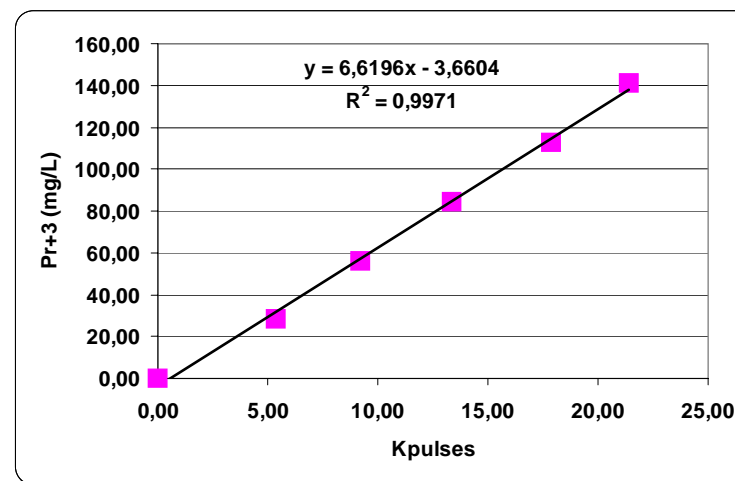


# **ANNEXE F**

## F - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA CELLULE HORIZONTALE SANS ECOULEMENT

F-1. Courbes d'Etalonnage de Dosage du Praséodyme par Plasma d'Argon DCP

Praséodyme PrCl3			
Pr+3 =140,91			
PrCl3 (M)	PrCl3 (mg/L)	Pr+3 (mg/L)	Kpulses
0,0000	0,00	0,00	0,000
0,0002	71,07	28,18	5,357
0,0004	142,14	56,36	9,223
0,0006	213,22	84,55	13,345
0,0008	284,29	112,73	17,871
0,0010	355,36	140,91	21,382





ANNEXES

F-2. Focalisation du praséodyme dans la cellule horizontale :Tableau de calcul à 100 Volts

100 V (cm)	m(Sol+BV+Tube) (g)	m(Tube) (g)	m(BV+Sol) (g)	m(Sol.) (g)	Vol. Dil (ml)	D1
0,5	31,2789	29,4598	1,8191	0,4570	5,0	11,9419
1,5	30,5364	29,1867	1,3497	0,3390	5,0	15,7473
2,5	30,2530	29,0585	1,1945	0,3001	5,0	17,6634
3,5	30,5217	29,1030	1,4187	0,3564	5,0	15,0301
4,5	30,7887	29,4023	1,3864	0,3483	5,0	15,3569
5,5	30,5040	29,1187	1,3853	0,3480	5,0	15,3683
6,5	30,7280	29,2587	1,4693	0,3691	5,0	14,5469
7,5	30,5844	29,3003	1,2841	0,3226	5,0	16,5007
8,5	31,0044	30,0413	0,9631	0,2419	5,0	21,6671
9,5	30,2470	28,7896	1,4574	0,3661	5,0	14,6575
<b>SOMME</b>			<b>13,7276</b>	<b>3,4484</b>		
<b>MOYENNE</b>	<b>30,6447</b>	<b>29,2719</b>	<b>1,3728</b>	<b>0,3448</b>		

Praséodyme PrY	Pr+3 =	140,91
Concentration PrY(Initiale) =		0,0025 M

100 Volts

Kpulses	Pr+3 C1 (mg/L)	Pr+3 C2 (mg/L)	Pr+3 C2/Co (-)	pH	Cond (mS/cm)
7,017	42,789	510,9871	0,8337	2,85	0,603
6,638	40,281	634,3100	1,0349	3,38	0,161
7,665	47,079	831,5734	1,3567	3,77	0,076
8,996	55,890	840,0234	1,3705	4,70	0,028
8,929	55,446	851,4809	1,3892	5,14	0,030
10,606	66,547	1022,7180	1,6686	7,75	0,042
12,792	81,018	1178,5537	1,9228	9,00	0,068
14,700	93,648	1545,2536	2,5211	9,57	0,100
9,442	58,842	1274,9310	2,0800	9,20	0,097
2,229	11,095	162,6205	0,2653	10,48	0,344

Masse de la Cellule =	282,0	Masse BV + Sol. (Après Focalisation) =	21,5
Masse de la Cellule + BV =	298,1	Masse BV + Sol. (Reste) =	7,5
Masse de la Cellule + BV + Sol. =	304,1	Masse BV + Sol. (util) =	14,0
Masse de la Cellule + BV + Sol. (Après Focalisation) =	303,5	Masse Sol. (Après Focalisation) =	5,4
Masse de la Cellule + BVA Sol (Reste) =	289,5	Masse BV (Après Focalisation) =	16,1
Masse BV =	16,1		
Masse Sol. =	6,0	Fraction (BV+Sol) util =	0,6385
Masse BV+Sol.(Initial) =	22,1	Fraction (Sol/(Sol+BV) util =	0,2512
Masse de la Sol. (Evaporée) =	0,6	Fraction de solution util =	0,5747
		Fraction de perte de solution =	0,4253
Masse de Sol. (util) =	3,4479	Température =	25 C
Masse de BV (util) =	10,2797	Masse Spécifique Sol. =	1,0 g/mL
Somme =	13,7276	Co (Pr+3) [mg/L] =	153,95

## F-3. Focalisation du praséodyme dans la cellule horizontale : Tableau de calcul à 200 Volts

200 V (cm)	m(Sol+BV+Tube) (g)	m(Tube) (g)	m(BV+Sol) (g)	m(Sol.) (g)	Vol. Dil. (ml)	D1
0,5	31,4448	29,3871	2,0577	0,4813	5,0	11,3886
1,5	30,7810	29,1245	1,6565	0,3875	5,0	13,9047
2,5	30,8460	29,0817	1,7643	0,4127	5,0	13,1162
3,5	31,3070	29,3190	1,9880	0,4650	5,0	11,7528
4,5	30,6450	29,3074	1,3376	0,3129	5,0	16,9814
5,5	30,6095	29,1978	1,4117	0,3302	5,0	16,1425
6,5	31,2195	29,9932	1,2263	0,2868	5,0	18,4318
7,5	30,8221	29,3436	1,4785	0,3458	5,0	15,4583
8,5	30,3044	29,0845	1,2199	0,2853	5,0	18,5233
9,5	31,1070	29,2570	1,8500	0,4327	5,0	12,5549
<b>SOMME</b>			<b>15,9905</b>	<b>3,7402</b>		
<b>MOYENNE</b>	<b>30,9086</b>	<b>29,3096</b>	<b>1,5991</b>	<b>0,3740</b>		

Praséodyme PrY	Pr+3 =	140,91
Concentration PrY(Initiale) =		0,0025 M

200 Volts

Kpulses	Pr+3 C1 (mg/L)	Pr+3 C2 (mg/L)	Pr+3 C2/Co (-)	pH	Cond (mS/cm)
5,396	32,059	365,1072	0,6461	2,81	0,730
6,672	40,506	563,2183	0,9966	3,50	0,124
6,446	39,010	511,6579	0,9054	3,77	0,068
9,780	61,079	717,8554	1,2703	6,23	0,018
11,024	69,314	1177,0466	2,0828	7,45	0,018
10,489	65,773	1061,7335	1,8788	9,06	0,045
6,474	39,195	722,4337	1,2784	9,50	0,105
7,204	44,027	680,5874	1,2043	9,60	0,143
1,833	8,473	156,9539	0,2777	9,83	0,146
2,025	9,744	122,3391	0,2165	10,90	0,605

Masse de la Cellule =	282,0	Masse BV + Sol. (Après Focalisation) =	21,8
Masse de la Cellule + BV =	298,7	Masse de BV + Sol. (Reste) =	4,9
Masse de la Cellule + BV + Sol. =	304,7	Masse de BV + Sol. (util) =	16,9
Masse de la Cellule + BV + Sol. (Après Focalisation) =	303,8	Masse de Sol. (Après Focalisation) =	5,1
Masse de la Cellule + BVA Sol (Reste) =	286,9	Masse de BV (Après Focalisation) =	16,7
Masse BV =	16,7		
Masse Sol. =	6,0	Fraction (BV+Sol) util =	0,7335
Masse BV+Sol.(Initiale) =	22,7	Fraction (Sol)/(Sol+BV) util =	0,2339
Masse de la Sol. (Evaporée) =	0,9	Fraction de solution util =	0,6234
		Fraction de perte de solution =	0,3766
Masse de Sol. (util) =	3,7409	Température =	25 C
Masse de BV (util) =	12,2496	Masse Spécifique Sol. =	1,0 g/mL
Somme =	15,9905	Co (Pr+3) [mg/L] =	132,21

ANNEXES

F-4. Focalisation du praséodyme dans la cellule horizontale :Tableau de calcul à 300 Volts

300 V (cm)	m(Sol+BV+Tube) (g)	m(Tube) (g)	m(BV+Sol) (g)	m(Sol.) (g)	Vol. Dil. (ml)	D1
0,5	31,4325	29,3871	2,2698	0,4939	5,0	11,1233
1,5	30,8321	29,1245	1,8992	0,4133	5,0	13,0987
2,5	30,8460	29,0817	1,6325	0,3552	5,0	15,0753
3,5	31,3070	29,3190	1,2395	0,2697	5,0	19,5381
4,5	30,6134	29,3074	1,0652	0,2318	5,0	22,5715
5,5	30,6095	29,1978	1,5324	0,3335	5,0	15,9947
6,5	31,2203	29,5032	1,7171	0,3736	5,0	14,3818
7,5	30,8221	29,3436	1,8624	0,4053	5,0	13,3378
8,5	30,3104	29,0845	1,2259	0,2668	5,0	19,7437
9,5	31,1111	29,2570	1,8541	0,4035	5,0	13,3930
<b>SOMME</b>			<b>16,2981</b>	<b>3,5465</b>		
<b>MOYENNE</b>	<b>30,9104</b>	<b>29,2606</b>	<b>1,6298</b>	<b>0,3546</b>		

Praséodyme PrY	Pr+3 =	140,91
Concentration PrY(Initiale) =		0,0025 M

300 Volts

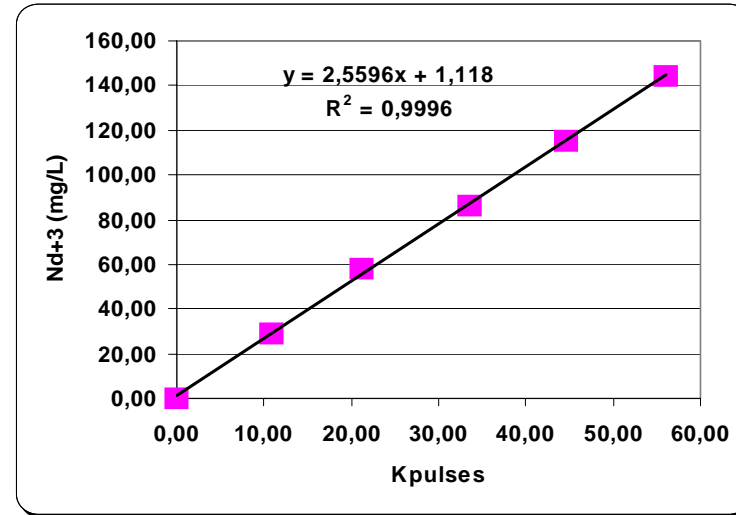
Kpulses	Pr+3 C1 (mg/L)	Pr+3 C2 (mg/L)	Pr+3 C2/Co (-)	pH	Cond (mS/cm)
11,220	70,612	785,4354	1,3179	2,72	0,950
17,182	110,078	1441,8783	2,4193	3,58	0,110
15,499	98,937	1491,5025	2,5026	3,85	0,058
3,823	21,646	422,9276	0,7096	6,65	0,015
1,552	6,613	149,2701	0,2505	8,50	0,019
1,603	6,951	111,1765	0,1865	9,46	0,050
2,133	10,459	150,4225	0,2524	9,76	0,111
2,393	12,180	162,4586	0,2726	10,00	0,137
2,353	11,916	235,2568	0,3947	9,77	0,185
1,706	7,633	102,2242	0,1715	10,85	0,622

Masse de la Cellule =	282,0	Masse BV + Sol. (Après Focalisation) =	21,6
Masse de la Cellule + BV =	298,9	Masse de BV + Sol. (Reste) =	5,1
Masse de la Cellule + BV + Sol. =	304,9	Masse de BV + Sol. (Util) =	16,5
Masse de la Cellule + BV + Sol. (Après Focalisation) =	303,6	Masse de Sol. (Après Focalisation) =	4,7
Masse de la Cellule + BVA Sol (Reste) =	287,1	Masse de BV (Après Focalisation) =	16,9
Masse BV =	16,9		
Masse Sol. =	6,0	Fraction (BV+Sol) Util =	0,7545
Masse BV+Sol.(Initiale) =	22,9	Fraction (Sol)/(Sol+BV) Util =	0,2176
Masse de la Sol. (Evaporée) =	1,3	Fraction de solution util =	0,5911
		Fraction de perte de solution =	0,4089
Masse de Sol. (Util) =	3,5463	Température =	22 C
Masse de BV (Util) =	12,7518	Masse Spécifique Sol. =	1,0 g/mL
Somme =	16,2981	Co (Pr+3) [mg/L] =	352,28

## F-5. Courbes d'Etalonnage et Tableau de Calcul pour les mesures de Concentrations en Néodyme et en Cérium

Néodyme NdCl3			
Nd+3 =144,24			
CeCl3 (M)	NdCl3 (mg/L)	Nd+3 (mg/L)	Kpulses
0,0000	0,00	0,00	0,000
0,0002	71,74	28,85	10,829
0,0004	143,48	57,70	21,281
0,0006	215,21	86,54	33,577
0,0008	286,95	115,39	44,626
0,0010	358,69	144,24	56,121

Cérium CeCl3			
Ce+3 = 140,12			
CeCl3 (M)	CeCl3 (mg/L)	Ce+3 (mg/L)	Kpulses
0,0000	0,00	0,0000	0,000
0,0002	74,52	28,0240	6,410
0,0004	149,04	56,0480	11,774
0,0006	223,55	84,0720	18,038
0,0008	298,07	112,0960	22,878
0,0010	372,59	140,1200	29,268



ANNEXES

F-6. Tableau de Calculs pour le Mélange Cérium-Néodyme à 200 Volts

200 V (cm)	m(Sol+BV+Tube) (g)	m(Tube) (g)	m(BV+Sol) (g)	m(Sol.) (g)	Vol. Dil. (ml)	D1
0,5	31,2934	29,2287	2,0647	0,4266	5,0	12,7215
1,5	30,7889	29,2692	1,5197	0,3140	5,0	16,9251
2,5	31,4096	29,7731	1,6365	0,3381	5,0	15,7885
3,5	31,2594	29,7218	1,5376	0,3177	5,0	16,7397
4,5	30,7579	29,1082	1,6497	0,3408	5,0	15,6702
5,5	30,5915	29,1332	1,4583	0,3013	5,0	17,5956
6,5	30,9317	29,3134	1,6183	0,3343	5,0	15,9548
7,5	31,1842	29,3760	1,8082	0,3736	5,0	14,3842
8,5	31,1136	29,3752	1,7384	0,3592	5,0	14,9216
9,5	31,3837	29,6784	1,7053	0,3523	5,0	15,1918
<b>SOMME</b>			16,7367	3,4578		
<b>MOYENNE</b>	31,0714	29,3977	1,6737	0,3458		

200 Volts

200 V (cm)	Nd+3 Kpulses	Nd+3 C1 (mg/L)	Nd+3 C2 (mg/L)	Nd+3 C2/Co
0,5	10,807	28,780	366,1193	0,5851
1,5	16,270	42,763	723,7623	1,1567
2,5	23,864	62,200	982,0484	1,5695
3,5	19,671	51,468	861,5568	1,3769
4,5	13,531	35,752	560,2386	0,8954
5,5	7,924	21,400	376,5505	0,6018
6,5	3,155	9,194	146,6811	0,2344
7,5	1,842	5,833	83,9001	0,1341
8,5	0,880	3,370	50,2926	0,0804
9,5	1,047	3,798	57,6971	0,0922

Ce+3 Kpulses	Ce+3 C3 (mg/L)	Ce+3 C4 (mg/L)	Ce+3 C4/Co
2,043	8,538	108,6192	0,1787
5,669	26,124	442,1569	0,7274
12,911	61,248	967,0139	1,5909
11,484	54,327	909,4191	1,4961
9,187	43,187	676,7415	1,1133
6,209	28,743	505,7563	0,8321
2,781	12,118	193,3331	0,3181
2,128	8,951	128,7460	0,2118
1,442	5,623	83,9103	0,1380
0,873	2,864	43,5056	0,0716

pH	Cond (mS/cm)
2,46	1,510
2,95	0,460
3,30	0,200
3,63	0,096
4,27	0,047
6,15	0,023
8,29	0,023
9,20	0,047
9,77	0,135
11,17	1,033

Masse de la Cellule =	282,0
Masse de la Cellule + BV =	298,9
Masse de la Cellule + BV + Sol. =	304,9
Masse de la Cellule + BV + Sol. (Après Focalisation) =	303,3
Masse de la Cellule + BVA Sol (Reste) =	285,8
Masse BV =	16,9
Masse Sol. =	6,0
Masse BV+Sol.(Initiale) =	22,9
Masse de la Sol. (Evaporée) =	1,6
Masse de Sol. (util) =	3,4573
Masse de BV (util) =	13,2794
Somme =	16,7367

Masse BV + Sol. (Après Focalisation) =	21,3
Masse de BV + Sol. (Reste) =	3,8
Masse de BV + Sol. (util) =	17,5
Masse de Sol. (Après Focalisation) =	4,4
Masse de BV (Après Focalisation) =	16,9
Fraction (BV+Sol) util =	0,7858
Fraction (Sol/(Sol+BV) util =	0,2066
Fraction de solution util =	0,5763
Fraction de perte de solution =	0,4237
Température =	22 C
Masse Spécifique Sol. =	1,0 g/mL
Co (mg/L) =	607,84

ANNEXES

F-7. Tableau de Calculs pour le Mélange Cérium-Néodyme à 300 Volts

300 V (cm)	m(Sol+BV+Tube) (g)	m(Tube) (g)	m(BV+Sol) (g)	m(Sol.) (g)	Vol. Dil. (ml)	D1
0,5	31,0690	28,9190	2,2698	0,4674	5,0	11,6986
1,5	30,9913	29,4782	1,8992	0,3910	5,0	13,7862
2,5	30,9860	29,4372	1,6325	0,3361	5,0	15,8751
3,5	30,4225	29,0460	1,2395	0,2552	5,0	20,5915
4,5	30,6384	29,1121	1,0652	0,2193	5,0	23,7973
5,5	30,9663	29,2520	1,5324	0,3155	5,0	16,8468
6,5	30,8158	29,1445	1,6713	0,3441	5,0	15,5298
7,5	31,5209	29,8900	1,8624	0,3835	5,0	14,0389
8,5	31,1958	29,7248	1,4710	0,3029	5,0	17,5082
9,5	31,4300	29,9252	1,5048	0,3098	5,0	17,1374
<b>SOMME</b>			<b>16,1481</b>	<b>3,3249</b>		
<b>MOYENNE</b>	<b>31,0036</b>	<b>29,3929</b>	<b>1,6148</b>	<b>0,3325</b>		

300 Volts

300 V (cm)	Nd+3 Kpulses	Nd+3 C1 (mg/L)	Nd+3 C2 (mg/L)	Nd+3 C2/Co
0,5	7,400	21,025	245,9626	0,3780
1,5	12,340	33,528	462,2271	0,7103
2,5	19,208	50,911	808,2190	1,2420
3,5	20,686	54,652	1125,3625	1,7294
4,5	18,170	48,284	1149,0234	1,7658
5,5	15,601	41,782	703,8884	1,0817
6,5	4,913	14,730	228,7600	0,3515
7,5	1,424	5,900	82,8259	0,1273
8,5	2,060	7,509	131,4775	0,2020
9,5	1,165	5,244	89,8725	0,1381

Ce+3 Kpulses	Ce+3 C3 (mg/L)	Ce+3 C4 (mg/L)	Ce+3 C4/Co
2,139	7,566	88,512	0,1400
3,264	13,107	180,690	0,2858
8,815	40,445	642,064	1,0157
11,227	52,324	1077,419	1,7044
11,870	55,490	1320,516	2,0890
13,057	61,336	1033,317	1,6346
4,659	19,977	310,236	0,4908
1,192	2,902	40,743	0,0645
1,295	3,409	59,693	0,0944
0,843	1,183	20,280	0,0321

pH	Cond (mS/cm)
2,41	1,790
2,88	0,570
3,15	0,307
3,56	0,120
3,65	0,105
4,37	0,049
8,87	0,037
9,56	0,091
9,95	0,112
10,45	0,768

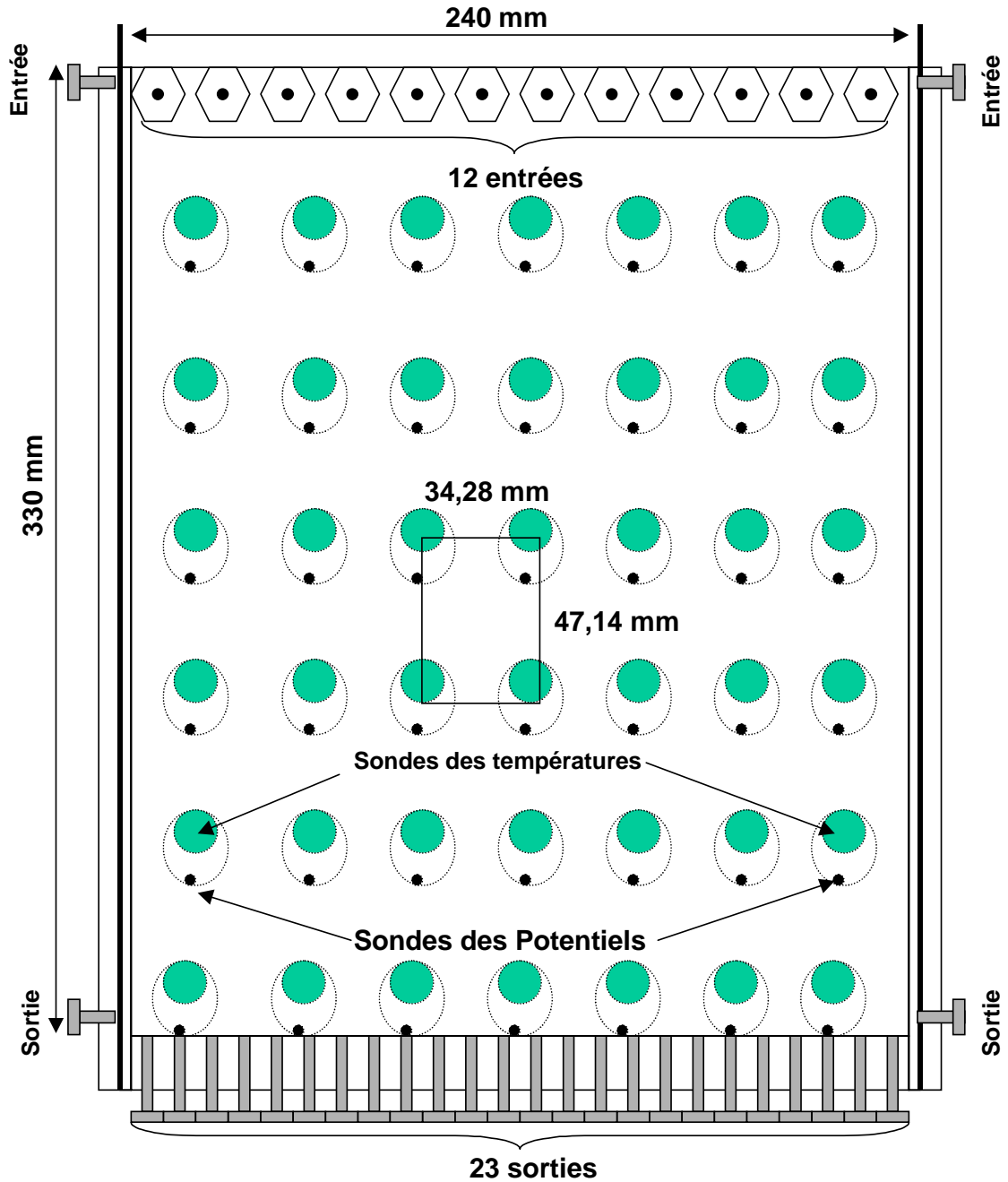
Masse de la Cellule =	282,0
Masse de la Cellule + BV =	298,2
Masse de la Cellule + BV + Sol. =	304,2
Masse de la Cellule + BV + Sol. (Après Focalisation) =	302,4
Masse de la Cellule + BVA Sol (Reste) =	285,9
Masse BV =	16,2
Masse Sol. =	6,0
Masse BV+Sol.(Initiale) =	22,2
Masse de la Sol. (Evaporée) =	1,8
Masse de Sol. (Util) =	3,3246
Masse de BV (Util) =	12,8235
Somme =	16,1481

Masse BV + Sol. (Après Focalisation) =	20,4
Masse de BV + Sol. (Reste) =	3,9
Masse de BV + Sol. (Util) =	16,5
Masse de Sol. (Après Focalisation) =	4,2
Masse de BV (Après Focalisation) =	16,2
Fraction (BV+Sol) Util =	0,7916
Fraction (Sol/(Sol+BV) Util =	0,2059
Fraction de solution util =	0,5541
Fraction de perte de solution =	0,4459
Température =	22 C
Masse Spécifique Sol. =	1,0 g/mL
Co (mg/L) =	632,14

# **ANNEXE G**

## G - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA CELLULE VERTICALE AVEC ECOULEMENT

G-1. Représentation détaillée de la Cellule Verticale avec Ecoulement





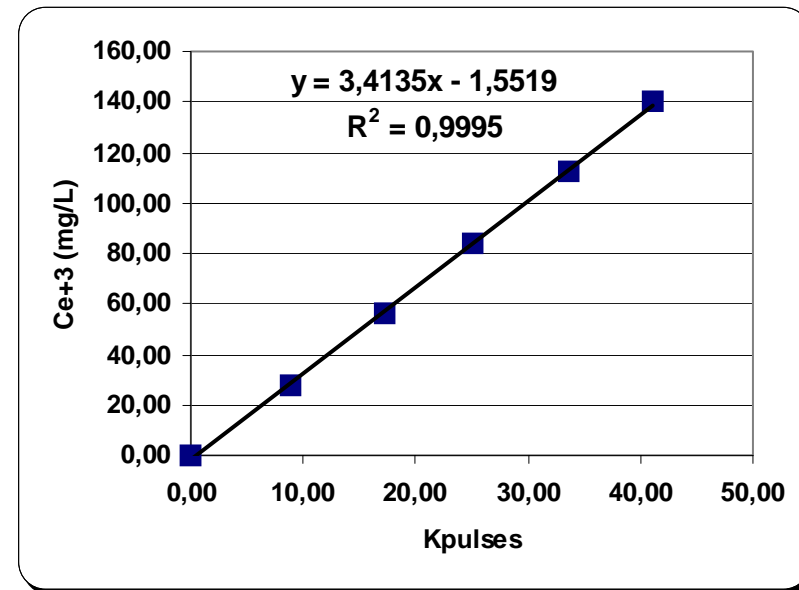
## G-2. Resultats de pH de Conductivité et de Concentrations pour la Cellule Verticale avec Ecoulement

## G-2.1. Courbe d'Etalonnage de Dosage du Cérium par Plasma d'Argon DCP.

### Courbes d'étalonnage

Cérium CeCl<sub>3</sub>  
Ce+3 = 140,12

CeCl <sub>3</sub> (M)	CeCl <sub>3</sub> (mg/L)	Ce+3 (mg/L)	Kpulses
0,0000	0,00	0,000	0,000
0,0002	74,52	28,024	8,927
0,0004	149,04	56,048	17,176
0,0006	223,55	84,072	25,146
0,0008	298,07	112,096	33,563
0,0010	372,59	140,120	41,061



G-2.2. Focalisation du cérium dans la cellule vertical :Tableau de calcul pour CeY<sup>-</sup> à 400 Volts

Tubes	pH	pHi	Cond. (mS/cm)	Ce+3 Kpulses	Ce+3 (mg/L)	Ce+3 (C/Co)
1	2,27	2,75	2,63	32,523	109,465	0,781
2	2,58	2,75	1,26	41,562	140,320	1,001
3	2,65	2,75	1,12	43,584	147,222	1,051
4	2,70	2,75	1,04	43,269	146,147	1,043
5	2,78	2,75	0,93	42,553	143,703	1,026
6	2,85	2,75	0,86	42,072	142,061	1,014
7	2,83	2,75	0,85	42,036	141,938	1,013
8	2,88	2,75	0,82	41,553	140,289	1,001
9	2,90	2,75	0,81	41,795	141,115	1,007
10	2,90	2,75	0,81	42,831	144,652	1,032
11	2,90	2,75	0,79	42,410	143,215	1,022
12	2,89	2,75	0,81	41,601	140,453	1,002
13	2,88	2,75	0,82	41,043	138,548	0,989
14	2,89	2,75	0,80	42,069	142,051	1,014
15	2,90	2,75	0,80	41,406	139,788	0,998
16	2,88	2,75	0,81	41,456	139,958	0,999
17	2,90	2,75	0,79	40,692	137,350	0,980
18	2,91	2,75	0,78	39,838	134,435	0,959
19	2,90	2,75	0,80	40,475	136,610	0,975
20	2,90	2,75	0,78	39,544	133,432	0,952
21	2,95	2,75	0,73	39,548	133,445	0,952
22	3,24	2,75	0,35	65,709	222,746	1,590
23	4,80	2,75	0,03	13,837	45,681	0,326

**Gradient de pH Naturel**

CeY 0,001 M

Débit de la pompe = 4,7 cm<sup>3</sup>/min  
 Potentiel = 400 volts  
 Courant = 12,0 mA

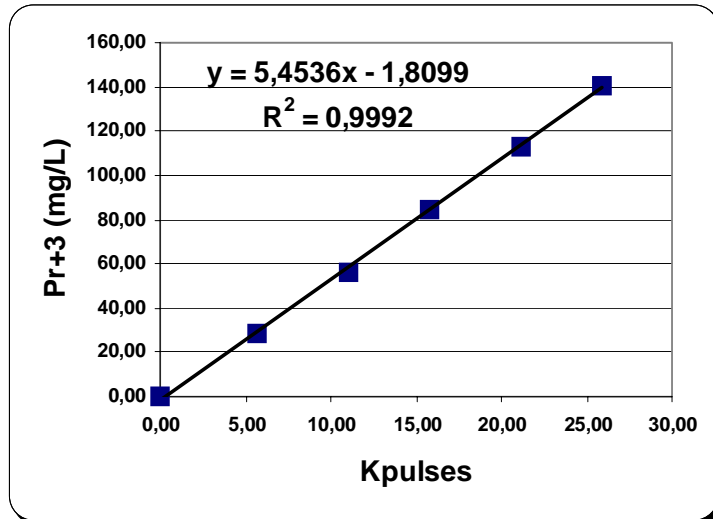
### G-3. Courbes d'Etalonnage et Tableau de Calcul pour les mesures de Concentrations en Praséodyme et en Cérium

#### Courbes d'étalonnage

##### Praséodyme PrCl3

Pr+3 = 140,91

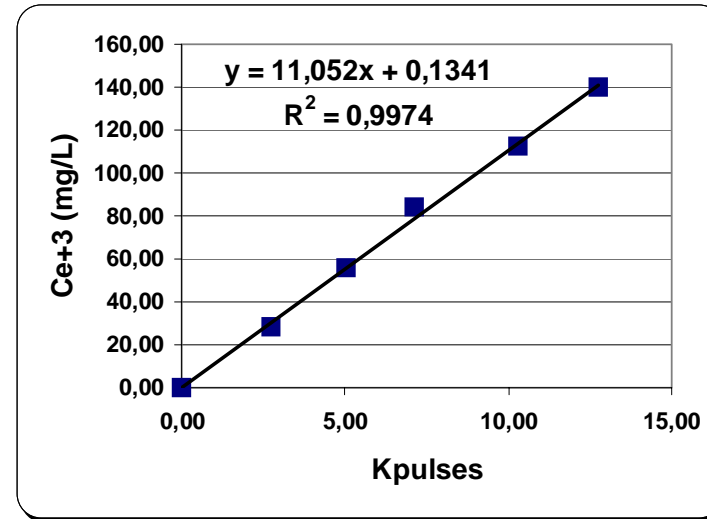
PrCl3 (M)	PrCl3 (mg/L)	Pr+3 (mg/L)	Kpulses
0,0000	0,00	0,00	0,000
0,0002	71,07	28,18	5,672
0,0004	142,14	56,36	11,000
0,0006	213,22	84,55	15,763
0,0008	284,29	112,73	21,188
0,0010	355,36	140,91	25,882



##### Cérium CeCl3

Ce+3 = 140,12

CeCl3 (M)	CeCl3 (mg/L)	Ce+3 (mg/L)	Kpulses
0,0000	0,00	0,0000	0,000
0,0002	74,52	28,0240	2,724
0,0004	149,04	56,0480	5,060
0,0006	223,55	84,0720	7,134
0,0008	298,07	112,0960	10,302
0,0010	372,59	140,1200	12,743



G-4. Séparation du cérium et du praséodyme dans la cellule vertical :Tableau de calcul pour CePrY<sup>-</sup> à 500 Volts**Gradient de pH Artificiel****CePrY****0,0005 M**

Débit de la pompe = 4,7 cm<sup>3</sup>/min  
 Potentiel = 500  
 Courant = 24,0 mA

Tubes	pH	pH(initial)	Cond. (mS/cm)	Pr+3 Kpulses	Pr+3 (mg/L)	Pr+3 (C/Co)	Ce+3 Kpulses	Ce+3 (mg/L)	Ce+3 (C/Co)
1									
2	1,75	2,00	6,50	1,222	4,854	0,069	1,604	17,862	0,255
3	1,78	2,00	8,50	1,328	5,432	0,077	1,686	18,768	0,268
4	1,78	2,00	8,71	1,368	5,651	0,080	1,691	18,823	0,269
5	1,79	2,00	8,35	1,464	6,174	0,088	1,592	17,729	0,253
6	1,89	2,00	6,22	1,372	5,672	0,081	1,632	18,171	0,259
7	1,90	2,50	6,78	1,645	7,161	0,102	1,604	17,862	0,255
8	2,08	2,50	3,72	1,985	9,015	0,128	1,541	17,165	0,245
9	2,08	2,50	4,05	2,387	11,208	0,159	1,646	18,326	0,262
10	2,20	2,50	3,00	2,438	11,486	0,163	1,650	18,370	0,262
11	2,28	2,50	2,37	3,048	14,813	0,210	1,941	21,586	0,308
12	2,36	2,50	1,16	4,298	21,630	0,307	2,135	23,730	0,339
13	2,54	3,00	1,18	5,714	29,352	0,417	2,187	24,305	0,347
14	2,60	3,00	1,11	6,309	32,597	0,463	2,949	32,726	0,467
15	2,61	3,00	1,10	7,121	37,025	0,526	3,294	36,539	0,522
16	2,67	3,00	0,95	8,119	42,468	0,603	3,444	38,197	0,545
17	2,74	3,00	0,87	9,143	48,052	0,682	4,374	48,476	0,692
18	2,79	3,00	0,83	10,824	57,220	0,812	6,717	74,370	1,062
19	2,80	3,50	0,66	11,926	63,230	0,897	8,793	97,314	1,389
20	2,82	3,50	0,84	18,374	98,395	1,397	10,573	116,987	1,670
21	2,85	3,50	0,79	12,864	68,345	0,970	12,482	138,085	1,971
22	3,22	3,50	0,20	5,703	29,292	0,416	11,973	132,460	1,891
23	4,00	3,50	0,02	1,606	6,949	0,099	10,199	112,853	1,611

*ANNEXES*



<b>ANNEXE A</b> .....	<b>155</b>
<b>A - POROSITE</b> .....	<b>156</b>
A-1. La Géométrie de Tassement .....	156
A-2. Le Tassement Aléatoire .....	157
A-3. Le Nombre de Coordination.....	157
A-4. Mélanges de Particules Sphériques de Deux Tailles Différentes .....	159
<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>162</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>162</b>
<b>ANNEXE B</b> .....	<b>165</b>
<b>B - ESTIMATION DU RAYON DE L'ENTITE COMPLEXEE</b> .....	<b>166</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>167</b>
<b>ANNEXE C</b> .....	<b>169</b>
<b>C - PROGRAMME "EDTAPH.M" POUR LA DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE PROTONATION <math>K_{HMY}</math></b> .....	<b>170</b>
<b>ANNEXE D</b> .....	<b>175</b>
<b>D - PROGRAMME "COMPLION" POUR LA SIMILATION DE LA COMPLEXATION DE TERRES RARES AVEC L'EDTA</b> .....	<b>176</b>
<b>ANNEXE E</b> .....	<b>199</b>
<b>E - INSTALLATION ELECTRIQUE POUR L'ACQUISITION DE DONNEES</b> .....	<b>200</b>
E-1. Circuit Imprimé du Peigne pour l'Acquisition dans la Cellule Horizontale sans Ecoulement.....	200
E-2. Circuit Imprimé pour l'Acquisition dans la Cellule Verticale avec Ecoulement en Continu .....	201
<b>ANNEXE F</b> .....	<b>203</b>
<b>F - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA CELLULE HORIZONTALE SANS ECOULEMENT</b> .....	<b>204</b>
F-1. Courbes d'Etalonnage de Dosage du Praséodyme par Plasma d'Argon DCP .....	204

<b>F-2. Focalisation du praséodyme dans la cellule horizontale :Tableau de calcul à 100 Volts.....</b>	<b>205</b>
<b>F-3. Focalisation du praséodyme dans la cellule horizontale :Tableau de calcul à 200 Volts.....</b>	<b>206</b>
<b>F-4. Focalisation du praséodyme dans la cellule horizontale :Tableau de calcul à 300 Volts.....</b>	<b>207</b>
<b>F-5. Courbes d'Etalonnage et Tableau de Calcul pour les mesures de Concentrations en Néodyme et en Cérium.....</b>	<b>208</b>
<b>F-6. Tableau de Calculs pour le Mélange Cérium-Néodyme à 200 Volts .....</b>	<b>209</b>
<b>F-7. Tableau de Calculs pour le Mélange Cérium-Néodyme à 300 Volts .....</b>	<b>210</b>
<b>ANNEXE G .....</b>	<b>211</b>
<b>G - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA CELLULE VERTICALE AVEC ECOULEMENT.....</b>	<b>212</b>
<b>G-1. Représentation détaillée de la Cellule Verticale avec Ecoulement.....</b>	<b>212</b>
<b>G-2. Resultats de pH de Conductivité et de Concentrations pour la Cellule Verticale avec Ecoulement..</b>	<b>213</b>
G-2.1. Courbe d'Etalonnage de Dosage du Cérium par Plasma d'Argon DCP.....	213
G-2.2. Focalisation du cérium dans la cellule vertical :Tableau de calcul pour CeY à 400 Volts .....	214
<b>G-3. Courbes d'Etalonnage et Tableau de Calcul pour les mesures de Concentrations en Praséodyme et en Cérium.....</b>	<b>215</b>
<b>G-4. Séparation du cérium et du praséodyme dans la cellule vertical :Tableau de calcul pour CePrY à 500 Volts .....</b>	<b>216</b>



## RESUME

Les ions trivalents de terre rare ont des propriétés très voisines et leur séparation les uns des autres, généralement délicate, est souvent effectuée par extraction par solvant ou échange d'ions. L'électrophorèse à focalisation représente une alternative à ces techniques éprouvées et l'objet de ce travail était l'étude fondamentale des phénomènes de transport d'ions dans un tel procédé. L'électrophorèse dite à focalisation permet de séparer des espèces amphotères comme des cations de terres rares,  $M^{+3}$ , en ayant recours à un gradient de pH dans la cellule et à l'ajout d'un complexant acide (EDTA) par exemple. Cette méthode repose sur la différence des points isoélectriques de ces espèces, présentés sous forme cationique près de l'anode ou bien sous la forme complexé ionique, plus près de la cathode. Les ions de terres rares sont soumis aux effets antagonistes de la diffusion et de la migration, ce qui permet leur focalisation au point isoélectrique, correspondant au pH pour lequel leur mobilité effective est nulle.

Après un étude bibliographique sur les terres rares et les procédés de séparation par électrophorèse, ce mémoire décrit des approches théoriques et expérimentales des équilibres de complexation de quelques terres rares (lanthane, cérium, praséodyme et néodyme) en fonction du pH ainsi que l'estimation du point isoélectrique. Les phénomènes des transport et de focalisation en vue de la séparation de deux terres rares font l'objet du dernier chapitre : l'étude a été conduite tout d'abord en absence d'écoulement forcé de la solution et a permis de dégager des conditions opératoires permettant la focalisation d'une espèce. L'apport méthodologique a été utilisé pour la conception et la réalisation d'une cellule avec circulation continue de solution et dotée de 42 capteurs de températures et 42 de potentiels. Les résultats de premier essais de focalisation et de séparation de deux terres rares sous la forme de profils des différentes grandeurs, sont présentés et discutés.

## RESUMO

Os íons trivalentes de terras raras apresentam propriedades muito próximas umas das outras, o que dificulta bastante a separação destes elementos, sendo a extração por solvente e troca de íons os únicos métodos mais usados na separação de terras raras. No entanto, a eletroforese à focalização representa uma alternativa à separação de terras raras como mostra este trabalho que tem como objetivo fundamental estudar os fenômenos de transportes de íons num determinado processo. Através da técnica de eletroforese à focalização, é possível separar espécies iônicas anfotéricas, como por exemplo cations de terras raras,  $M^{+3}$ , aplicando-se um gradiente de pH na célula de separação e utilizando um ácido como agente complexante, como por exemplo o EDTA. O princípio deste método é baseado na diferença dos pontos isoelétricos das espécies presentes sob a forma catiônica próxima ao anodo ou sob a forma do complexo iônico próximo ao catodo. Os íons de terras raras estão sempre submetidos aos efeitos da difusão e da migração o que os levam a focalizarem em seus pontos isoelétricos correspondentes a mobilidade efetiva nula.

Após um estudo bibliográfico sobre as terras raras e os processos de separação por eletroforese, este relatório de tese descreve as aproximações teórico e experimental de equilíbrio de complexação de alguns elementos de terras raras, como por exemplo: lantânio, cério, praseodímio e neodímio, em função do pH, bem como a estimação do ponto isoelétrico. Os fenômenos de transporte e de focalização foram abordados no último capítulo, o que nos permitiu de observar as condições operacionais de focalização de uma espécie sem o fluxo forçado de uma solução. A metodologia descrita anteriormente foi utilizada para a concepção e a realização de uma célula com circulação contínua da solução num sistema dotado de 42 captosres de temperaturas e 42 de potenciais. Os resultados dos primeiros testes de focalização e da separação de dois elementos de terras raras foram apresentados e discutidos sob a forma de perfis de diferentes parâmetros.

## ABSTRACT

Trivalent ions of rare earth elements have very similar properties and their difficult separation each from another is usually carried out by liquid-liquid extraction or ion exchange. Focalisation electrophoresis represents an alternative route to the usual techniques. The purpose of this work consisted of the fundamental investigation of ion transport phenomena in electrophoretic processes. Focalisation electrophoresis is suitable for separation of amphoteric species such as rare earth ions, using a pH gradient in the cell and upon addition of a complexed agent e. g. EDTA. This technique relies upon the difference in isoelectrical points of the considered species, being under the form of free cation near the anode, and in the form of anionic complexed species closer to the cathode. Rare earth species are submitted to the antagonist effects of diffusion and migration, enabling their focalisation to occur at the isoelectrical point, corresponding to nil value of their effective mobility.

Following a literature survey on rare earth elements and electrophoresis processes, the document describes theoretical and experimental investigations of complexation equilibria of some rare earth elements, namely lanthanum, neodymium, praseodymium and cerium, depending on pH. Values for the isoelectrical points could be estimated. Transport and focalisation phenomena in view of rare earth separation, are dealt in the last chapter. Investigations were first carried out without forced circulation of the electrolyte solution and the transient behavior of the system allowed operating conditions to be design and built-up of a continuous device, more suitable to separation, and provided with 42 potential and 42 temperature sensors: the results of the preliminary runs, in form of variable profiles, are presented and discussed.