





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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

**M<sup>r</sup> BENNACER Ahmed**

Sur le thème

---

## **Extractions du mélange de Nickel (II) et de Cuivre (II) : Aspects cinétiques et thermodynamiques**

---

Soutenue publiquement le 19 juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M <sup>r</sup> DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M <sup>me</sup> REKKAB AMARA Afaf	MCB	C.U. de MAGHNIA	Rapporteuse

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*À ma chère mère*

*À la mémoire de mon père et de ma grand-mère ...*

*À mon frère et mes trois sœurs ...*

*À tous mes neveux et nièces surtout les deux petits Nadir et Younes*

*À toute ma grande famille BENNACER*

*À mon superviseur Mme.REKKAB AMARA Afaf*

*À tous mes chers amis, à tous ceux*

*que je connais de près ou de loin*

*Sans oublier l'équipe de formation et l'équipe du laboratoire*

*À tous ceux qui sont chers ...*

*À Toute la promo Master Chimie Analytique 2016-2018*

**BENNACER AHMED**



## **Remerciement**

*Tout d'abord je tiens à remercier « DIEU » d'avoir me donné la force, le courage et la patience pour pouvoir terminer et réaliser mon mémoire de master.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou Bekr BELKAID-TLEMCEEN sous la direction de **M<sup>me</sup> REKKAB AMARA Afaf** maitre de conférences B au centre universitaire de MAGNNIA-TLEMCEEN, je tiens à lui exprimer mes sincères remerciement pour sa disponibilité, pour son encadrement précieux, pour son aide, son soutien et pour ses conseils quotidiens, sans elle ce travail ne sert à rien.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à **Mr ABDERRAHIM Omar**, Professeur à l'Université Abou Bekr BELKAID-TLEMCEEN, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à **Mr DIDI Mohamed Amine**, Professeur à l'Université Abou Bekr BELKAID-TLEMCEEN, Pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de juger et d'avoir honoré de leur présence le jury de ce mémoire. Je remercie tous les membres du laboratoire pour leur accueil chaleureux, leur amitié et leur bonne humeur et surtout **M<sup>lle</sup> BENAOUA WAFIA** pour l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail par ces conseils judicieux et quotidiens, son aide et sa disponibilité.*

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

*Enfin, Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.*

# Abréviations

$[M]_{\text{aq}}$	La concentration de soluté M dans la phase liquide (aqueuse)
$[M]_{\text{résine}}$	La concentration de soluté M dans la phase solide (résine)
$[M]_{\text{org}}$	La concentration de soluté M dans la phase organique
$[\text{Ni}^{2+}]$	Concentration de Nickel(II) dans la phase aqueuse (mg/L)
$[\text{Cu}^{2+}]$	Concentration de Cuivre(II) dans la phase aqueuse (mg/L)
A	Absorbance
tpm	Tour par minute
g	Gramme
mL	Millilitre
min	Minute
ppm	Partie par million (mg/mL)
T	Température (K ou °C)
t	Temps
$q_e$	La quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g)
$q_m$	La quantité maximum de substance adsorbée (mg/g)
$q_t$	La quantité de substance adsorbée à l'instant t (mg/g)
R (%)	Le rendement d'extraction (en %)
R	La constante des gaz parfaits
$R^2$	Le coefficient de corrélation
F	Le nombre unidimensionnel
K	Constante de vitesse
$D_r$	Coefficient de diffusion de la résine
$r_0$	Le rayon de billes de la résine
$C_0$	La concentration initiale de métal dans la phase aqueuse
$C_e$	La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre
$C_t$	La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'instant t
$V_{\text{aq}}$	Le volume de la phase aqueuse

$V_{\text{org}}$	Le volume de la phase organique
$V_{\text{mélange}}$	Le volume de mélange
$m_{\text{résine}}$	La masse de la résine
$T_{\text{ambiante}}$	La température ambiante
$K_L$	La constante d'équilibre de Langmuir
$K_F$	La constante d'équilibre de Freundlich
$n$	La constante d'intensité de sorption (Freundlich)
$K_D$	Le coefficient de distribution
$\Delta H$	La variation de l'enthalpie
$\Delta S$	La variation de l'entropie
$\Delta G$	La variation de la fonction de Gibbs
[KSCN]	La concentration de KSCN
[Aliquat 336]	La concentration d'Aliquat 336
ELS	Extraction liquide-solide
ELL	Extraction liquide-liquide

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	1
<b>Chapitre I. Partie Théorique</b>	
<b>Introduction</b> .....	2
<b>I.1. Techniques de séparation</b> .....	2
I.1.1 Introduction .....	2
I.1.2 Définition d'un procédé de séparation .....	2
<b>I.2. Techniques d'extraction</b> .....	3
I.2.1 Extraction liquide-solide .....	3
a. Caractérisation du système d'extraction .....	3
b. Avantages .....	4
c. Choix de la phase solide .....	4
d. mécanisme de l'extraction liquide-solide .....	4
I.2.2 Extraction liquide-liquide.....	4
I.2.2.1. Caractérisation du système d'extraction.....	4
I.2.2.2 Propriétés des composants organiques .....	6
a. Solvant .....	6
b. Extractant.....	6
c. Diluant.....	6
I.2.2.3 paramètres d'extraction .....	7
a. Coefficient de partage « P » .....	7
b. Coefficient de distribution « D » .....	8
c. Rendement « R ».....	8
d. Facteur de séparation « $a_{xy}$ ».....	8
I.2.3 Extraction par résine imprégnée .....	9
I.2.3.1 Méthodes d'imprégnation .....	9
I.2.3.1.1 Imprégnation au cours de la polymérisation .....	9
I.2.3.1.1 Imprégnation après la polymérisation .....	9
a. Méthode sèche .....	9
b. Méthode humide .....	9
c. Méthode dynamique avec colonne .....	9
I.2.4 Mécanisme d'imprégnation .....	10

I.3 Aspect théorique sur les métaux .....	10
I.3.1 Introduction .....	10
I.3.2 Aspect théorique sur le Nickel .....	10
I.3.2.1 Introduction .....	10
I.3.2.2 Historique.....	11
I.3.2.3 Propriétés physico-chimiques .....	11
I.3.2.4 Toxicité du Nickel .....	12
I.3.2.5 Applications industrielles.....	12
I.3.3 Aspect théorique sur le Cuivre .....	13
I.3.3.1 Introduction .....	13
I.3.3.2 Historique.....	14
I.3.3.3 Propriétés physico-chimiques .....	14
I.3.3.4 Toxicité du Cuivre .....	15
I.3.3.5 Applications industrielles.....	15
I.4 Aspects théoriques sur les résines .....	16
I.4.1 Introduction .....	16
I.4.2 Définition .....	16
I.4.3 Propriétés générales des résines .....	16
I.4.4 Différents types de résine .....	17
I.4.4.1 Résines inertes .....	17
I.4.4.1.1 Types de résines inertes .....	17
a. Résine type gel .....	17
b. Résine type macroporeux .....	18
I.4.4.2 Résine fonctionnalisée .....	18
I.4.4.1.1 Types de résines fonctionnalisées .....	18
I.5 Aspects théoriques sur les résines Amberlite XAD .....	20
I.5.1 Introduction .....	20
I.5.2 Classification.....	20
I.5.3 Propriétés générales de la résine .....	21
I.5.4 La résine Amberlite XAD 1180 .....	21
I.5.4.1 Propriétés de la résine Amberlite XAD 1180 .....	21
<b>I.6 Aspects théoriques sur l'Aliquat 336 .....</b>	<b>22</b>
I.6.1 Introduction.....	22



I.6.2 Application.....	22
I.6.3 Propriétés générales de l'Aliquat 336 .....	22
<b>I.7 Technique d'analyse .....</b>	<b>23</b>
I.7.1 Introduction.....	23
I.7.2 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) .....	23
I.7.3 Principe .....	23
I.7.4 Applications .....	24
I.7.5 Avantages.....	25
I.7.6 Inconvénients .....	25

## **Chapitre II. Partie Expérimentale**

<b>II.1 Introduction .....</b>	<b>26</b>
<b>II.2 Réactifs et appareillages utilisés .....</b>	<b>26</b>
II.2.1 Réactifs utilisés.....	26
II.2.2 Appareils et verreries utilisés .....	28
<b>II.3 Préparation des solutions .....</b>	<b>28</b>
II.3.1 préparation d'une solution de Nitrate de Nickel (II) à 200 ppm .....	28
II.3.1 préparation d'une solution de Nitrate de Cuivre (II) à 200 ppm .....	28
<b>II.4 Dosage des solutions .....</b>	<b>28</b>
<b>II.5 Extraction liquide-solide du mélange Ni(II)-Cu(II) par la résine Amberlite XAD 1180.....</b>	<b>29</b>
II.5.1 Préparation de la résine.....	29
II.5.2 Procédé d'extraction .....	29
II.5.3 Optimisation de procédé .....	29
II.5.3.1 Effet de temps d'agitation.....	29
II.5.3.2 Effet de pH.....	29
II.5.3.3 Effet de la concentration initiale du mélange .....	30
II.5.3.4 Effet de la force ionique .....	30
II.5.3.5 Effet de la température .....	30

<b>II.6 Extraction liquide-solide du mélange [Ni(II)-Cu(II)] par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336.....</b>	<b>30</b>
II.6.1 Préparation de la résine imprégnée.....	30
II.6.2 Procédé d'extraction .....	31
II.6.3 Optimisation de procédé.....	31
II.6.3.1 Effet de temps d'agitation.....	31
II.6.3.2 Effet de pH.....	31
II.6.3.3 Effet de la concentration initiale du mélange .....	32
II.6.3.4 Effet de la force ionique .....	32
II.6.3.5 Effet de la température .....	32
<b>II.7 Extraction liquide-liquide du mélange [Ni(II)-Cu(II)] par l'Aliquat 336.....</b>	<b>32</b>
II.7.1 Préparation de l'Aliquat 336.....	32
II.7.2 Procédé d'extraction .....	33
II.7.3 Optimisation de procédé.....	33
II.7.3.1 Effet de temps d'agitation.....	33
II.7.3.2 Effet de pH.....	33
II.7.3.3 Effet de la concentration initiale du mélange .....	33
II.7.3.4 Effet de la force ionique .....	34
II.7.3.5 Effet de la température .....	34
II.7.3.6 Effet de la concentration d'Aliquat 336 .....	34
II.7.3.7 Effet de la concentration de KSCN .....	34

### **Chapitre III. Partie Résultats et Discussion**

<b>III.1 Les courbes d'étalonnage .....</b>	<b>35</b>
III.1.1 La courbe du Nickel.....	35
III.1.2 La courbe du cuivre .....	36
III.2 Etude de l'extraction liquide-solide du mélange Ni (II)–Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180.....	37
III.2.1 Etude cinétique de l'extraction du mélange Ni (II) – Cu (II).....	37
III.2.1.1 Introduction .....	37

III.2.1.2 Temps d'équilibre .....	37
III.2.1.3 Modèles cinétiques.....	39
III.2.1.3.1 Modèle pseudo-premier ordre .....	40
III.2.1.3.2 Modèle pseudo-deuxième ordre .....	41
III.2.1.3.3 Étude de la diffusion des ions Ni(II) et Cu(II) .....	43
III.2.2 Etude paramétrique de l'extraction du mélange Ni (II) – Cu (II) .....	47
III.2.2.1 Effet du pH sur l'extraction du mélange Ni (Ni) – Cu (II) .....	47
III.2.2.2 Effet de la concentration initiale du mélange Ni (Ni) – Cu (II) .....	49
III.2.2.2.1 Isotherme d'adsorption.....	50
a. Isotherme de Langmuir .....	50
b. Isotherme de Freundlich.....	52
III.2.2.3 Effet de la température .....	53
III.2.2.4 Effet de la force ionique .....	56
III.3 Etude de l'extraction liquide-solide du mélange Ni (II)–Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 .....	58
III.3.1 Etude cinétique de l'extraction du mélange Ni (II) – Cu (II).....	58
III.3.1.1 Introduction .....	58
III.3.1.2 Temps d'équilibre .....	58
III.3.1.3 Application des modèles cinétiques .....	60
III.3.1.3.1 Modèle pseudo-premier ordre .....	60
III.3.1.3.2 Modèle pseudo-deuxième ordre .....	61
III.3.1.3.3 Étude de la diffusion des ions Ni(II) et Cu(II) .....	62
III.3.2 Etude paramétrique de l'extraction du mélange Ni (II) – Cu (II) .....	65
III.3.2.1 Effet du pH sur l'extraction du mélange Ni (Ni) – Cu (II) .....	65
III.3.2.2 Effet de la concentration initiale du mélange Ni (Ni) – Cu (II) .....	66
III.3.2.2.1 Isotherme d'adsorption.....	67
a. Isotherme de Langmuir .....	67
b. Isotherme de Freundlich .....	68
III.3.2.3 Effet de la température .....	70
III.3.2.4 Effet de la force ionique .....	72
III.4 Etude de l'extraction liquide-liquide du mélange Ni (II)–Cu (II) par l'Aliquat 336.....	75
III.4.1 Etude cinétique de l'extraction du mélange Ni (II) – Cu (II).....	75
III.4.1.1 Introduction .....	75

III.4.1.2 Temps d'équilibre .....	75
III.4.2 Etude paramétrique de l'extraction du mélange Ni (II) – Cu (II) .....	76
III.4.2.1 Effet du pH .....	76
III.4.2.2 Effet de la concentration initiale .....	77
III.4.2.3 Effet de la température .....	79
III.4.2.4 Effet de la force ionique .....	81
III.4.2.5 Effet de la concentration d'Aliquat 336 .....	82
III.4.2.6 Effet de la concentration de KSCN .....	83
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>84</b>
<b>REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>86</b>
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS.....</b>	<b>88</b>

**INTRODUCTION**

**GÉNÉRALE**

Notre ère est connue comme l'ère de la technologie et l'ère du développement de l'humanité dans divers domaines en particulier l'industrie chimique, cette évolution a des impacts positifs sur la vie quotidienne de l'être vivant en spécifiant l'être humain, mais elle a influencé l'environnement dans l'autre sens qui est l'impact négatif, un impact au détriment de la nature ce que nous avons payé chèrement, cette évolution cause des dommages à la stabilité de notre environnement, elle envisage la pollution sous plusieurs images comme l'effet de serre, la dégradation de la couche d'ozone, les pluies acides, les attaques sur les plantes qui peuvent provoquer des maladies graves et / ou mortelles, mais le problème le plus grave qui puisse être atteint est celui de la santé humaine.

Actuellement la récupération des métaux est l'un des défis les plus difficiles à réaliser, elle consiste plusieurs étapes à faire, le défi le plus important c'est de produire un produit de la bonne qualité mais avec le minimum de la pollution possible.

Donc, protéger l'environnement est notre devoir, c'est pourquoi la science a été développée dans plusieurs domaines, parmi lesquels la chimie est en particulier l'extraction liquide-solide et l'extraction liquide-liquide, ces techniques qui ont été nées qu'au débuts du XX -ème siècle, elles nous a permet de faire séparer des cations métalliques (qui peuvent être très dangereux et toxiques sur la santé humaine) contenant dans des effluents à l'aide des résines fonctionnalisées qui sont considérées comme un moyen de séparation et de purification efficace.

Ce travail est divisé en trois grands chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré pour l'étude bibliographique dans laquelle toutes les notions et définitions de base sont introduites pour bien comprendre la mise en œuvre de ce que nous allons faire.
- ❖ Le deuxième chapitre est réservé pour l'ensemble des expériences à faire dans ce travail.
- ❖ Le troisième chapitre est la partie des résultats et discussion dans laquelle les résultats trouvés sont interprétés.
- ❖ Et à la fin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

# CHAPITRE I

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

## **Introduction :**

Le plus grand problème connu par l'humanité de tout générations est la pollution, c'est pour ça une concurrence est apparue entre les différentes civilisations suivant plusieurs époques pour la gestion est la régénération de déchets sous ses différentes formes, mais le problème qui se pose c'est que savoir séparer et recycler c'est du bien, mais quelle est la méthode la plus adéquate pour les conditions opératoires imposées pour avoir des meilleurs résultats ?

Parmi les méthodes les plus pratiquées et utilisées par l'homme on a l'extraction liquide-solide et l'extraction liquide-liquide.

## **I. 1. Techniques de séparation :**

### **I.1.1. Introduction :**

Plusieurs techniques de séparations ont une grande application dans divers domaines, en chimie, industrie, pétrochimie, métallurgie, biochimie, agroalimentaire, environnement, ...

Pendant des siècles la chimie a connu une révolution de développement dans pas mal de domaines, et pendant ce temps l'environnement rencontre plusieurs problèmes à cause de la présence de polluants en quantité et en qualité, c'est pour ça les chercheurs ont développé des nouvelles techniques de séparations plus sélectives et plus efficaces pour répondre à un problème donné selon les besoins.

Parmi les techniques qui ont été développées et les plus utilisées, on cite les séparations par précipitation, par électrolyse, par membrane, par adsorption, par chromatographie, par échange ionique, par résine échangeuse d'ions, par résine imprégnée, ...etc. [1].

La présence de plusieurs notions de base en chimie (thermodynamique, l'équilibre chimique, le transfert de la matière, la cinétique chimique, l'électrochimie,...) est nécessaire pour bien comprendre les réactions qui se produisent aux cours d'un procédé [2]. Donc la technique de séparation est dépendante de la manière et du moyen de séparation utilisé, c'est pour ça qu'on trouve plusieurs techniques de séparation.

### **I.1.2. Définition d'un procédé de séparation :**

En chimie, un procédé de séparation est une méthode permet de transformer un mélange de substances en deux ou plusieurs composants distincts [3].

Les buts de ce procédé sont :



- **Purification** : l'extraction d'impuretés du composé d'intérêt (mélange).
- **Concentration** : une partie du solvant est éliminée
- **Fractionnement** : la séparation d'un mélange complexe en plusieurs mélanges différents.

Au cours du temps la chimie a été développée dans plusieurs domaines, et avec l'apparition des nouvelles problématiques qui nous conduisent à avoir une diversité énorme des différents polluants à plusieurs catégories des nouvelles méthodes de séparation efficaces et plus sélectives ont été développées pour répondre à un problème donné [4].

## I. 2. Techniques d'extraction :

L'extraction est connue comme une technique d'extraction en hydrométallurgie, en basant sur les propriétés physico-chimiques d'un ou de plusieurs composés d'un mélange, nous choisirons le moyen adéquat pour avoir une séparation sélective. Pour que l'opération soit dans des conditions optimales, il fallait que le moyen d'extraction soit non ou peu miscible avec les composés principaux du mélange, d'où les composés à extraire (cations métalliques) doivent avoir plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants du mélange [5].

### I. 2.1. Extraction liquide-solide :

C'est un procédé de transfert de la matière d'une seule ou plusieurs espèces d'une phase liquide aqueuse vers une phase solide, les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide soit organique (résine) ou minérale (zéolite). Elle est considérée comme étant une technique de séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses, aussi elle a une meilleure distribution du métal entre les phases liquide et solide [6, 7].

#### a. Caractérisation du système d'extraction :

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



$[A]_{(L)}$  et  $[A]_{(S)}$  sont respectivement les concentrations du soluté A dans les phases liquide et solide. Le coefficient de distribution (partage) D [35] est défini par la relation :

$$K_D = [A]_s / [A]_L \quad (\text{I.2})$$

**b. Avantages :**

- Rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectue par simple filtration),
- Plus de sélectivité par le large choix des phases solides (résines), d'extractants et de solvants,
- Plus économique (faible consommation de solvants),
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat [8].

**c. Choix de la phase solide :**

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

- ✓ La phase solide doit être insoluble dans l'eau,
- ✓ Possibilité d'être imprégnée ou fonctionnalisée par des extractants organiques,
- ✓ Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
- ✓ Simplicité du procédé de recyclage [9].

**d. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide**

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

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

**I.2.2. Extraction liquide-liquide :**

Son principe est basé sur l'extraction d'un ou de plusieurs composés chimiques d'un liquide vers un autre (en général d'une phase aqueuse vers une phase organique), dont le composé mis en jeu a une solubilité différentielle dans les deux solvants non miscibles.

**I.2.2.1. Caractérisation du système d'extraction :**

On définit « A » comme étant la substance soluble à la fois dans la phase aqueuse (eau) et dans la phase organique (un autre solvant), à l'équilibre hétérogène de partage de « A » entre les deux phases liquides on obtient :



Le coefficient de partage entre les deux phases aqueuse et organique est comme suit [10] :

$$D=[A]_{\text{org}} / [A]_{\text{aq}} \quad (\text{I.4})$$

Les systèmes d'extraction liquide-liquide sont classés selon plusieurs paramètres, dont les propriétés chimiques de l'extractant, le mode d'action et la nature des interactions entre le soluté et l'extractant, ces paramètres nous a permet de distinguer quatre phénomènes au cours d'une extraction (équations de I.5 à I.8) :

Type d'extraction	Equation d'équilibre	Type d'extractant
Solvatation	$M^{m+}_{\text{aq}} + mA^{-}_{\text{aq}} + nL_{\text{org}} \rightleftharpoons (ML_nA_m)_{\text{org}} \quad (\text{I.5})$	Neutre
Échange de cations	$M^{m+}_{\text{aq}} + m(\text{HL}_{\text{org}}) \rightleftharpoons (ML_m)_{\text{org}} + m\text{H}^{+}_{\text{aq}} \quad (\text{I.6})$	Acide
Échange d'anions	$M^{m+}_{\text{aq}} + nA^{-}_{\text{aq}} \rightleftharpoons MA_n^{(n-m)-}_{\text{aq}} \quad (\text{I.7})$	Basique
Chélation	$MA_n^{(n-m)-}_{\text{aq}} + (n-m)\text{B}^{+}\text{X}^{-}_{\text{org}} \rightleftharpoons \text{B}^{+}_{(n-m)}MA_n^{(n-m)-}_{\text{org}} + (n-m)\text{X}^{-}_{\text{aq}} \quad (\text{I.8})$	Agent chélatant

- L'équilibre (I.5) montre que l'extraction est favorisée par une augmentation de la concentration de l'extractant L dans la phase organique ou de l'anion A<sup>-</sup> dans la phase aqueuse.
- L'équilibre (I.6) montre l'extraction d'un cation métallique M<sup>m+</sup> par un extractant acide HL.
- Pour l'équilibre (I.7) dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques. L'équilibre d'extraction correspond à un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases [11].
- Dans l'équilibre (I.8) l'extractant, a l'avantage de pouvoir saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal [12].

#### ❖ Les différents cas d'utilisation :

- Séparation de mélanges qui ont des points d'ébullitions similaires.
- Séparation de produits thermosensibles.
- Séparation de mélanges qui ont un haut point d'ébullition avec ou sans une faible concentration en solution aqueuse.
- Séparation de mélanges azéotropiques.
- Séparation de sels et/ou de métaux [13].

### **I.2.2.2. Propriétés des composants organiques :**

#### **a. Solvant :**

C'est un composé organique qui a des propriétés physico-chimiques qui lui permettent de former une phase organique continue non miscible avec la phase aqueuse, dont il est capable de faire des combinaisons avec le soluté dans la phase organique [14].

#### **b. Extractant :**

C'est un composé qui a le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique. Ses propriétés physiques, cependant, ne l'autorisent pas à former avec la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible. Les critères qui vérifient les caractéristiques d'un bon extractant sont [14] :

- Relativement pas cher.
- Faible solubilité dans la phase aqueuse.
- Ne pas former d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse.
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu.
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal.
- Facile à purifier après l'extraction.
- Ayant une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse de ligands appropriés pour la complexation du cuivre et du nickel aussi bien que pour les diluants utilisés dans le processus d'extraction [14].

#### **c. Diluant :**

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité). Bien évidemment, des critères d'ordre technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle, ...) entrent en jeu dans le choix du diluant [15].

Il peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane...etc.), aromatiques (benzène, toluène...etc.) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène,

nitrobenzène...etc.). Bien évidemment, des critères d'ordres économiques (disponibilité et coût) et technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle) entrent en jeu dans le choix du diluant.

### I. 2.2.3 Paramètres d'extraction :

#### a. Coefficient de partition « P » :

Une espèce chimique « X » est partagée entre deux phases liquides non miscibles et mises en contact par agitation, un transfert de « X » est remarqué d'une phase à l'autre jusqu'à l'équilibre, s'explique par l'égalité des potentiels chimiques dans les dans phases [14] :

$$\mu_{x(aq)} = \mu_{x(org)} \quad (I.9)$$

$$\text{Avec :} \quad \mu_{x(aq)} = \mu_{x(aq)}^{\circ} + RT \ln a_{x(aq)} \quad (I.10)$$

$$\mu_{x(org)} = \mu_{x(org)}^{\circ} + RT \ln a_{x(org)} \quad (I.11)$$

Avec  $a$  et  $\mu^{\circ}$  sont l'activité et le potentiel chimique standard de X respectivement dans les phases aqueuse et organique.

$$\text{A l'équilibre :} \quad \mu_{x(aq)} = \mu_{x(org)} \longleftrightarrow a_{x(aq)} / a_{x(org)} = e^{\Delta\mu^{\circ}/RT} = P \quad (I.12)$$

Avec : R : constante des gaz parfaits=8,314 (J/K.mol)

T : température (K)

$\Delta\mu^{\circ}$  : énergie de transfert (J/mol)

P : coefficient de partition

La loi de Bertholl et Nernst reliée l'activité avec la concentration par la relation :

$$a_x = \alpha \cdot C_x \quad \text{avec } \alpha \text{ est le coefficient d'activité} \quad (I.13)$$

$$\text{D'où } P = (a_{x(aq)} - (\alpha \cdot C_x)_{aq}) / (a_{x(org)} - (\alpha \cdot C_x)_{org}) \quad (I.14)$$

Dans le cas des solutions très diluées  $\alpha$  est proche de l'unité donc on aura la relation

$$\text{suivante :} \quad P = C_{x(aq)} / C_{x(org)} \quad (I.15)$$

### b. Coefficient de distribution « D » :

Les équations précédentes sont valables sauf si le soluté se trouve sous la même forme dans les deux phases, pour cela un autre paramètre est utilisé c'est le coefficient de distribution où sa relation est la suivante :

$$D = \frac{\sum C_{X(org)}}{\sum C_{X(aq)}} \quad (I.16)$$

$C_{X(aq)}$  et  $C_{X(org)}$  : la concentration globale de l'élément métallique « X » respectivement dans la phase aqueuse et organique.

Le coefficient de distribution dépend de plusieurs facteurs comme la température, le rapport des volumes  $V_{aq} / V_{org}$ , la concentration de l'extractant, le pH, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

### c. Rendement « R » :

C'est l'efficacité ou le taux d'une espèce X extraite en phase organique il s'exprime en pourcentage (%).

$$R = \frac{C_{X(org)}V_{X(org)}}{C_{X(org)}V_{X(org)} + C_{X(aq)}V_{X(aq)}} \cdot 100 \quad (I.17)$$

$$R = \frac{100D_X}{D_X + \frac{V_{X(aq)}}{V_{X(org)}}} \quad (I.18)$$

Ou cas où les volumes des deux phases sont égaux  $\frac{V_{X(aq)}}{V_{X(org)}} = 1$

$$R = \frac{100D_X}{D_X + 1}$$

### d. Facteur de séparation « a<sub>xy</sub> » :

Le facteur de séparation ( $a_{xy}$ ) de deux éléments (X et Y) est considéré comme le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

$$a_{xy} = \frac{D_x}{D_y} \quad (I.19)$$

### **I.2.3 Extraction par résine imprégnée :**

On définit l'imprégnation par la pénétration d'un corps liquide ou solide solubilisé dans un solvant à l'intérieur des pores d'une résine macroporeuse sous l'action d'une agitation mécanique ou magnétique forte, suivie de l'évaporation du solvant [1].

#### **I.2.3.1 Méthodes d'imprégnation :**

Il existe deux méthodes d'imprégnation d'un polymère :

##### **I.2.3.1.1 Imprégnation au cours de la polymérisation :**

Cette méthode s'agit de mélanger l'extractant avec les monomères suivis d'une polymérisation. Pour que l'extractant soit emprisonné à l'intérieur, il faut que le polymère obtenu soit sous forme de billets [1].

##### **I.2.3.1.1 Imprégnation après la polymérisation :**

Cette méthode est la plus étudiée vu de sa simplicité, on distingue les méthodes suivantes :

###### **a. Méthode sèche :**

Cette méthode est la plus utilisée, dont le quel l'extractant est dissous dans un diluant, est mis en contact avec le polymère, le diluant est ensuite chassé par évaporation lente sous vide. Cette méthode donne de très bons résultats dans l'imprégnation d'extractants hydrophiles, tels que les amines, éthers, cétones, esters, etc. [1].

###### **b. Méthode humide :**

On utilise un minimum de solvant (hexane ou éthanol) dont l'extractant est dissout, et mis en contact avec la résine jusqu'à ce que toute la phase liquide soit absorbée. La résine est ensuite immergée dans une solution aqueuse d'un sel métallique. Après que la formation du complexe de métal avec l'extractant est terminée, la résine est lavée avec l'eau, le métal est élué par un acide, et on relave la résine avec l'eau [1].

###### **c. Méthode dynamique avec colonne :**

Comme dans une chromatographie sur colonne ordinaire, la résine est mise dans la colonne après être mouillée entièrement par le diluant. Sur la résine, on fait passer d'une manière continue une solution d'extractant jusqu'à ce que la concentration de l'extractant dans la solution sortante de la colonne soit égale à celle de la solution d'alimentation. La résine ainsi imprégnée est lavée avec l'eau. Cette méthode présente les avantages suivants :

- Un temps d'imprégnation très court,

- Haute efficacité,
- Possibilité d'application à l'échelle industrielle.

### **I.2.4 Mécanisme d'imprégnation :**

Le mécanisme d'imprégnation dépend du type de résine et d'extractant utilisé. On sait que c'est un phénomène purement physique. Il s'agit d'une adsorption directe de l'extractant sur la résine. Les molécules d'extractant vont occuper graduellement tous les pores de la résine jusqu'à saturation [1].

## **I.3 Aspect théorique sur les métaux :**

### **I.3.1 Introduction :**

Les métaux sont une matière qui se trouve partout dans l'environnement mais sous différentes formes, sont des bons conducteurs de chaleurs et d'électricités, ont des propriétés physico-chimiques différentes, peuvent se combiner avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industries.

La présence des métaux est nécessaire pour l'être vivant mais en faible concentration, mais sont toxiques s'ils trouvent à une concentration élevée, sa présence dans ce cas provoque des dangers sur l'environnement et l'humain.

### **I.3.2 Aspect théorique sur le Nickel :**

#### **I.3.2.1 Introduction :**

Le Nickel est un métal de symbole « Ni », il est blanc argenté, parfois légèrement grisâtre, de densité 8,9. Il existe sous deux variétés allotropiques, le  $Ni_{\alpha}$  hexagonale instable et le  $Ni_{\beta}$  cubique face centrée, variété la plus stable. Appartient au groupe des métaux non-ferreux (VIII B) de tableau périodique et se trouve dans le bloc d [1].

Le nickel est classé comme métal de transition, c'est un corps solide assez dur, le plus dur des métaux après le chrome, tenace, ductile, malléable, en particulier plus malléable que le cobalt. Pour le métallurgiste, les propriétés mécaniques du nickel sont voisines de celles du fer. Il se laisse laminier et étirer en fils assez fins. Le nickel est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est ferromagnétique.

Principalement trouvé dans limonite  $(Fe, Ni)O(OH)$ , Garniérite  $(Ni, Mg)_3Si_2O_5(OH)$  et pentlandite  $[(Ni, Fe)_9S_8]$  minéral.



Les producteurs primaires sont la Russie, l'Afrique du Sud, l'Australie, la Nouvelle-Calédonie, Cuba, l'Indonésie, les États-Unis et le Canada. Plus de 1,3 million de tonnes sont produites chaque année [17].

### **I.3.2.2 Historique :**

L'utilisation de Nickel est ancienne, et peut être retracée jusqu'à 3500 avant JC. Les bronzes de l'actuelle Syrie avaient une teneur en nickel allant jusqu'à 2%. En outre, il existe des manuscrits chinois suggérant que le « cuivre blanc » (c'est-à-dire le baitung) a été utilisé en Orient entre 1700 et 1400 av. Cependant, parce que les minerais de nickel étaient facilement confondus avec des minerais d'argent, toute compréhension de ce métal et de son utilisation remonte à des temps plus contemporains.

Les minéraux contenant du nickel (par exemple le kupfernickel, signifiant le cuivre du diable, ou le faux cuivre) étaient utiles pour colorer le verre vert. En 1751, le baron Axel Fredrik Cronstedt essayait d'extraire le cuivre du kupfernickel (maintenant appelé niccolite (NiAs)), et a obtenu à la place un métal blanc qu'il a appelé nickel [16].

### **I.3.2.3 Propriétés physico-chimiques :**

#### **➤ Propriétés physiques :**

La maille du nickel  $\beta$  est cubique à faces centrées avec un paramètre cristallin de 0,352 nm, ce qui correspond à un rayon atomique de 0,124 nm. Cette structure cristalline est stable jusqu'aux pressions d'au moins 70 GPa [16].

Le nickel, comme le cobalt, est plus tenace que le fer. Sa cassure est fibreuse. Métal moins fusible que le fer, mais plus fusible que le chrome, il est facile à travailler. Sa densité apparente peut varier après écrouissage, les pièces montrant une densité apparente passant de 8,3 à 8,8.

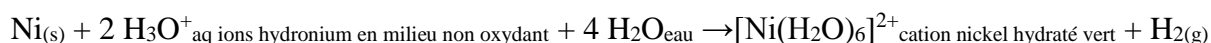
Le corps simple est dilatable par la chaleur. La conductivité électrique est 24 % IACS, c'est-à-dire moins du quart que celle du cuivre pur. Il est fusible au-dessus de 1 452 °C et, très pur, bout vers 2 730 °C [16].

Le nickel paramagnétique est ferromagnétique aux températures ordinaires [16]. Seuls trois autres éléments possèdent cette propriété: le fer, le cobalt et le gadolinium. Sa température de Curie est de 355 °C, ce qui signifie que le nickel solide est non magnétique au-dessus de cette température [16]. En pratique, le champ magnétique s'atténue dès 250 °C.

### ➤ Propriétés chimiques :

Il résiste à l'oxydation et à la corrosion. Son état d'oxydation commun est +2, mais dans certains complexes, il présente les états d'oxydations 0, +1 et +3 [1].

Le nickel massif est attaqué lentement par les acides non oxydants. Le nickel est facilement dissout dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique avec dégagement de gaz hydrogène, mais il est insoluble dans le solvant ammoniac. La réaction de dissolution peut être conduite dans ces acides dilués ou étendus d'eau [16].



#### I.3.2.4 Toxicité du Nickel :

La toxicité aiguë du nickel a été étudiée chez le rat, et les valeurs de DL50 obtenues après ingestion par voie orale mettent en évidence l'importance de la forme chimique. En particulier, le chlorure de nickel et le sulfate de nickel hexa-hydraté présentent une toxicité aiguë nettement supérieure (avec une DL50 de 100 à 300 mg/kg chez le rat) à celle de l'oxyde de nickel (DL50 > 5 000 mg/kg chez le rat) et du nickel métallique en poudre (DL50 > 9 000 mg/kg chez le rat). Chez l'homme, l'ingestion accidentelle de nickel par voie orale provoque essentiellement des troubles digestifs, des céphalées et une asthénie parfois associée à une bradycardie et à une légère hypothermie. Ces signes disparaissent souvent assez rapidement. Le nickel est connu depuis longtemps comme l'allergène le plus courant pour la peau, dans le cas de contact journalier avec des objets usuels tels que bijoux, boutons, pièces de monnaie... Par ailleurs, l'exposition à des composés solubles du nickel peut entraîner des cas d'asthme. Enfin, différentes études à travers le monde montrent que certaines opérations de raffinage du nickel comportent, pour les travailleurs, un risque accru de cancers de la cavité nasale, des poumons voire du larynx. En revanche, il n'est pas possible actuellement de se prononcer sur la responsabilité éventuelle d'autres composés du nickel dans le développement de cancers. Le nickel est répertorié dans la classe 2B (« cancérogène possible ») du CIRC [16].

#### I.3.2.5 Applications industrielles :

Le nickel pur est utilisé pour certains types de cordes de guitare électrique. Le nickel sert à fabriquer des spatules, des creusets et divers instruments pour analyse. Des cuves de nickel sont employées pour le transport sur les navires de soude caustique, concentrée ou très pure. Il sert au raffinage et au stockage des solvants chlorés ou de divers composés, comme le phénol. Sa surface propre évite aussi toute contamination ou décoloration de ces matières.

Le nickel sert à fabriquer des aimants, des écrans magnétiques. Il sert à fabriquer des contacteurs électriques et des électrodes, des bougies de moteurs à explosion.

Il est utilisé comme résistance chauffante (grille-pain, radiateur ou encore sèche-cheveux) grâce à son coefficient de conductibilité thermique très faible, ou comme revêtement sur les casques F1 des sapeurs-pompiers.

Le nickelage est le plus souvent un revêtement anti-corrosion, obtenu par placage électrolytique à l'aide de sels hydrosolubles. Il est très utile sur le fer, métal plus sensible à la corrosion.

Un autre débouché « historique » du nickel reste les pièces de monnaie, où les qualités de malléabilité et de résistance du produit, à faible usure, sont particulièrement appréciées. Ainsi, on trouve du nickel dans les pièces américaines, canadiennes et dans les pièces d'un et de deux euros. Les pièces de nickel pur ou à revêtement de nickel sont blanches, les pièces en cupronickel sont jaunes [16].

### **I.3.3 Aspect théorique sur le Cuivre :**

#### **I.3.3.1 Introduction :**

C'est un élément du groupe 11, de la période 4, se trouve dans le bloc d, considéré comme un métal de transition, il est de la même famille que l'argent et l'or, chacun a une orbitale s occupée par un seul électron sur des sous-couches p et d remplies, qui conduise à la formation des liaisons métalliques. Ces trois métaux ont un caractère de noblesse et de rareté.

Le cuivre pur se rencontre rarement dans la nature. Généralement, le cuivre est présent dans des minéraux tels que l'azurite ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), la malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) et la bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) et dans les sulfures comme dans la chalcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), la covcosine ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ou des oxydes comme la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Le cuivre est obtenu par fusion, lixiviation et par électrolyse.

La production annuelle est d'environ 6,5 millions de tonnes. Les zones minières primaires se trouvent aux États-Unis, au Zaïre, en Zambie, au Canada, au Chili, à Chypre, en Russie et en Australie.

Aussi on peut le récupérer à partir des déchets industriels soit au niveau d'affinage ou par un procédé hydro-métallurgique [18].

Il est rouge orangé, brillant, noble et peu oxydable, il cristallise dans un système cubique à face centré (paramètre de la maille  $3,6 \text{ \AA}$ ), il est considéré comme le meilleur conducteur de chaleur et d'électricité après l'argent à cause de sa faible résistivité électrique [18].

### I.3.3.2 Historique :

Connu aux anciens. Le cuivre a joué un rôle important dans l'histoire de l'humanité, qui a utilisé le métal non composé facilement accessible pendant près de 10 000 ans. Les civilisations dans des endroits comme l'Irak, la Chine, l'Égypte, la Grèce et les villes sumériennes ont toutes des preuves précoces de l'utilisation du cuivre, la Grande-Bretagne et les États-Unis ont aussi des antécédents d'utilisation du cuivre et d'exploitation minière.

### I.3.3.3 Propriétés physico-chimiques :

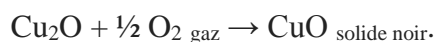
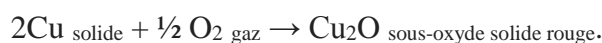
#### ➤ Propriétés physiques :

Il est de couleur rougeâtre, rouge ou rouge orangée, le cuivre possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique. Le métal très pur est résistant à la corrosion atmosphérique et marine, mais aussi très malléable, tenace et ductile, relativement mou, le métal peut aisément être étiré, laminé et tréfilé. A une densité de 8,93.

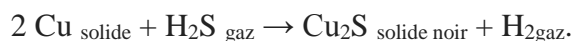
Comme l'argent et l'or, le cuivre se travaille facilement, étant ductile et malléable. La facilité avec laquelle on peut lui donner la forme de fils, ainsi que son excellente conductivité électrique le rendent très utile en électricité. On trouve usuellement le cuivre, comme la plupart des métaux à usage industriel ou commercial, sous une forme polycristalline à grains fins. Les métaux polycristallins présentent une meilleure solidité que ceux sous forme monocristalline, et plus les grains sont petits, et plus cette différence est importante [19].

#### ➤ Propriétés chimiques :

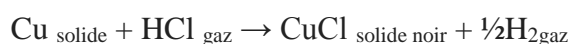
En absence de dioxyde de carbone, l'oxydation du cuivre à l'air ne commence qu'à 120 °C. Il est facile de comprendre que l'action de l'eau n'est observable surtout qu'à l'état de vapeur d'eau et à haute température.



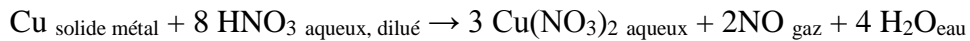
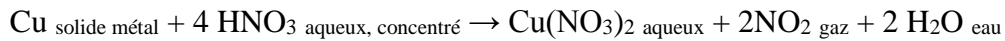
La réaction-type pour obtenir les sulfures de cuivre en précipités noirs peut être utilisé pour détecter le cuivre, elle est très lente à 20 °C, plus efficace à 100 °C et surtout très rapide à 550 °C, où elle s'écrit simplement :



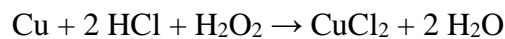
La réaction avec l'acide chlorhydrique est très lente.



L'acide nitrique est le dissolvant par excellence du cuivre. La réaction chimique est active même avec l'acide dilué. Elle explique les possibilités graphiques des gravures sur cuivre à l'eau forte. Voici les deux réactions de base, la première en milieu concentré, la seconde en milieu dilué [17].



Le cuivre réagit avec une solution acide de peroxyde d'hydrogène qui produit le sel correspondant :



### I.3.3.4 Toxicité du Cuivre :

Le cuivre et surtout ses sels solubles sont reconnus toxiques et vénéneux à doses conséquentes ou fortes. À très faible dose, il s'agit d'un oligo-élément bien connu. Le corps humain contient environ 150 mg de cuivre sous diverses formes, et les besoins quotidiens sont de l'ordre de 2 mg pour une personne de 75 kg.

L'ion cuivrique  $\text{Cu}^{2+}$  est soluble dans l'eau, ses solutions aqueuses sont un poison violent pour les micro-organismes et même à faible concentration, il a un effet bactériostatique et fongicide, assez éphémère, rarement pluriannuel. Dans certaines applications, cette propriété sert à prévenir le développement des germes et champignons (canalisations d'eau sanitaire, culture de la vigne, coques de bateaux et boiseries, etc.) [17]. Il est par ailleurs un oligo-élément vital pour toutes les plantes supérieures et les animaux, il est naturellement présent dans le corps humain et indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques : système nerveux et cardiovasculaire, absorption du fer, croissance osseuse, bonne marche des fonctions immunitaires et régulation du cholestérol [17].

### I.3.3.5 Applications industrielles :

Il est utilisé largement dans l'industrie (la production des métaux, le câblage, les circuits électriques, les matériaux de plomberie et les échangeurs de chaleur, peintures antisalissures marines.) et dans l'agriculture (la production de fertilisants aux phosphates). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et de ce fait les quantités de cuivre déversées dans l'environnement ont augmenté [1]. Il est aussi utilisé dans l'architecture et d'autres applications spécifiques (armement, pyrotechnie, supraconductivité, application biomédicales et aquaculture).

## I.4 Aspects théoriques sur les résines :

### I.4.1 Introduction :

L'invention des résines date du milieu XIXe siècle après la découverte du procédé d'échange ionique, Thompson et Way remarquèrent que le sulfate d'ammonium se transforme en sulfate de calcium après percolation à travers un tube rempli de terre. En 1909, GANS adoucit l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium. En 1935, Liebknecht et Smit découvrirent que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations. Par ailleurs, Adams et Holmes inventèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques. En 1944, Alelio inventa la première résine à base de polystyrène puis suivra l'invention des résines macro poreuses fortement réticulées, et enfin entre 1970 et 1972 un nouveau type de résines échangeurs d'anions à squelette polyacrylique apparut sur le marché [9].

### I.4.2 Définition :

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

Les résines synthétiques sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses [9].

### I.4.3 Propriétés générales des résines :

Les propriétés suivantes définies parfaitement une résine :

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

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

#### **I.4.4 Différents types de résine :**

On a deux types de résines :

##### **I.4.4.1 Résines inertes :**

Ces résines inertes sont des polymères très importantes, n'ont pas de sites acides ou basiques (pas de groupements actifs), ses degrés de porosité et de polarité sont importants. Les propriétés structurales (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé. Ces paramètres ont le rôle prédominant sur les paramètres d'adsorption [1].

On a les résines Amberlite XAD-4, 7 et 1180 qui font partie de cette classe, où sont des polymères synthétiques macroporeux adsorbants présentés sous forme de billes dures et insolubles, qui ont des propriétés adsorbantes issues de leurs importantes surfaces spécifiques. Elles sont largement utilisées pour l'adsorption de composés organiques en solution dans les eaux de surface et dans les solvants organiques. Aussi, elles peuvent être physiquement fonctionnalisées par imprégnation (SIR) par un ou plusieurs extractants et utilisées dans l'extraction d'ions métalliques [1].

##### **I.4.4.1.1 Types de résines inertes :**

On a deux catégories, résines type gel et résines type macroporeux (macro-réticulés). Les deux formes possèdent une structure macromoléculaire obtenue par polymérisation ou copolymérisation, par exemple du styrène et/ou du divinylbenzene et ne peuvent être différenciées que par leurs porosités [1].

###### **a. Résine type gel :**

Ces résines ont une porosité naturelle issue de la polymérisation. Cette porosité est fonction uniquement des distances intermoléculaires (inter-monomère). Ce sont des résines de type microporeuses [1].

**b. Résine type macroporeux :**

Ces résines comportent en plus de la porosité naturelle une porosité artificielle obtenue par l'addition d'une substance porogène pour créer dans la matrice un réseau de canaux de taille supérieure. Ce sont des résines de type macroporeuses [1].

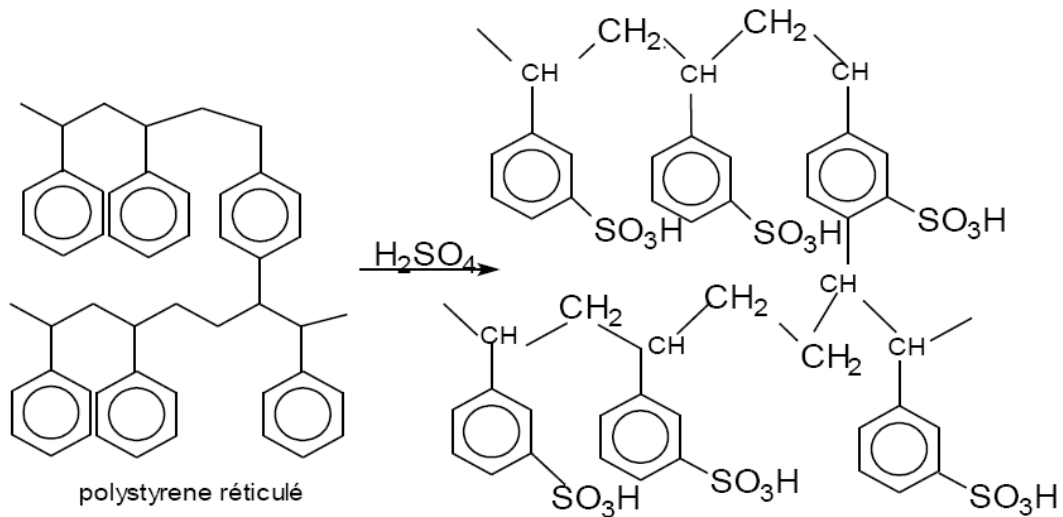
**I.4.4.2 Résine fonctionnalisée :**

L'échange ionique est défini comme étant un échange réversible d'ions, entre un solide et un liquide, un échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide (résine). La résine est une substance solide mis en contact avec un liquide, au but de libérer des ions ou de fixer les ions contenus dans ce liquide. Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques. Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeuses d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeuses de cations (résines dites cationiques). Elles sont régénérables : c'est-à-dire qu'elles peuvent être remisent sous leurs formes initiales par un lavage adéquat. Il existe des échangeuses d'ions sélectives qui fixent exclusivement une espèce particulière d'ions. Le nombre de résines échangeuses d'ions sur le marché ne cesse de croître ; certaines sont fabriquées à la demande pour des usages particuliers. Actuellement, les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans le traitement des eaux industrielles et domestiques, la production d'eau ultra pure très demandée par l'industrie électronique et pharmaceutique. Des résines sont aussi utilisées comme catalyseurs dans plusieurs procédés industriels. Les résines échangeuses d'ions se présentent sous forme de petites billes. Le haut niveau que la technologie de synthèse des résines a atteint a permis aujourd'hui aux fabricants de focaliser les efforts sur l'amélioration des propriétés physico-chimiques des résines, telle que la stabilité dans des milieux agressifs, la porosité, la surface spécifique, l'hydrophobie/hydrophilie, la capacité d'échange et la sélectivité [1].

**I.4.4.1.1 Types de résines fonctionnalisées :****a. Echangeur de cations fortement acides :**

Ce sont des échangeurs de cations sulfoniques ou carboxyliques fortement acides. Les billes chimiquement inertes de polystyrène sont traitées par l'acide sulfurique ou l'acide sulfochlorique concentré, d'où on obtient un sulfonate de polystyrène réticulé telles que Amberlite IR120, Dowex HCRS, DuoliteC20, Lewaitit S100 (figure I.1) [10].

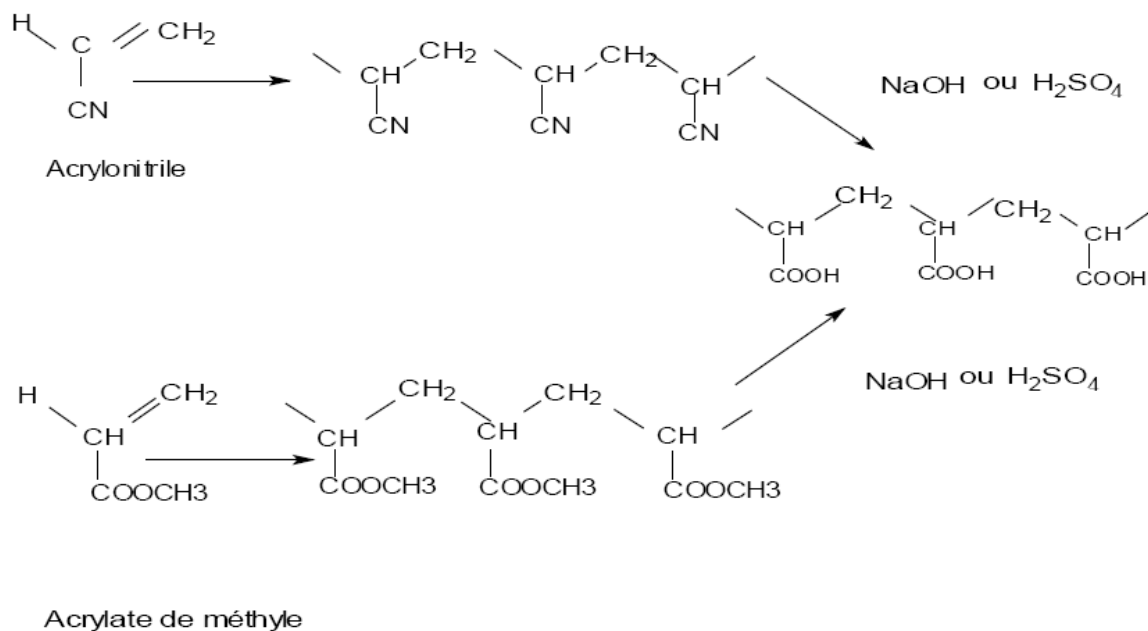




*Figure I.1 : Structure de la sulfonates de polystyrène réticulé*

### b. Echangeur de cations faiblement acides :

Ceux-ci sont pratiquement toujours obtenus à partir d'un squelette polyacrylique que l'on hydrolyse. On peut partir de polyacrylate de méthyle ou de polyacrylonitrile (figure I.2) [10].  
Exemple : Amberlite IRC86, Lewaitit CNP80, Relite CC,...etc.

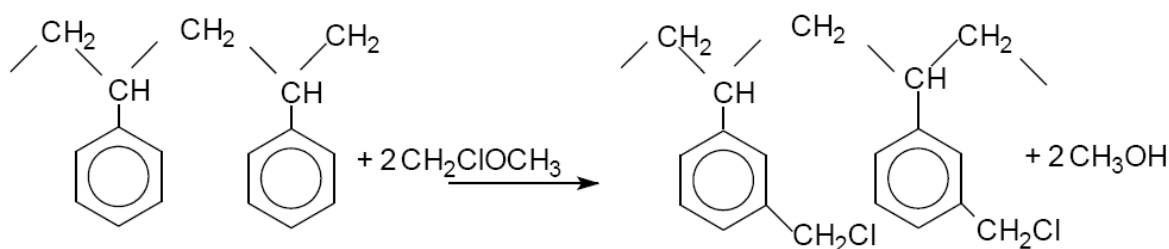


*Figure I.2 : Préparation d'un échangeur de cations carboxyliques*

### c. Echangeurs d'anions :

Ce sont des échangeurs basiques classés en deux catégories :

1) Echangeurs d'anions polystyréniques obtenues par le traitement de polystyrène réticulé avec l'éther chlorométhyle-méthyle ( $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$ ) en milieu anhydre et en présence du catalyseur  $\text{AlCl}_3$  (figure I.3) [10]. On peut remplacer le chlore du groupe chlorométhyle par une amine. On obtient, donc, un échangeur d'anions plus ou moins fortement basique selon le réactif aminé choisi.



*Figure I.3 : Préparation du polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène réticulé*

2) Echangeurs d'anions polyacryliques préparés à partir d'un ester acrylique et de divinylbenzène copolymérisés en suspension avec un catalyseur d'activation par radical libre.

## I.5 Aspects théoriques sur les résines Amberlite XAD :

### I.5.1 Introduction :

Les résines Amberlite XAD sont des résines macroporeuses qui peuvent avoir des structures rigides et tridimensionnelles en fonction des monomères de synthèse. Elles sont les plus convenables pour incorporer de grandes quantités d'extractant à cause de leurs grandes surfaces spécifiques, haute résistance mécanique, meilleure réticulation et faible gonflement durant l'imprégnation [1].

### I.5.2 Classification :

- a. Résines aromatiques obtenues par la polymérisation du monomère styrène. Ce sont des résines hydrophobes, telles que les XAD-4 et XAD-1180.
- b. Résine aliphatique, obtenue par la polymérisation du monomère acrylate de méthyle (AM), c'est une résine peu hydrophile, telles que la XAD-7 et la XAD-8.
- c. Résine aromatique réticulée, obtenue par la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène, c'est une résine hydrophobe, telles que la IR-120 et l'Amberlite 200 [1].

### I.5.3 Propriétés générales de la résine :

En général, elles ont des surfaces spécifiques entre 150 - 900 m<sup>2</sup>/g et présentent une porosité de 0,4 à 0,6, un diamètre moyen des pores entre 4 et 9 nm et un volume poreux de 0,6 à 1,1 cm<sup>3</sup>/g [1].

### I.5.4 La résine Amberlite XAD 1180 :

L'Amberlite XAD-1180 est une résine adsorbante polymère qui est utilisée principalement dans la purification et la préparation de composés hydrophobes. Il a été utilisé dans la littérature pour préparer et examiner une large gamme de composés comprenant des antibiotiques et d'autres médicaments, des vitamines, des acides aminés, des détergents, des enzymes, des stéroïdes et beaucoup d'autres molécules diverses. Il peut également être utilisé pour l'élimination des détergents de la solution, l'immobilisation des enzymes, la séparation des solvants polaires et non polaires et ainsi de suite [20].

#### I.5.4.1 Propriétés de la résine Amberlite XAD 1180 :

Les propriétés les plus importantes sont résumées dans le tableau suivant :

*Tableau I.1. Propriétés physiques de la résine Amberlite XAD-1180.*

<i>Type</i>	<i>Amberlite XAD-1180</i>
<i>Matrice</i>	<i>Polystyrène-divinylbenzène</i>
<i>Taille des particules</i>	<i>250-710 µm</i>
<i>Surface spécifique</i>	<i>500 m<sup>2</sup>/g</i>
<i>Porosité-volume poreux</i>	<i>0,6 - 1,1 cm<sup>3</sup>/g</i>
<b>Utilisation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>-Récupération de phénols, détergents et purifications des aminoacides ;</b></li> <li><b>-Séparation des solutés organiques (Protéines) à partir de solvants polaires ;</b></li> <li><b>-Séparation des métaux.</b></li> </ul>

## I.6 Aspects théoriques sur l'Aliquat 336 :

### I.6.1 Introduction :

Aliquat 336 (catalyseur de Starks) est un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme catalyseur de transfert de phase et réactif d'extraction de métal. Il contient un mélange de chaînes C<sub>8</sub> (octyl) et C<sub>10</sub> (décyle) avec prédominance de C<sub>8</sub>. C'est un liquide ionique [21].

### I.6.2 Application :

L'Aliquat 336 est utilisé comme catalyseur de transfert de phase [22], y compris dans l'oxydation catalytique du cyclohexène en acide 1,6-hexanedioïque. [23] Cette réaction est plus écologique. C'est un exemple de chimie verte, comparé à la méthode traditionnelle d'oxydation du cyclohexanol ou du cyclohexanone avec de l'acide nitrique ou du permanganate de potassium, qui produisent des déchets dangereux.

Aliquat 336 a été utilisé dans la synthèse totale de la manzamine A par Darren Dixon dans un premier temps à l'électrophile [24].

### I.6.3 Propriétés générales de l'Aliquat 336 :

Son nom selon IUPAC est Chlorure de N-méthyl-N, N, N-trioctylammonium, aussi porte d'autres noms comme Le catalyseur de Starks; Chlorure de tricaprilméthylammonium, chlorure de méthyltrioctylammonium, sa formule chimique est (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (voire structure I.4) avec une masse 404,16 g/mol. C'est un liquide visqueux incolore et inodore, a une densité de 0,884 g/cm<sup>3</sup>. Ses points de fusion et d'ébullition sont respectivement -20 °C (253K) et 225°C (498 K), sa viscosité est de 1500 mPa à 30°C.

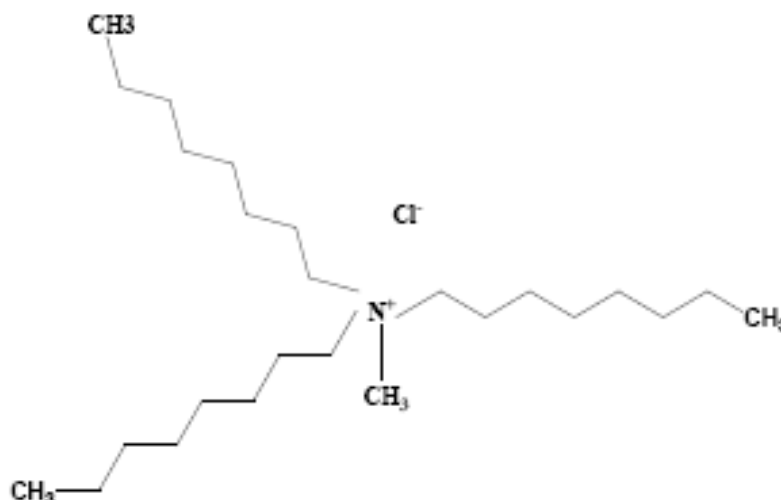


Figure I.4: Structure d'Aliquat 336

## **I.7 Technique d'analyse :**

### **I.7.1 Introduction :**

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA), c'est une technique connue pour la 1ère fois par Walsh (1955).

SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est l'une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm) [27].

### **I.7.2 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) :**

En chimie analytique, la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. Ceux-ci sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique [25]. La sensibilité de ce dernier est plus importante que la flamme et permet de quantifier les éléments recherchés de l'ordre du ppb. En 2010, elle peut servir à mesurer la concentration de plus de 60 métaux différents en solution. Elle fait partie des méthodes classiques d'analyse en chimie analytique. Basée sur des méthodes optiques, elle conduit aussi bien à des résultats qualitatifs qu'à des données quantitatives. L'absorption est utilisée généralement pour faire un dosage, l'élément est connu, on détermine une concentration. L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage par exemple.

Bien que cette technique date du XIX<sup>e</sup> siècle, sa forme moderne fut développée dans les années 1950 par des chimistes australiens, menés par Alan Walsh et travaillant à la « Division of Chemical Physics » du CSIRO à Melbourne [26].

### **I.7.3 Principe :**

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée

sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre :  $\Delta E = h\nu$  où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter [27].

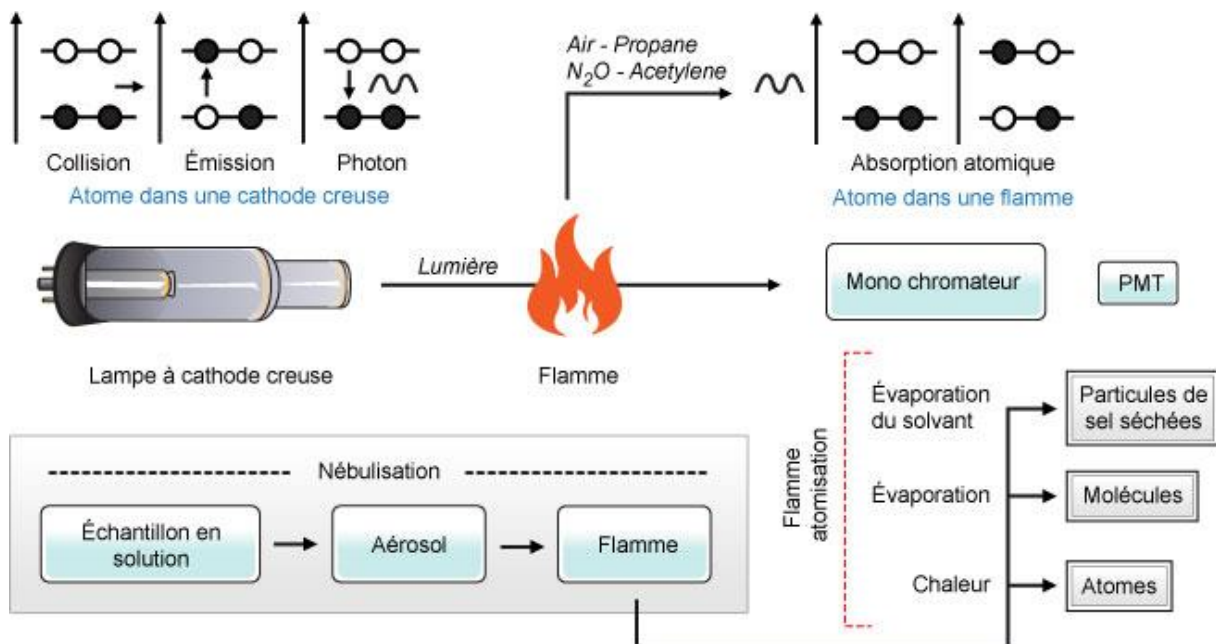


Figure I.5 : les différentes étapes d'une analyse par la SAA

### I.7.4 Applications :

- L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques ;
- Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os ;
- L'analyse des éléments traces pour identification des pierres ;
- La dégradation des verres ;
- Dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier ;

- L'analyse des eaux ;
- L'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques ;
- L'analyse des aliments et boissons ;
- L'analyse des sols, engrais et sédiments ;
- L'analyse des produits industriels.

### **I.7.5 Avantages :**

La bonne sélective, haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

### **I.7.6 Inconvénients :**

Nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc...), nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

# CHAPITRE II

## PARTIE EXPÉRIMENTALE



## **II.1 Introduction :**

Cette partie est consacrée pour l'ensemble des expériences et les méthodes d'analyses utilisées.

Ce travail est basé sur :

- Etude de l'extraction liquide-solide du mélange (Nickel (II)-Cuivre (II)) par la résine Amberlite XAD 1180.
- Etude de l'extraction liquide-solide du mélange (Nickel (II)-Cuivre (II)) par la résine Amberlite XAD 1180 imprégnée par l'Aliquat 336.
- Etude de l'extraction liquide-liquide du mélange (Nickel (II)-Cuivre (II)) par l'Aliquat 336.
- Etude de la désorption du mélange (Nickel (II)- Cuivre (II)) retenus sur la résine Amberlite XAD 1180.

L'ensemble des mélanges est analysé par le spectromètre d'absorption atomique (SAA). Plusieurs tests d'extractions ont été réalisés pour étudier les effets des paramètres suivants sur l'extraction de Nickel (II) et Cuivre (II) :

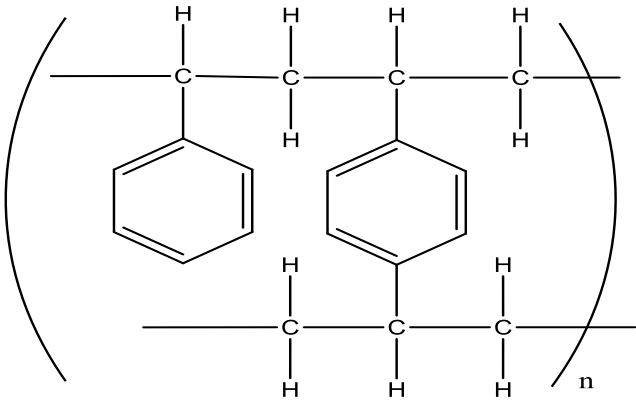
- Effet de temps d'agitation de mélange.
- Effet de pH sur l'extraction.
- Effet de la concentration initiale du mélange à différentes concentrations.
- Effet de l'ajout de différents sels à différentes concentrations.
- Effet de la température sur l'extraction.

## **II.2 Réactifs et appareillages utilisés :**

### **II.2.1 Réactifs utilisés :**

Le tableau suivant résume l'ensemble des réactifs utilisés :

Tableau II.1 : Réactifs utilisés

Réactif	Formule	Fabricant
Amberlite XAD-1180		Fluka
Nitrate de Nickel (II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba Reagents
Nitrate de Cuivre (II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de Sodium	$\text{NaOH}$	Sigma-Aldrich
Acide Nitrique	$\text{HNO}_3$	Sigma-Aldrich
Chlorure de Sodium	$\text{NaCl}$	Carlo Erba Reagents
Nitrate de Potassium	$\text{KNO}_3$	Gerhard Buchman GmbH
Carbonate de Sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Windsor Laboratories Limited
Acétate d'ammonium	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	BIOCHEM Chemopharma
Thiocyanate de potassium	$\text{KSCN}$	prolab
Aliquat 336	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$	AIDRICH
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Sigma-Aldrich
Dichlorométhane	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Sigma-Aldrich

## II.2.2 Appareils et verreries utilisés :

- Les pesées sont faites à l'aide d'une balance analytique électronique type **OHAUS**.
- L'agitation est assurée par l'agitateur mécanique type **HAIER** et par l'agitateur magnétique type **yellow line**.
- Les mesures des différentes températures sont effectuées par un thermomètre couplé à l'agitateur magnétique type **KIKA-WERKE**.
- Les mesures de pH sont effectuées par un pH mètre type **HANNA (HI 2210)**.
- Des micropipettes de (20-200  $\mu\text{L}$  et 100-1000  $\mu\text{L}$ ).
- Verreries ordinaires (erlenmeyers, béchers, entonnoirs, ...) et verreries de mesure (pipettes jaugées et graduées, fioles jaugées, ...).
- Spectromètre d'absorption atomique type **Perkin Elmer (PinAAcle 900H)**.

## II.3 Préparation des solutions :

### II.3.1 Préparation d'une solution de Nitrate de Nickel (II) à 200 ppm :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, une quantité de 0,0988 g de nitrate de Nickel (II) hexahydraté (290,703 g/mol) de couleur verte dissoute dans la petite quantité possible d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

### II.3.2 Préparation d'une solution de Nitrate de Cuivre (II) à 200 ppm :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, une quantité de 0,0758 g de nitrate de Cuivre (II) trihydraté (241,556 g/mol) de couleur bleue dissoute dans la petite quantité possible d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

❖ Toutes solutions de concentrations inférieures sont obtenues par une simple dilution de la solution mère.

## II.4 Dosage des solutions :

Le dosage des cations métallique Nickel (II) et Cuivre (II) avant et après extraction est effectuée par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) à des concentrations dans l'intervalle de 0,4 à 20 ppm et à des longueurs d'onde de 341,48 nm et 216,51 nm respectivement pour le Nickel et le Cuivre.

## **II.5 Extraction liquide-solide du mélange [Ni(II)-Cu(II)] par la résine Amberlite XAD-1180 :**

### **II.5.1 Préparation de la résine :**

Les quantités de la résine Amberlite XAD-1180 requises pour le procédé d'extraction sont lavées deux à trois fois avec de l'eau distillée puis stockées dans un erlenmeyer contenant de l'eau.

### **II.5.2 Procédé d'extraction :**

Dans des petits erlenmeyers de 25 mL, l'extraction liquide-solide de mélange est réalisée, dans lequel un volume de 20 ml de la solution contenant les éléments à extraire (Nickel (II) et Cuivre (II)) est mis en contact avec une quantité de 0,4 g la résine Amberlite XAD-1180, durant un temps pour avoir le maximum d'extraction sous des conditions opératoires fixes durant tout le procédé (à température ambiante et sous une agitation mécanique de 250 tpm).

Les deux phases liquide et solide sont séparées par une simple filtration à l'aide d'un papier filtre. Le filtrat est analysé par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

### **II.5.3 Optimisation du procédé :**

#### **II.5.3.1 Effet de temps d'agitation :**

Une étude cinétique est mise en jeu pour déterminer le temps nécessaire pour que le maximum d'extraction s'atteindre, ce temps est appelé « le temps d'équilibre », pour cela dans des petits erlenmeyers de 25 ml une quantité de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 est mise en contact avec 20 ml de la solution aqueuse du mélange Ni (II) – Cu (II). Appliquant une agitation mécanique fixée à 250 tpm à température ambiante est pendant différents temps allant de 1 à 180 minutes. La phase liquide est analysée par la SAA.

#### **II.5.3.2 Effet de pH :**

Une quantité de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 est introduite dans des erlenmeyers avec un volume de 20 ml de mélange dont le pH a été ajusté à des différentes valeurs allant de 1 à 7,5 par l'ajout d'une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH). L'ensemble des deux phases est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 2 heures. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.5.3.3 Effet de la concentration initiale du mélange :

Des solutions à des concentrations inférieures à la concentration de la solution mère sont préparées par une simple dilution de la solution de mélange dans une fiole de 50 mL, une quantité de 20 mL de mélange pour chaque concentration est introduite dans un petit erlenmeyer de 25 mL avec une quantité de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180. L'ensemble des deux phases est mis sous une agitation à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 2 heures. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.5.3.4 Effet de la force ionique :

Pour étudier l'effet de la nature de sels ajoutés sur le rendement de l'extraction de mélange (Ni (II) – Cu (II)), dans des petits erlenmeyers de 25 ml des quantités bien déterminées des sels NaCl, KNO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à différentes concentrations allant de 0,1 à 2,5 M sont ajoutées à une quantité de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 et avec un volume de 20 ml de mélange, l'ensemble des phases liquide et solide est mis sous agitation de 250 tpm à l'aide d'un agitateur mécanique et pendant 2 heures. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.5.3.5 Effet de la température :

Pour pouvoir étudier ce paramètre, dans des petits erlenmeyers de 25 ml, des quantités de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 sont misent en contact avec un volume de 20 ml de mélange de concentration 200 ppm en ions Ni<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> sous une agitation magnétique de 250 tpm pendant 2 heures et sous différentes températures (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 et 55 °C) à l'aide d'une plaque chauffante agitatrice avec un régulateur de température. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

## II.6 Extraction liquide-solide du mélange Ni (II)-Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 :

### II.6.1 Préparation de la résine imprégnée :

- Une quantité de 10 g de l'Aliquat 336 est dissoute dans 250 mL d'acétone, dont une masse de 10 g de la résine Amberlite XAD-1180 est ajoutée (rapport massique égal à 1), l'ensemble de mélanges est mis sous une agitation de 250 tpm est durant 3 heures. Après l'imprégnation le mélange est laissé pendant 24 heures à l'air et à température ambiante pour que l'Acétone

s'évapore, pendant ce temps une petite quantité a été évaporée, donc une filtration a été effectuée.

- La résine imprégnée est stockée dans l'eau distillée, et durant chaque extraction une quantité de sel KSCN est ajoutée à 0,1 M (0,19436 g).

### **II.6.2 Procédé d'extraction :**

Dans des petits erlenmeyers de 25 mL, l'extraction liquide-solide de mélange est réalisée, dans lequel un volume de 20 mL de la solution contenant les éléments à extraire (Nickel (II) et Cuivre (II)) est mis en contact avec une quantité de 0,4 g la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en présence de KSCN à 0,1 M, durant un temps pour avoir le maximum d'extraction sous des conditions opératoires fixes durant tout le procédé (à température ambiante et sous une agitation mécanique de 250 tpm).

Les deux phases liquide et solide sont séparées par une simple filtration à l'aide d'un papier filtre. Le filtrat est analysé par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

### **II.6.3 Optimisation du procédé :**

#### **II.6.3.1 Effet de temps d'agitation :**

Dans des petits erlenmeyers de 25 ml une quantité de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 est mise en contact avec 20 ml de la solution aqueuse du mélange Ni (II) – Cu (II) en présence de KSCN à 0,1 M. Appliquant une agitation mécanique fixée à 250 tpm à température ambiante est pendant différents temps allant de 1 à 180 minutes. La phase liquide est analysée par la SAA.

#### **II.6.3.2 Effet de pH :**

Une quantité de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 est introduite dans des erlenmeyers avec un volume de 20 ml de mélange dont le pH a été ajusté à des différentes valeurs allant de 1 à 7,5 par l'ajout d'une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) et en présence de KSCN à 0,1 M. L'ensemble des deux phases est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 1,5 heures. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.6.3.3 Effet de la concentration initiale du mélange :

Des solutions à des concentrations inférieures à la concentration de la solution mère sont préparées par une simple dilution de la solution de mélange dans une fiole de 50 mL, une quantité de 20 mL de mélange pour chaque concentration est introduite dans un petit erlenmeyer de 25 ml avec une quantité de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 et en présence de KSCN à 0,1 M. L'ensemble des deux phases est mis sous une agitation à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 1,5 heures. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.6.3.4 Effet de la force ionique :

Pour étudier l'effet de la nature de sels ajoutés sur le rendement de l'extraction de mélange (Ni (II) – Cu (II)), dans des petits erlenmeyers de 25 ml des quantités bien déterminées des sels NaCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> à différentes concentrations allant de 0,1 à 2,5 M sont ajoutées à une quantité de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 et avec un volume de 20 mL de mélange et en présence de KSCN à 0,1 M. L'ensemble des phases liquide et solide est mis sous agitation de 250 tpm à l'aide d'un agitateur mécanique et pendant 1.5 heures. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.6.3.5 Effet de la température :

Dans des petits erlenmeyers de 25 ml, des quantités de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 et en présence de KSCN à 0,1 M sont mises en contact avec un volume de 20 mL de mélange de concentration 200 ppm en ions Ni<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> sous une agitation magnétique de 250 tpm pendant 1,5 heures et sous différentes températures (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 et 55 °C) à l'aide d'une plaque chauffante agitatrice et avec un régulateur de température. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

## II.7 Extraction liquide-liquide du mélange Ni (II)-Cu (II) par l'Aliquat 336 :

### II.7.1 Préparation de l'Aliquat 336 :

- Une quantité de 10 g d'Aliquat 336 est dissoute dans 250 mL de Dichlorométhane, 5 mL de cette solution est ajouté à 5 mL de la solution de mélange Ni(II)-Cu(II) en présence du KSCN à 0,1 M dans des erlenmeyers de 25 mL. La séparation des deux phases est effectuée par décantation.

## II.7.2 Procédé d'extraction :

Dans des petits erlenmeyers de 25 mL, l'extraction liquide-liquide de mélange est réalisée, dans lequel un volume de 5 mL de la solution contenant les éléments à extraire (Nickel (II) et Cuivre (II)) est mis en contact avec un volume de 5 mL de l'Aliquat 336, durant un temps pour avoir le maximum d'extraction sous des conditions opératoires fixes durant tout le procédé (à température ambiante et sous une agitation mécanique de 250 tpm). La phase aqueuse est analysée par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

## II.7.3 Optimisation du procédé :

### II.7.3.1 Effet de temps d'agitation :

Dans des petits erlenmeyers de 25 mL un volume de 5 mL de la phase organique contenant l'Aliquat 336 est mis en contact avec 5 mL de la solution aqueuse du mélange Ni (II) – Cu (II) en présence de KSCN à 0,1 M. Appliquant une agitation mécanique fixée à 250 tpm et à température ambiante est pendant différents temps allant de 1 à 180 minutes. La phase liquide est analysée par la SAA.

### II.7.3.2 Effet de pH :

Un volume de 5 mL de la phase organique qui contient l'Aliquat 336 est introduit dans des erlenmeyers avec un volume de 5 mL de mélange dont le pH a été ajusté à des différentes valeurs allant de 1 à 7,5 par l'ajout d'une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) et en présence de KSCN à 0,1 M. L'ensemble des deux phases est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 1 minute. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.7.3.3 Effet de la concentration initiale du mélange :

Des solutions à des concentrations inférieures à la concentration de la solution mère sont préparées par une simple dilution de la solution de mélange dans une fiole de 25 mL, un volume de 5 mL de mélange pour chaque concentration est introduit dans un petit erlenmeyer de 25 mL avec un volume de 5 mL d'Aliquat 336 et en présence de KSCN à 0,1 M. L'ensemble des deux phases est mis sous une agitation à l'aide d'un agitateur mécanique et pendant 1 minute. La phase aqueuse est analysée par la SAA.



### II.7.3.4 Effet de la force ionique :

Pour étudier l'effet de la nature de sels ajoutés sur le rendement de l'extraction de mélange (Ni (II) – Cu (II)), dans des petits erlenmeyers de 25 ml des quantités bien déterminées des sels NaCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> à différentes concentrations allant de 0,1 à 2,5 M sont ajoutées à un volume de 5 mL d'Aliquat 336 et avec un volume de 5 ml de mélange et en présence de KSCN à 0,1 M, l'ensemble des phases organique et aqueuse est mis sous agitation de 250 tpm à l'aide d'un agitateur mécanique et pendant 1 minute. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.7.3.5 Effet de la température :

Dans des petits erlenmeyers de 25 mL, des quantités de 5 mL d'Aliquat 336 et en présence de KSCN à 0,1 M sont mises en contact avec un volume de 5 mL de mélange de concentration 200 ppm en ions Ni<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> sous une agitation magnétique de 250 tpm pendant 1 minute et sous différentes températures (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 et 55 °C) à l'aide d'une plaque chauffante agitatrice et avec un régulateur de température. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.7.3.6 Effet de la concentration d'Aliquat 336 :

Dans des erlenmeyers de 25 mL, 5 mL de mélange est ajoutés à 5 mL d'Aliquat 336 dont sa concentration varie de 0,01 à 0,08 M en gardant la concentration de KSCN 0,1 M, l'ensemble de mélange est mis sous une agitation mécanique à 250 tpm et pendant 1 min. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

### II.7.3.7 Effet de la concentration de KSCN :

5 mL de mélange est ajoutés à 5 mL d'Aliquat 336 à 0,1 M, mais en variant la concentration de KSCN de 0,01 à 0,08 M, l'ensemble de mélange est mis sous une agitation mécanique à 250 tpm et pendant 1 min. La phase aqueuse est analysée par la SAA.

# CHAPITRE III

## PARTIE

# RÉSULTATS ET DISCUSSION

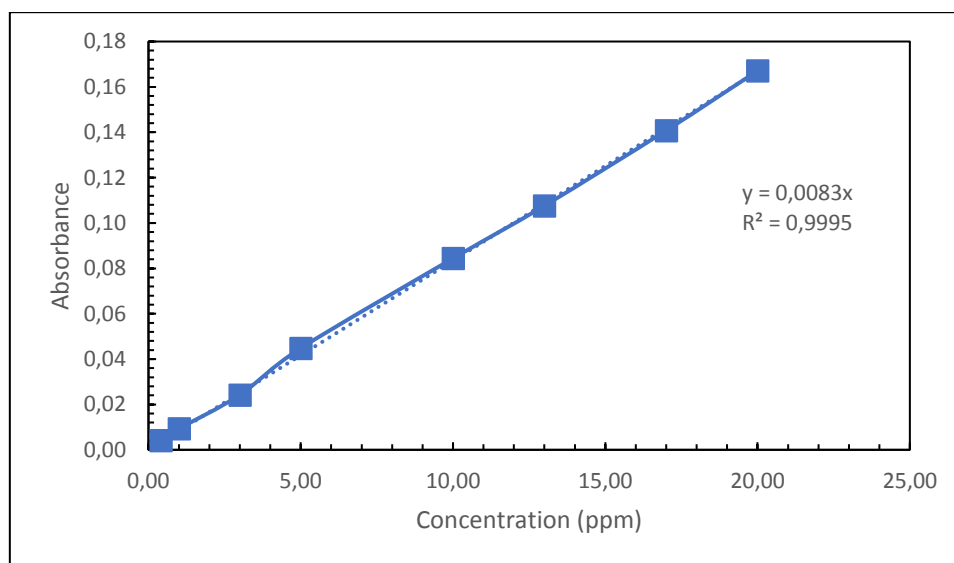
Ce travail est porté sur l'étude de l'extraction de mélange contenant deux cations métalliques qui sont le Ni(II) et le Cu(II), à partir des solutions aqueuses de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La concentration de mélange traité est égale à 100 ppm.

Le procédé d'extraction a été réalisé par la mise en contact de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 sans et avec imprégnation avec 20 mL du mélange (avec 0,1 M de KSCN pour l'extraction par résine imprégnée), et par la mise en contact de 5 mL d'Aliquat 336 avec 5 mL du mélange en présence de KSCN à 0,1 M. Le dosage de Ni(II) et du Cu(II) est assuré par un spectromètre d'absorption atomique (SAA).

### III.1 Les courbes d'étalonnage :

#### III.1.1 La courbe du Nickel :

Une solution de 20 ppm a été préparée à partir du sel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , les solutions de concentrations inférieures sont préparées par une dilution, les analyses sont effectuées à l'aide du SAA à une longueur d'onde de 341,48 nm. Les concentrations sont entre 0,4 et 20 ppm.



**Figure III.1 : Evolution de l'absorbance des solutions du Nickel en fonction de leurs concentrations initiales**

Cette courbe est considérée comme étant la courbe qui lie l'absorbance à la concentration, est une droite qui passe par l'origine.

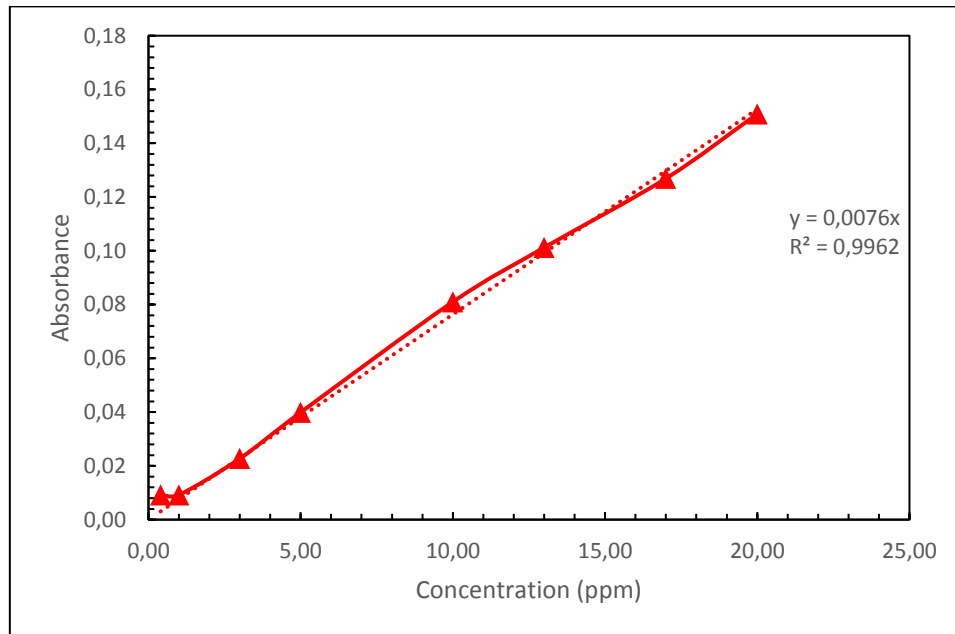
A comme équation :  $A (\%) = 0,0083 [\text{Ni}^{2+}]$  (III.1) avec  $R^2=0,9995$

De l'équation (III.1) on peut déterminer une expression qui nous a permet de calculer les concentrations situées dans l'intervalle (0,4 – 20) ppm, cette équation est la suivante :

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{A (\%)}{0,0083} \quad (\text{III.2})$$

### III.1.2 La courbe du Cuivre :

Une solution de 20 ppm a été préparée à partir du sel  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , les solutions de concentrations inférieures sont préparées par une dilution, les analyses sont effectuées à l'aide du SAA à une longueur d'onde de 216,51 nm. Les concentrations sont entre 0,4 et 20 ppm.



**Figure III.2 Evolution de l'absorbance des solutions du Cuivre en fonction de leurs concentrations initiales**

Cette courbe relie l'absorbance à la concentration, c'est une droite qui passe par l'origine A comme équation :  $A (\%) = 0,0076 [\text{Cu}^{2+}]$  (III.3) avec  $R^2=0,9962$

De l'équation (III.3) on peut déterminer une expression qui nous a permet de calculer les concentrations situées dans l'intervalle (0,4 – 20) ppm, cette équation est la suivante :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{A (\%)}{0,0076} \quad (\text{III.4})$$

## III.2 Etude de l'extraction liquide-solide du mélange Ni(II) – Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180 :

### III.2.1 Etude cinétique de l'extraction du mélange Ni(II)-Cu (II) :

#### III.2.1.1 Introduction :

L'extraction des cations métalliques Ni(II) et Cu(II) a été effectuée sous une agitation mécanique de 250 tpm, dont lequel une masse de 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 est ajoutée à 20 mL de mélange à 100 ppm en Ni(II) et Cu(II) dans des erlenmeyers. Cette étape est nécessaire avant toute extraction pour pouvoir déterminer un temps, qu'on appelle le temps d'équilibre ou le temps maximal de l'extraction.

#### III.2.1.2 Temps d'équilibre :

Ce temps est très important, il nous a permis de connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'échange entre les deux phases liquide [mélange (Ni(II)-Cu(II))] et solide [résine Amberlite XAD-1180] :

Plusieurs mélanges préparés sont mis en contact avec la résine sous une agitation mécanique à 250 tpm, pendant des temps variés de 1 à 180 minutes et à une concentration de 200 ppm en Ni (II) et en Cu (II), après la séparation de deux phases, la quantité de cations métalliques restée dans la phase aqueuse a été déterminée à l'aide de SAA.

Après avoir calculé les différents rendements par la relation (III.5), la figure (III.3) montre l'évolution du rendement en fonction du temps d'agitation :

$$R = \frac{C_0 - C_i}{C_0} 100 \quad (\text{III.5})$$

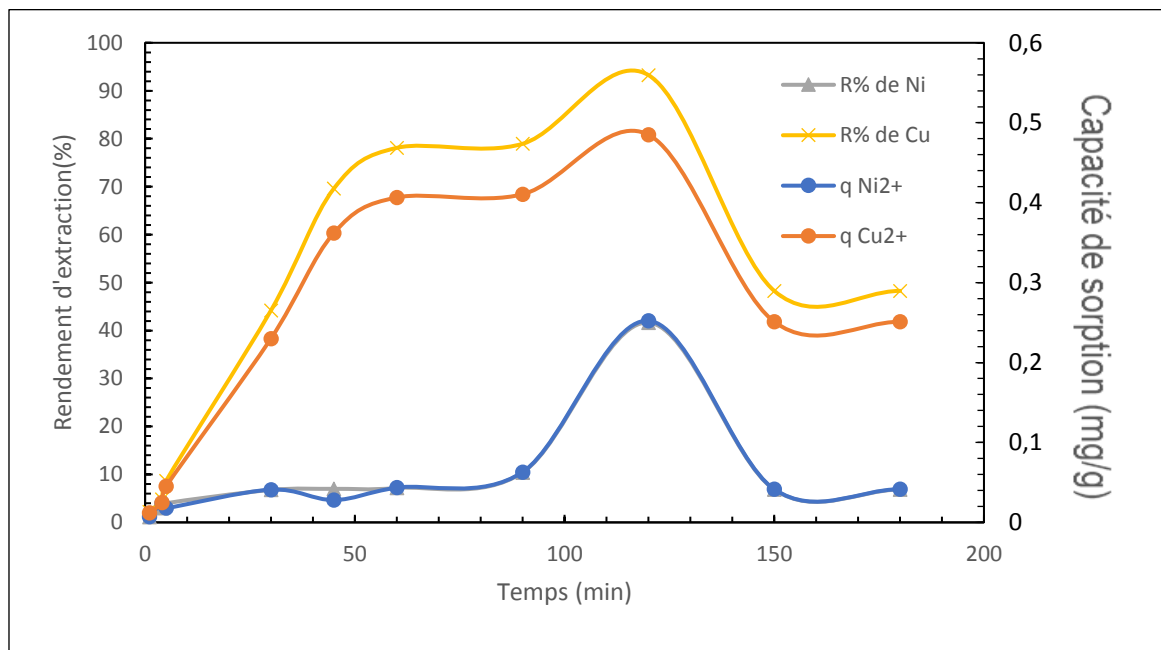
- **Effet de temps d'agitation :**

Après avoir calculé les différentes capacités de sorption par la relation (III.6), la figure (III.3) montre l'évolution des deux métaux en fonction du temps d'agitation :

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (\text{III.6})$$

**Tableau (III.1) : Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption des cations métalliques Ni (II) et Cu (II)**

TEMPS (MIN)	CAPACITE DE SORPTION q (mg/g)	
	Nickel (II)	Cuivre (II)
1	0.0070	0.0120
4	0.0240	0.0249
5	0.0180	0.0451
15	0.0860	0.2030
30	0.0410	0.2300
45	0.0280	0.3620
60	0.0435	0.4065
90	0.0630	0.4105
120	0.2523	0.4850



**Figure III.3 : Cinétique d'extraction du mélange [Ni (II) - Cu (II)] par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction du temps**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  
 $\text{pH}_i = 4,79$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les résultats trouvés montrent que l'extraction donne des rendements maximaux de (41,66%) et (93,26%) après 120 minutes d'agitation pour les deux cations métalliques Ni (II) et Cu (II).

L'augmentation de rendement (vitesse de sorption rapide) de 1 à 120 min pour le Ni(II) et le Cu(II) est due à la présence d'un grand nombre de sites actifs pour la rétention des cations Ni(II) et Cu(II) libres dans la solution.

Une diminution du rendement de 120 à 180 min due au relargage des ions Ni<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> suivie par une stabilisation expliquée par l'appauvrissement de la solution en Ni<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup>.

D'après les résultats trouvés on remarque que la capacité de sorption de Cu(II) est supérieure à la capacité de sorption de Ni(II) à l'équilibre par la résine Amberlite XAD-1180, sont respectivement 0,2523 et 0,4850 mg/g pour le Ni(II) et le Cu(II). Les deux métaux arrivent à son maximum d'extraction après 120 min d'agitation, on peut conclure que :

- La rétention des cations métalliques Cu (II) est plus importante que la rétention des cations métalliques Ni (II).
- La capacité de sorption du Cu (II) est presque le double que la capacité de sorption de Ni (II) ( $q(\text{Cu}^{2+}) \sim 2 q(\text{Ni}^{2+})$ ).

### III.2.1.3 Modèles cinétiques :

Pour pouvoir examiner le mécanisme du processus de sorption [11] des ions Ni (II) et Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 et pour connaître quel est le modèle cinétique le plus adéquat pour d'écrire nos travaux expérimentaux, on doit tester les modèles cinétiques :

- Pseudo-premier ordre
- Pseudo-seconde ordre
- La diffusion intra-particule

**Tableau (III.2) : Principales équations de modèles cinétiques**

Modèle cinétique	Equation de vitesse	Intégration (la forme linéaire de l'équation de vitesse)	Le tracé du graphe
Principaux modèles cinétiques			
Pseudo-premier ordre	$+ \frac{dq_t}{q_t} = K_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	$\ln(q_e - q_t) = f(t)$
Pseudo-deuxième ordre	$+ \frac{dq_t}{q_t} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_t} = f(t)$
Modèle de diffusion			
Modèle de WEBER et MORRIS		$q_t = k_3 t^{\frac{1}{2}}$	$q_t = f\left(t^{\frac{1}{2}}\right)$

### III.2.1.3.1 Modèle pseudo-premier ordre :

Ce modèle relie la vitesse de sorption avec les quantités adsorbées à l'équilibre et à un instant « t » donné, dont on suppose que la vitesse de sorption à un instant « t » donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre «  $q_e$  » et à la quantité à un instant t «  $q_t$  », avec la possibilité que l'adsorption soit réversible [12].

L'équation (III.7) est l'équation de vitesse pour ce modèle :

$$+ \frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.7})$$

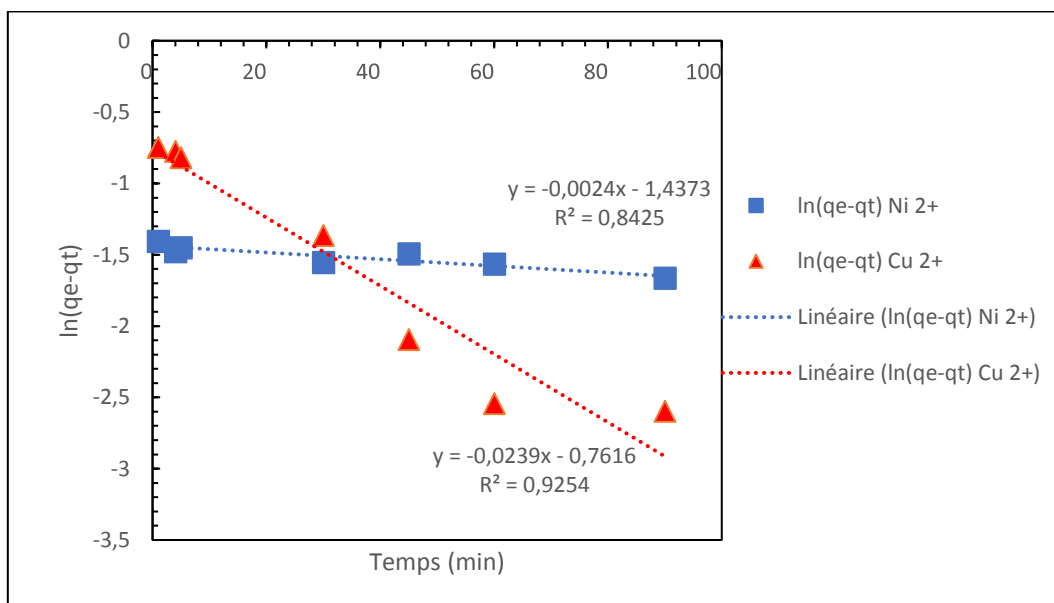
Avec  $K_1$  est la constante de vitesse, elle exprimé en  $\text{min}^{-1}$

L'intégration de l'équation (III.7) donne l'équation (III.8)

$$\text{Théoriquement : } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{III.8})$$

- L'ordonnée à l'origine  $b = \ln q_e$
- La pente  $a = -K_1$

L'application de ce modèle sur les résultats expérimentaux en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps, donne la figure III.4 :



**Figure III.4 : La courbe de pseudo-premier ordre d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction du temps**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $V_{\text{itesse d'agitation}} = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $\text{pH}_i = 4,79$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$



Les résultats de calculs sont illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau (III.3) : Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo premier-ordre**

	Le Nickel (II)	Le Cuivre (II)
La concentration (ppm)	100	100
$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0024	0,0239
Le coefficient de corrélation	0,8425	0,9254
$q_e$ théorique(calculée) (mg/g)	0,2375	0,4669
$q_e$ expérimentale (mg/g)	0,2523	0,4850

D'après « la figure III.4 » et « le tableau (III.3) », on remarque que :

L'application de ce modèle montre que la valeur théorique (calculée) de la capacité de rétention à l'équilibre de Nickel (II) ( $q_{e,\text{cal}}$  (Ni(II)) égale à 0,2375 mg/g, cette valeur est proche à la valeur de la capacité de rétention trouvée expérimentalement ( $q_{e,\text{exp}}$  (Ni(II)) qui égale à 0,2523 mg/g, et en ce qui concerne la valeur théorique (calculée) de la capacité de rétention à l'équilibre de Cuivre(II) ( $q_{e,\text{cal}}$  (Cu(II)) égale à 0,4669 mg/g, cette valeur est proche à la valeur de la capacité de rétention trouvée expérimentalement ( $q_{e,\text{exp}}$  (Cu(II)) qui égale à 0,4850 mg/g.

### III.2.1.3.2 Modèle pseudo-deuxième ordre :

Ce modèle relie la vitesse de sorption avec les quantités adsorbées à l'équilibre et à un instant « t » donné, dont on suppose que la vitesse de sorption à un instant « t » donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre «  $q_e$  » et à la quantité à un instant t «  $q_t$  », mais à un ordre partiel égal à 2 par rapport aux sites actifs et un ordre partiel égal à 0 par rapport au soluté [13].

L'équation (III.9) est l'équation de vitesse pour ce modèle : 
$$+ \frac{dq_t}{dq_t} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.9})$$

Avec  $K_2$  est la constante de vitesse, elle exprimé en  $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$

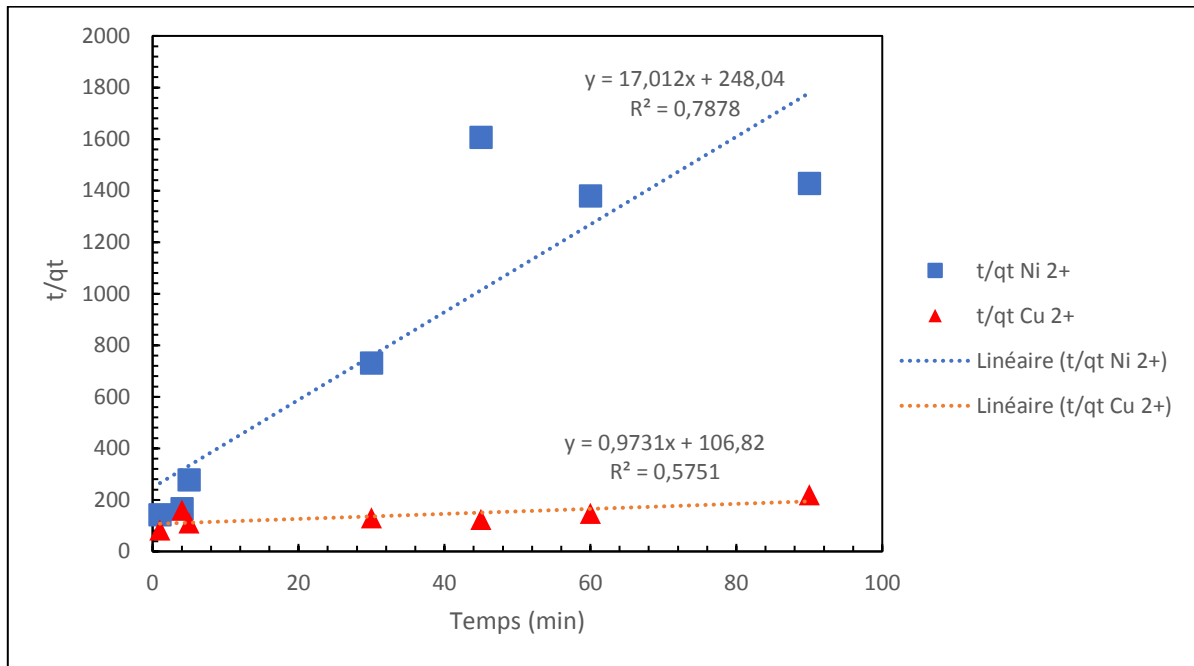
L'intégration de l'équation (III.9) donne l'équation (III.10)

Théoriquement : 
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.10})$$

Avec : - L'ordonnée à l'origine :  $b = \frac{1}{K_2 q_e^2}$

- La pente :  $a = \frac{1}{q_e}$

L'application de ce modèle sur les résultats expérimentaux en traçant  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps, donne la figure III.5 :



**Figure III.5 : La courbe de pseudo-deuxième ordre d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction du temps**

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $Vitesse \ d'agitation = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $pH_i = 4,79$ ,  $T = T_{ambiante}$

Les résultats de calculs sont illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau (III.4) : Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo deuxième-ordre**

	Nickel (II)	Cuivre (II)
La concentration (ppm)	100	100
$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	1,1700	0,0088
Le coefficient de corrélation	0,7878	0,5751
$q_e$ théorique (calculée) (mg/g)	0,0587	1,0276
$q_e$ expérimentale (mg/g)	0.2523	0.4850

L'application de ce modèle montre que les capacités de rétention de Nickel(II) et de Cuivre(II) sont très petites dont ses valeurs sont respectivement 0,0587 et 1,0276 mg/g, ces valeurs sont très inférieures par rapport aux celles trouvées expérimentalement respectivement 0,2523 et 0,4850 mg/g.

D'après l'application de ces deux modèles cinétiques, on conclure que le modèle de pseudo premier ordre est le plus convenable pour d'écrire la cinétique d'extraction du mélange (Ni(II) + Cu(II)) par la résine Amberlite XAD-1180, puisque les valeurs de « q » sont plus proches aux celles trouvées expérimentalement aussi que les coefficients de corrélation sont plus élevés.

### III.2.1.3.3 Étude de la diffusion des ions Ni(II) et Cu(II) :

On explique la cinétique de sorption par la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution aqueuse lors du temps de contact avec l'adsorbant. Les molécules sont adsorbées sur des adsorbants solides poreux. Le procédé de diffusion des ions Ni(II) et Cu(II) dans la résine Amberlite XAD-1180 peut se faire en trois étapes distinctes [11] :

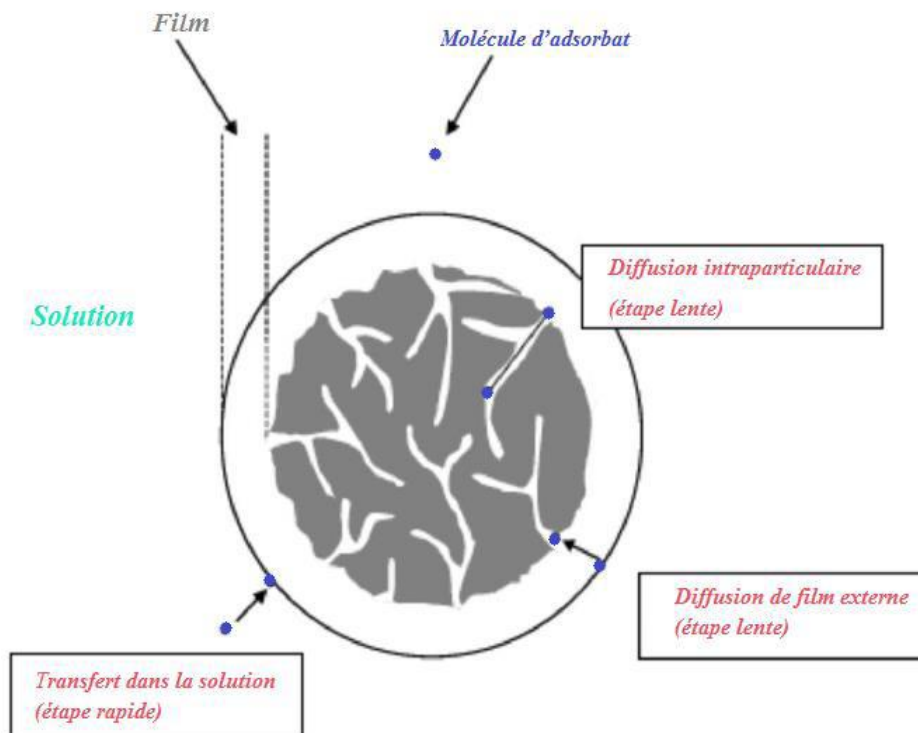
- Le transfert des solutés de la phase aqueuse vers la phase solide (macro-pores) :

Les solutés passent par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide.

- Le transfert des solutés de la phase solide (macro-pores) vers la phase solide (micropores) :

Par l'intermédiaire d'une diffusion à travers les particules.

- Réaction physique ou chimique des solutés avec les sites actifs à l'intérieur de l'adsorbant.



Shéma III.1 : étapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide

- 1<sup>ère</sup> situation :

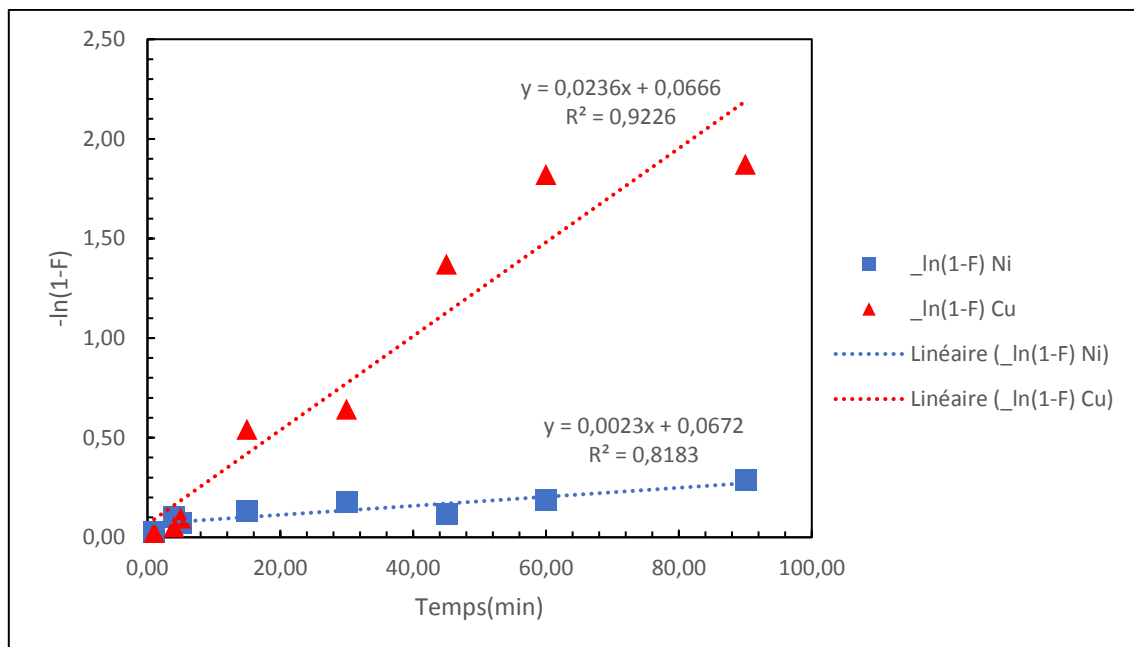
Si la diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (III.12) est utilisée :

$$-\ln(1 - F) = k t \quad (\text{III.12})$$

F : est un nombre unidimensionnel, calculé par la relation (III.13) :

$$F = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} \quad (\text{III.13})$$

L'application de cette formule, pour une concentration initiale des ions Ni(II) et Cu(II) dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure III.6 :



**Figure III.6 Evolution de  $[-\ln(1-F)]$  en fonction du temps**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $Vitesse \text{ d'agitation} = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $pH_i = 4,79$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

- 2<sup>ème</sup> situation :

Si la diffusion des ions Ni(II) et Cu(II) dans la résine (à travers les pores de la résine) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (III.14) est appliquée :

$$-\ln(1 - F^2) = k t \quad (\text{III.14})$$

L'application de cette formule, donne les résultats représentés dans la figure III.7.

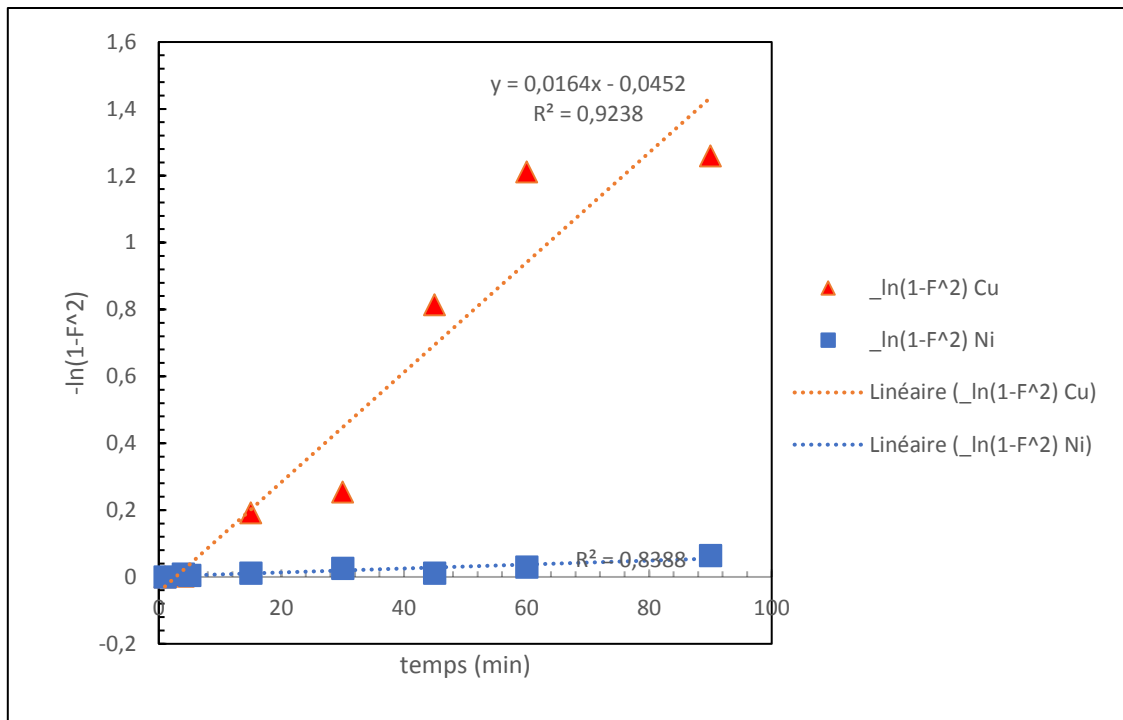


Figure III.7 Evolution de  $[-\ln(1-F^2)]$  en fonction du temps

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  
 $pH_i = 4,79$ ,  $T = T_{ambiante}$

Dans les deux relations (III.12) et (III.14), K est la constante de vitesse donnée par l'expression (III.15) suivante :

$$k = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (\text{III.15})$$

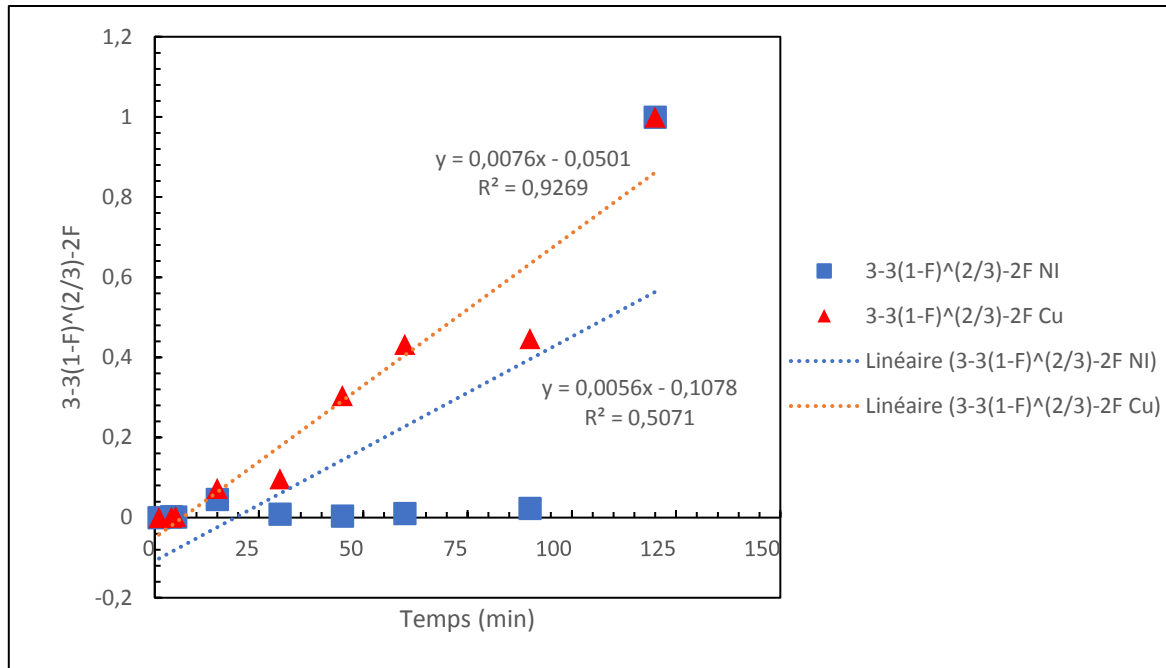
Où  $D_r$  est le coefficient de diffusion dans la phase résine et  $r_0$  le rayon moyen des billes de la résine ( $r_0 = 0,5 \text{ mm}$ ).

- 3<sup>ème</sup> situation :

Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels de la résine contrôle le processus d'adsorption, la relation (III.16) est utilisée :

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = k t \quad (\text{III.16})$$

L'application de cette formule, pour les ions Ni(II) et Cu(II) dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure III.8.



**Figure III.8** Evolution de  $[3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F]$  en fonction du temps

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  
 $\text{pH}_i = 4,79$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les données obtenues par l'application des trois modèles de diffusion et en comparant entre les équations III.12, III.14 et III.16 et entre les courbes expérimentales des figures III.6, III.7 et III.8, sont illustrées dans le tableau III.5.

**Tableau (II.5) : Paramètres cinétiques de la diffusion des Ni(II) et Cu(II) par la résine Amberlite XAD -1180**

Métal		$-\ln(1 - F) = k t$	$-\ln(1 - F^2) = k t$	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = k t$
Nickel (II)	<b>K</b> ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0023	0,0003	0,0056
	<b>R</b> <sup>2</sup>	0,8183	0,8388	0,5071
Cuivre (II)	<b>K</b> ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0236	0,0164	0,0076
	<b>R</b> <sup>2</sup>	0,9226	0,9238	0,9269

Du tableau (III.5), on voit que le processus qui dicte la vitesse d'extraction du nickel (II) est gouverné par la diffusion à travers le film de la résine contrairement au cuivre (II) où la réaction chimique constitue le facteur limitant.

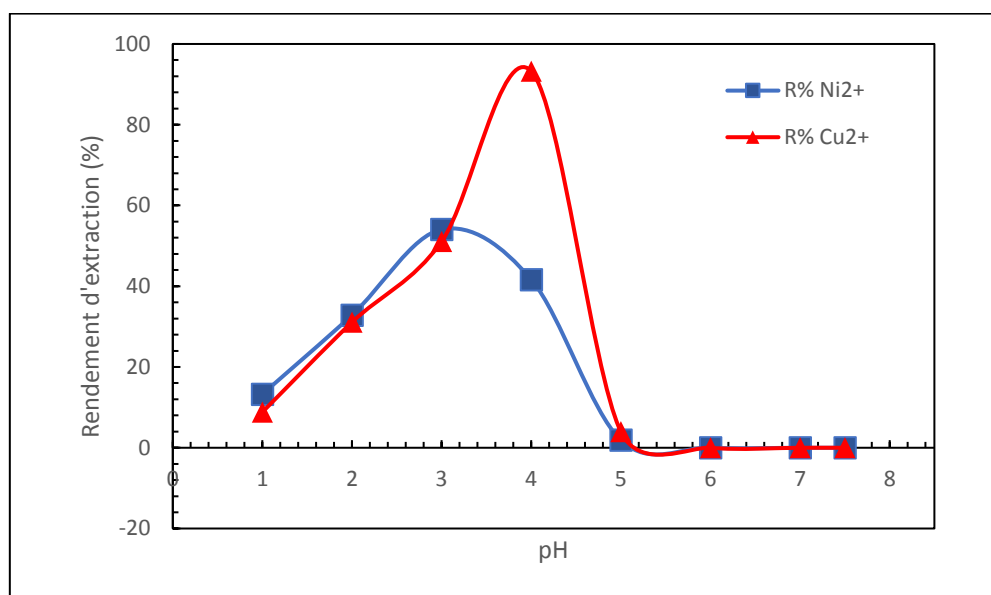
### III.2.2 Étude paramétrique de l'extraction du mélange Ni (II) - Cu (II) :

#### III.2.2.1 Effet du pH sur l'extraction du mélange Ni (II) - Cu (II) :

L'étude d'effet du pH initiale sur l'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180, est réalisée par la variation de pH de 1,02 à 7,51.

- Une précipitation blanche et une coloration bleu clair ont été remarquées avant l'extraction dont les pH égales à 7,04 et à 7,51.
- Après l'extraction, une précipitation a été remarquée pour les pH dont leur valeur est supérieure ou égale à 6,01.

Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.9.



**Figure III.9 Evolution de rendement d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction du pH**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $V_{\text{itesse d'agitation}} = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $\text{pH}_i = 4,79$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les résultats trouvés montrent que le rendement atteint son maximum à pH égal à 2,99 et à 4,02 avec des rendements égaux à 54,13 et 93,26 % pour le Ni (II) et le Cu (II) respectivement.

- 1<sup>ère</sup> partie : pH de 1,02 à 2,99 pour le Ni (II) et de 1,02 à 4,02 pour le Cu (II)

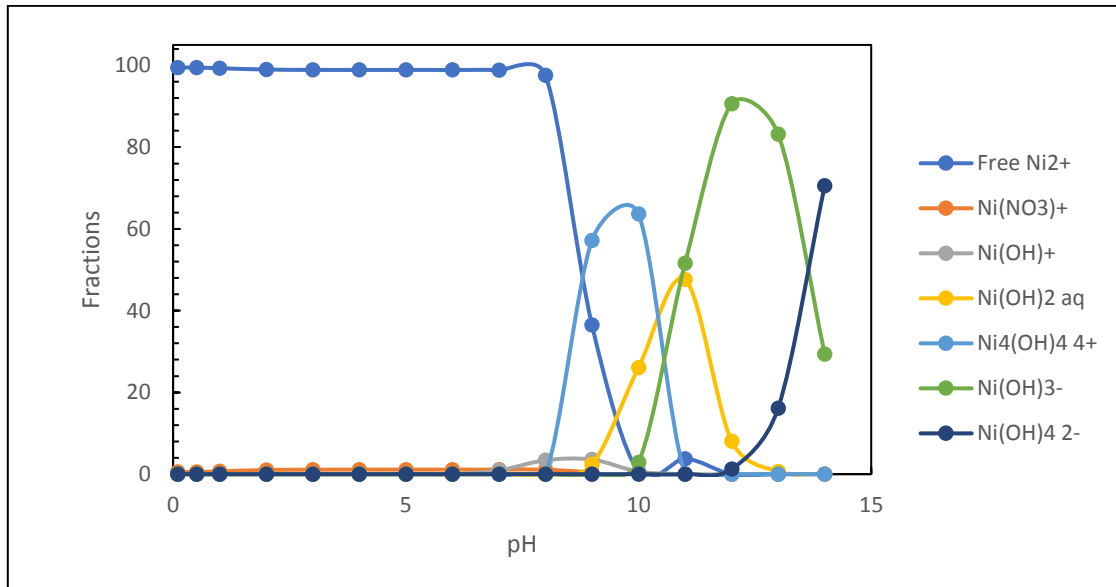
Dans ces deux intervalles le rendement augmente rapidement pour atteindre son maximum et vu que la solution est plus concentrée en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ces ions ont créé un challenge entre eux et les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ , le diagramme de prédominance (Figure III.8 et Figure III.9) montre qu'à ces intervalles du pH pour les cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  respectivement sont sous la forme  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  libres, ces ions peuvent être sorbés ou adsorbés jusqu'à un pH entre [2,99-

5,00] pour le Ni (II) et un pH entre [4,02-7,51] pour le Cu (II), la sorption de ces ions est défavorisée due à la protonation des sites actifs (apparition de la charge positive) sur la résine.

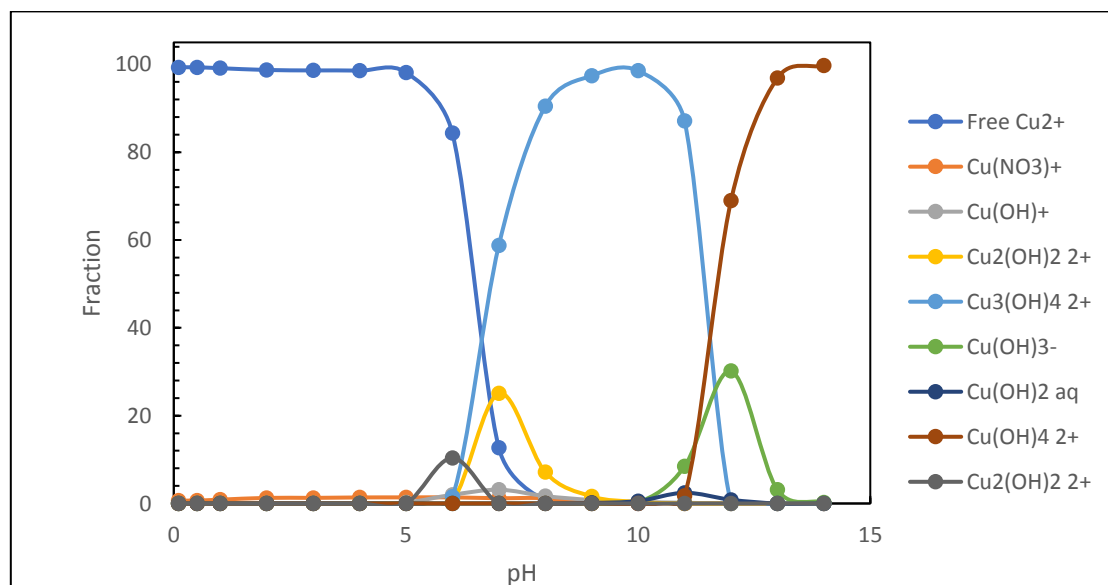
- 2<sup>ème</sup> partie : pH de 5,00 à 7,51 pour le Ni (II) et le Cu (II)

On remarque que le rendement est devenu nul, l'explication c'est qu'à cet intervalle on a une précipitation due à l'apparition de nouveaux composés :

- La précipitation du Nickel sous forme d'hydroxyde du Nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2 \text{ aq}$ ).
- La précipitation du Cuivre sous forme d'hydroxyde du Cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ aq}$ ).



**Figure III.10 : Prédominance des espèces de Nickel en solution aqueuse en fonction du pH (CHEAQS)**



**Figure III.11 : Prédominance des espèces de Cuivre en solution aqueuse en fonction du pH (CHEAQS)**



Le logiciel CHEAQS (**C**hemical **E**quilibria in **A**quatic **S**ystems) nous aide à étudier les métaux présents dans la solution, en traçant la fraction des métaux en fonction de la variation du pH de milieu.

La variation du pH de milieu joue un rôle très important sur la prédominance des différentes espèces de Nickel et de Cuivre présentes dans la solution aqueuse. Les résultats trouvés sont illustrés dans les figures (III.8) et (III.9).

❖ **Interprétation de la figure (III.8) :**

- $\text{pH} \leq 8$  : la présence de  $\text{Ni}^{2+}$  libre dans la solution qui est responsable sur l'augmentation du rendement d'extraction dans les premiers temps.
- $9 \leq \text{pH} \leq 10$  : apparition de  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$  avec  $\text{Ni}^{2+}$  libre en faible quantité.
- $11 \leq \text{pH} \leq 14$  : l'apparition de l'espèce  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$  est due à la disparition de  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ .

❖ **Interprétation de la figure (III.9) :**

- $\text{pH} \leq 7$  : la présence de  $\text{Cu}^{2+}$  libre dans la solution qui est responsable sur l'augmentation du rendement d'extraction dans les premiers temps.
- $7 \leq \text{pH} \leq 11$  : apparition de  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$  avec  $\text{Cu}^{2+}$  libre en faible quantité.
- $11 \leq \text{pH} \leq 14$  : l'apparition de l'espèce  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2+}$  est due à la disparition de  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{3+}$ .

Il est important également de signaler qu'une bonne séparation entre le nickel (II) et le cuivre (II) peut être à  $\text{pH} = 4$ .

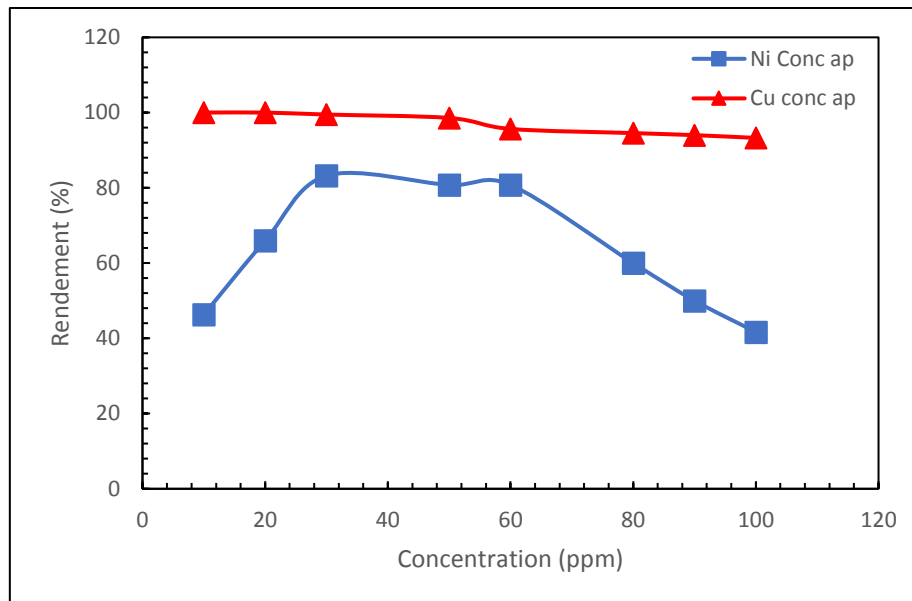
### III.2.2.2 Effet de la concentration initiale du mélange [Ni (II) - Cu (II)] à différentes concentrations :

L'étude de cet effet a été effectuée par la variation de la concentration initiale du mélange [(Ni(II)-Cu(II))] de 10 à 100 ppm, dont un volume de 20 mL du mélange est ajouté à 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180. L'ensemble des mélanges liquide et solide à différentes concentrations est mis sous une agitation mécanique à 250 tpm, à température ambiante et pendant un temps égal à 2 heures.

Les résultats trouvés sont illustrés dans la « *figure III.12* ».

Dans un premier temps, le rendement du Ni(II) était de 46,31 % puis il a augmenté légèrement jusqu'à 83,23 % à 30 ppm. Une stabilité du rendement a été constatée à 60 ppm, suivie d'une chute de rendement jusqu'à 41,66 % à 100 ppm. Par contre pour le Cu(II), l'extraction était totale de 100 % à 10 et 20 ppm, puis une diminution régulière jusqu'à 100 ppm.

La résine est plus sélective au Cu(II) dont son rendement est supérieur au rendement du Ni(II) à 100 ppm.



**Figure III.12 : Effet de la variation de concentration de Ni (II) et de Cu (II) sur le rendement d'extraction par la résine Amberlite XAD-1180**

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $Vitesse \ d'agitation = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $pH_i = 4,79$ ,  $T = T_{ambiante}$

### III.2.2.2.1 Isothermes d'adsorption :

#### a. Isotherme de Langmuir :

Ce modèle a comme hypothèses :

- Le solide adsorbant a une capacité d'adsorption limitée (formation d'une monocouche unique).
- Tous les sites d'adsorption sont identiques (énergie d'adsorption constante).
- L'inexistence d'interactions entre les molécules adsorbées. [13]

L'équation de Langmuir est comme suite : 
$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{III.17})$$

$q_e$  : quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : quantité maximale de substance adsorbée (mg/g).

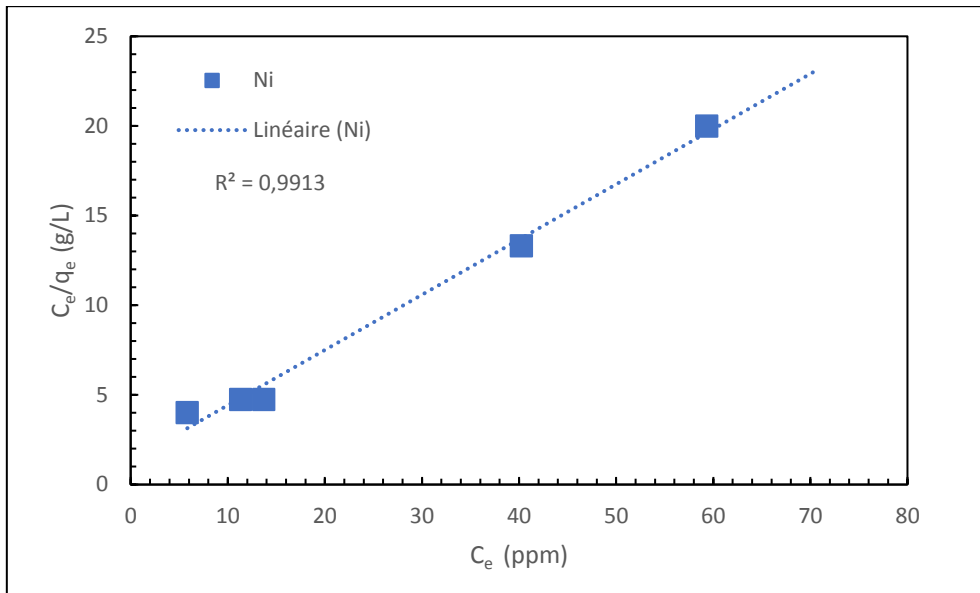
$C_e$  : concentration de l'adsorbat (mg/L).

$K_L$  : constante de Langmuir (L/mg).

Et X est la masse de l'adsorbat et m est la masse de l'adsorbant

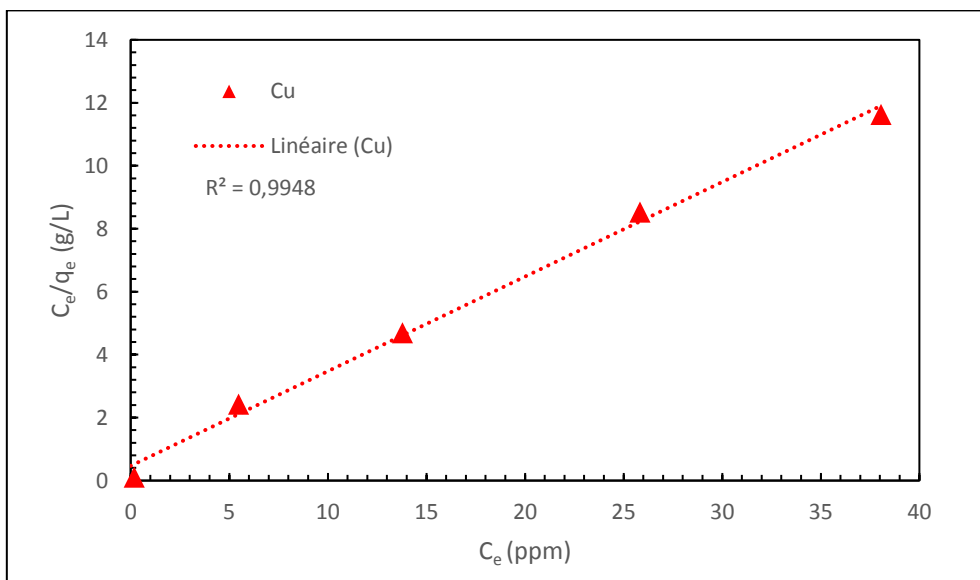
La linéarisation de cette équation donne l'équation (III.18) : 
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad (\text{III.18})$$

L'application de ce modèle nous a permis de déterminer graphiquement la constante de Langmuir  $K_L$  et la capacité de sorption maximale. Traçant  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  dont  $1/q_m$  est la pente et  $1/q_m K_L$  est l'ordonnée à l'origine.



**Figure III.13 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Ni(II) par la résine Amberlite XAD-1180**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  $\text{pH}_i = 4,79$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$



**Figure III.14 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  $\text{pH}_i = 4,79$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

### b. Isotherme de Freundlich :

Le modèle de Freundlich [11], est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. Elle est de la forme suivante [11].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III.19})$$

$q_e$  : quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g).

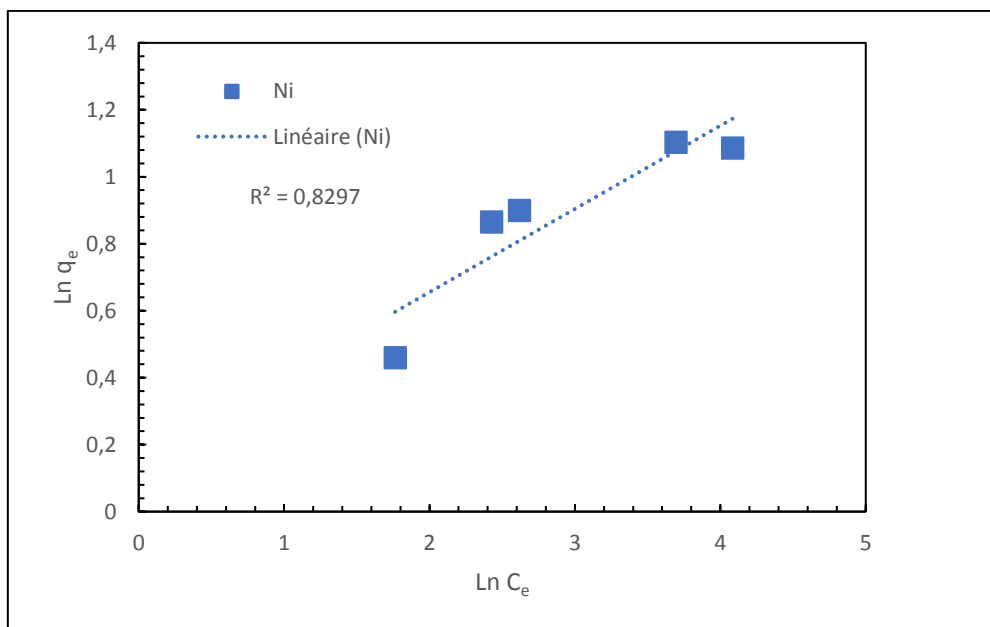
$1/n$  : facteur d'hétérogénéité.

$C_e$  : concentration de l'adsorbat (mg/L).

$K_L$  : constante de Freundlich (L/mg).

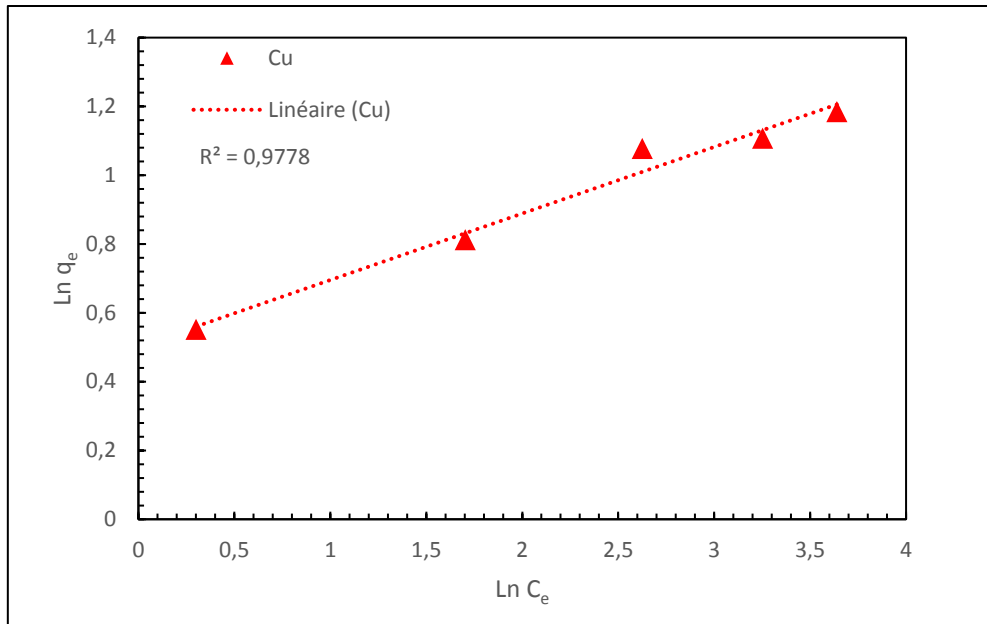
La linéarisation de cette équation donne l'équation :  $\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$  (III.20)

L'application de ce modèle nous a permis de déterminer graphiquement la constante de Langmuir  $K_L$  et la capacité de sorption maximale. Traçant  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  dont  $1/q_m$  est la pente et  $1/q_m K_L$  est l'ordonnée à l'origine.



**Figure III.15 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Ni(II) par la résine Amberlite XAD-1180**

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  $pH_i = 4,79$ ,  $T = T_{ambiante}$



**Figure III.16 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ ml}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ , Vitesse d'agitation = 250rpm,  $\text{pH}_i = 4,79$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

**Tableau III.6 : Paramètres des isothermes étudiées pour le Nickel(II) et le Cuivre(II)**

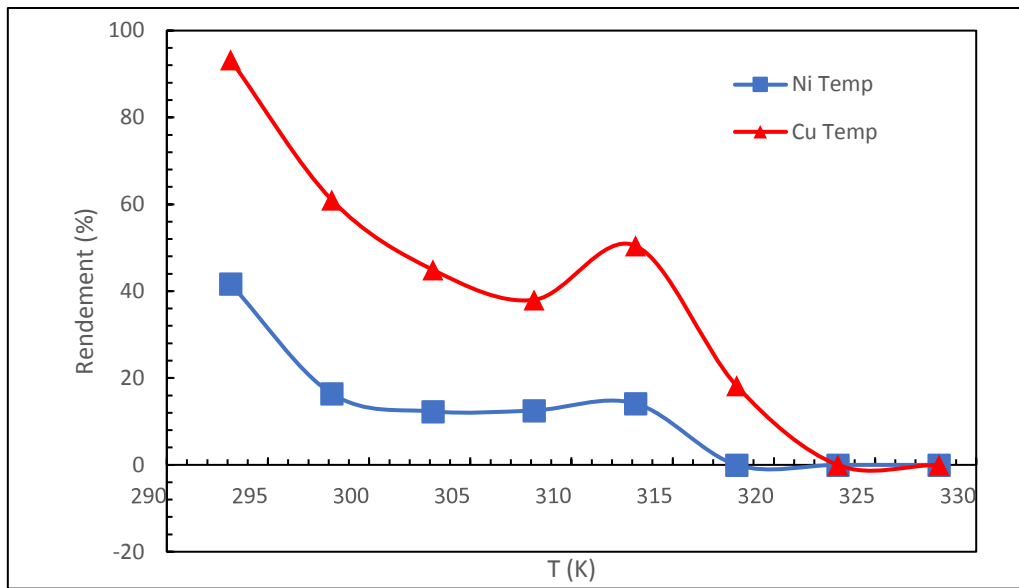
		Métal	
	Paramètre	Nickel(II)	Cuivre(II)
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	3,2456	3,3266
	$K_L$ (L/mg)	0,2293	0,6425
	$R^2$	0,9913	0,9948
Freundlich	$1/n$	0,2486	0,1933
	$K_F$ (L/mg)	1,4716	1,6521
	$R^2$	0,8297	0,9778

Du tableau III.6, on constate que l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption de Ni(II) et Cu(II), cette adsorption résulte de la complexation des ions avec les groupements de la résine, aussi les coefficients de corrélation sont plus élevés.

Le résultat trouvé montre que l'adsorption des ions se réalise avec la formation d'une seule couche à une seule énergie avec l'inexistante d'interaction entre les molécules adsorbées.

### III.2.2.3 Effet de la température :

L'application des différentes températures 293, 298, 303, 308, 313, 318, 323, 328 K sur l'extraction du mélange [Ni(II)-Cu(II)] a été étudiée. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.17.



**Figure III.17 : Evolution du rendement d'extraction de Ni(II) et Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction de la température**

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $Vitesse \ d'agitation = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $pH_i = 4,79$  (mise en forme)

Cette figure montre que l'augmentation de la température fait diminuer le rendement d'extraction dont il a passé de 41,668 à 0% et de 93,269 à 0% respectivement pour le Ni(II) et le Cu(II), ce qui explique que par l'augmentation de la température due à un gonflement des billets ce qui conduit à une augmentation de taille des pores et des cavités, et qui rend la libération des ions  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  piégés dans la résine facile. La séparation entre les deux métaux est maximale à 298 K.

Pour pouvoir déterminer les différents paramètres thermodynamiques (enthalpie :  $\Delta H$ , entropie  $\Delta S$  et enthalpie libre  $\Delta G$ ), on trace  $\ln K_d$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  dont :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{III.21})$$

Cette équation est tirée à partir des équations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.22})$$

$$\Delta G = -RT \ln k_d \quad (\text{III.23})$$

R : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$K_d$  : coefficient de distribution ou coefficient de partage des deux métaux Ni(II) et Cu(II) entre les deux phases liquide et solide.

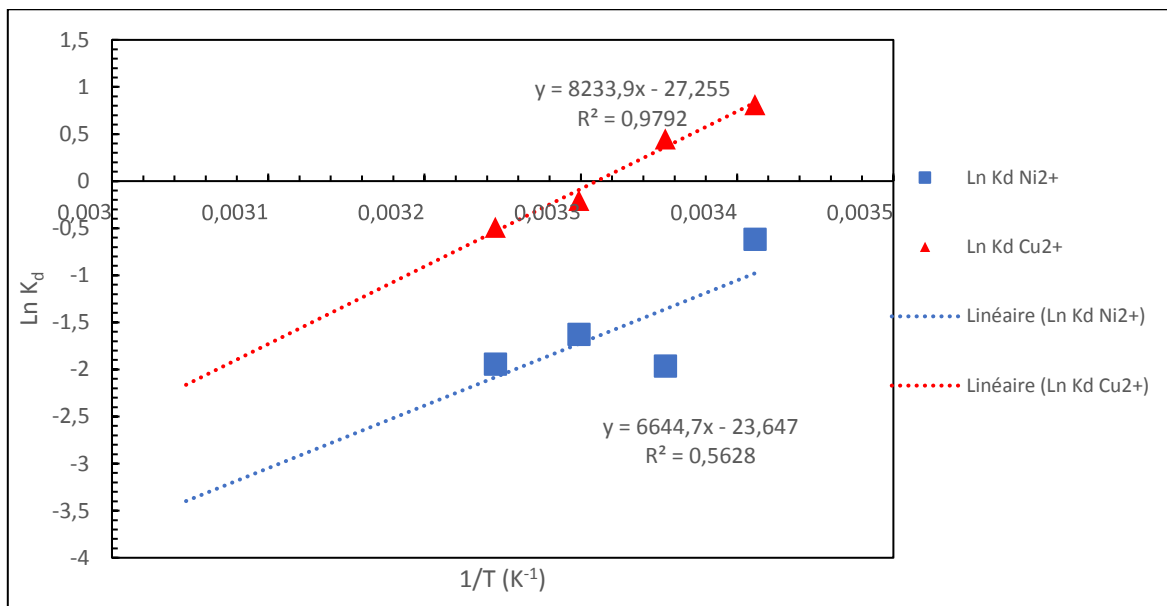
Avec :

$$k_d = \frac{[M]_{résine}}{[M]_{aq}} \quad (\text{III.24})$$

$[M]_{résine}$  et  $[M]_{aq}$  sont respectivement les concentrations des métaux Ni(II) et Cu(II) dans les deux phases solide et liquide à l'équilibre.

Le tracement de  $\ln K_d$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  nous a permis de déterminer  $\Delta H$  et  $\Delta S$  dont  $-\frac{\Delta H}{R}$

est la pente,  $\frac{\Delta S}{R}$  est l'ordonnée à l'origine.



**Figure III.18 : Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  pour Ni(II) et Cu(II)**

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $Vitesse \ d'agitation = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $pH_i = 4,79$ ,  $T = T_{ambiante}$

**Tableau III.7 : Les paramètres thermodynamiques**

	$R^2$	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta G$ (KJ/mol)			
Température		-	-	293	298	303	308
Nickel(II)	0,5628	-55,24	-196,60	2,38	3,34	4,32	5,31
Cuivre(II)	0,9792	-68,45	-226,59	-2,05	-0,92	0,20	1,33

De tableau III.7 :

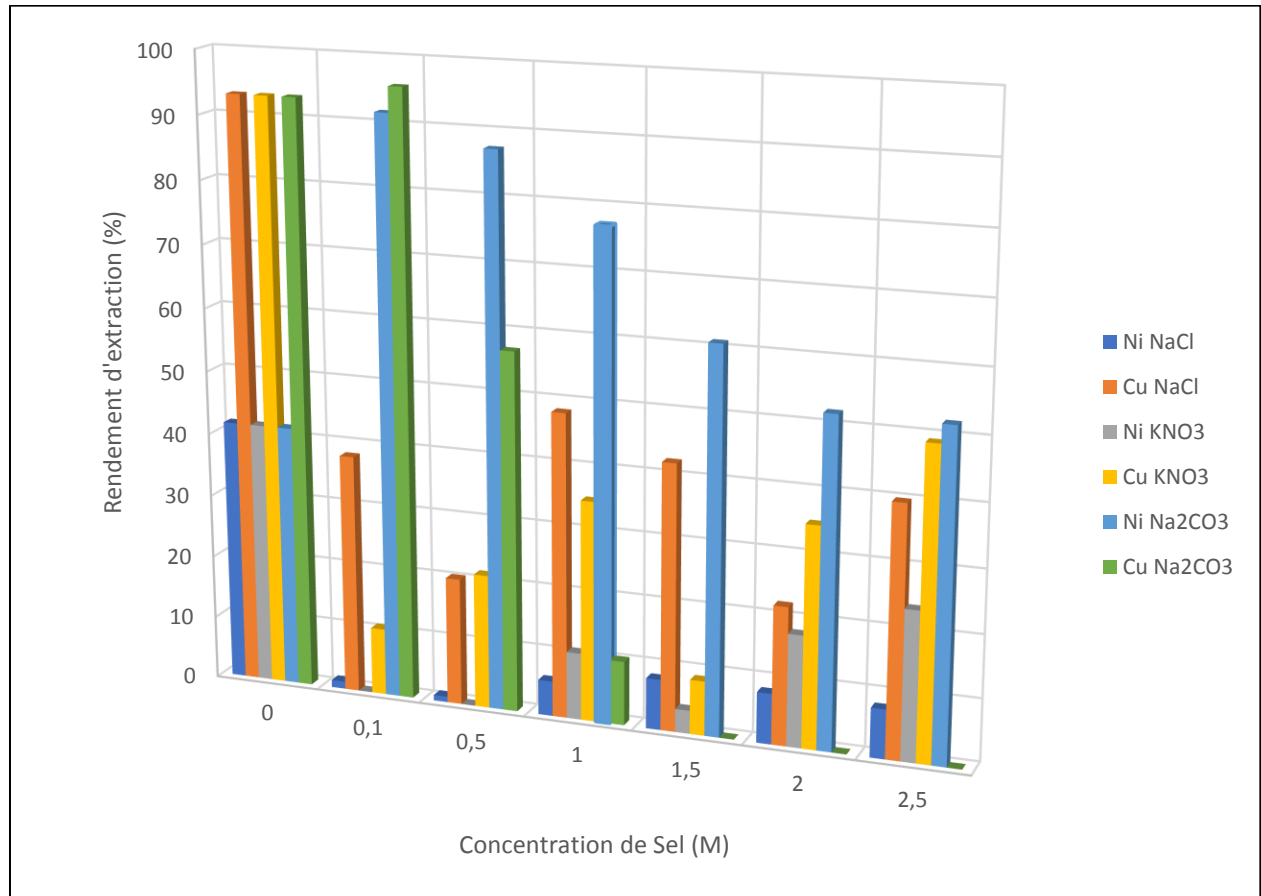
- $\Delta H < 0$  pour les deux métaux : processus exothermique.
- $\Delta S < 0$  pour les deux métaux : diminution de désordre moléculaire.
- $\Delta G > 0$  pour le Nickel à toutes les températures : processus non spontané.

- $\Delta G < 0$  à 293 et 298 K pour le Cuivre : processus spontané.
- $\Delta G > 0$  à 303 et 308 K pour le Cuivre : processus non spontané.

### III.2.2.4 Effet de la force ionique :

L'étude de cet effet est réalisée en gardant les mêmes conditions opératoires et en ajoutant les différents sels (NaCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) à différentes concentrations (de 0,1 à 2,5 M) dans la phase aqueuse.

Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.19 :



**Figure III.19 : Evolution du rendement en fonction de la force ionique pour Ni(II) et Cu(II)**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $V_{\text{itesse d'agitation}} = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $\text{pH}_i = 4,79$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les histogrammes obtenus montrent que l'ajout de l'un des trois sels a un effet négatif ou positif sur le rendement d'extraction tout dépend de la concentration utilisée de sel mis en jeu.



**❖ Effet de l'ajout de NaCl :**

Le rendement passe de 41,668 à 0,879 % et de 93,269 à 20,355 % respectivement pour le Ni(II) et le Cu(II), donc on a un effet négatif sur le rendement d'extraction des métaux.

**❖ Effet de l'ajout de KNO<sub>3</sub> :**

Le rendement passe de 41,668 à 0 % et de 93,269 à 8,752 % respectivement pour le Ni(II) et le Cu(II), donc on a un effet négatif sur le rendement d'extraction des métaux.

**❖ Effet de l'ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :**

Ce sel a un effet positif sur le rendement d'extraction mais avec la plus petite concentration dont il est passé de 41,668 à 91,758 % et de 93,269 à 95,753 % à 0,1 M en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> respectivement pour le Ni(II) et le Cu(II), ensuite il diminue avec l'augmentation de la concentration de sel jusqu'il a arrivé à 52,078 % et 0 % à 2,5 M en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> respectivement pour le Ni(II) et le Cu(II).

❖ Dans les cas où le rendement a diminué on peut dire que la phase aqueuse été enrichie par les cations venant de sels ce qu'ils rendent faciles à s'adsorber sur la surface solide de la résine où ils empêchent le rapprochement des cations métalliques Ni(II) et Cu(II) par la répulsion électrostatique, aussi que les sites actifs ont été stabilisés par les cations de sels et donc les forces d'attraction entre la phase solide et les cations métalliques Ni(II) et Cu(II) deviennent faibles, ce phénomène conduit à la diminution de rendement.

❖ On ce qui concerne l'augmentation du rendement en présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 0,1 M, la présence de ce sel en petite quantité favorise l'extraction et facilite le transport des ions Ni(II) et Cu(II).

### III.3 Etude de l'extraction liquide-solide du mélange Ni(II) – Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 :

#### III.3.1 Etude cinétique de l'extraction du mélange Ni(II)-Cu (II) :

##### III.3.1.1 Introduction :

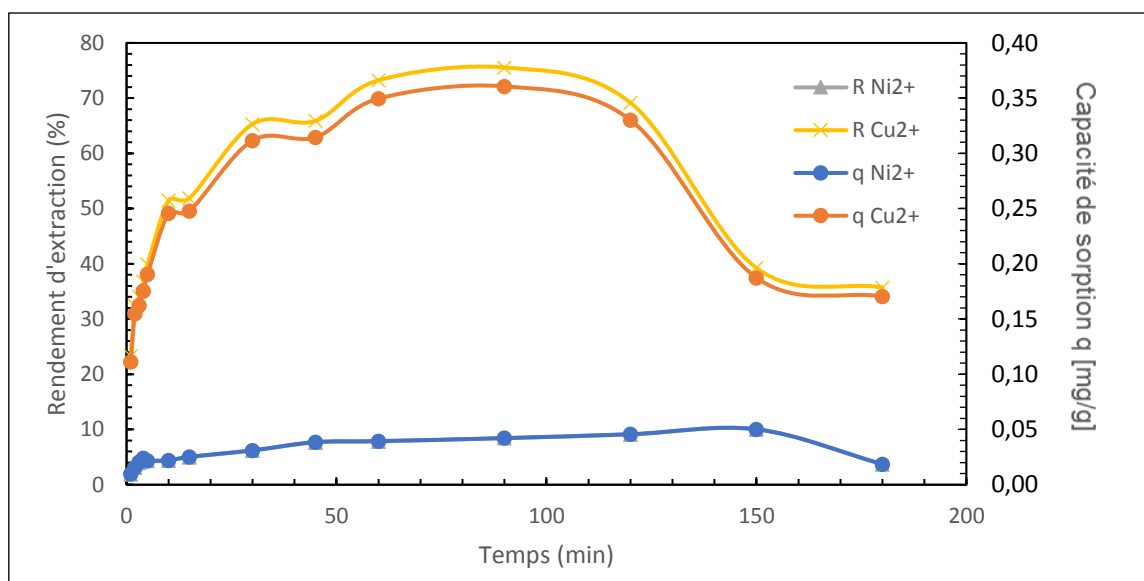
L'extraction des cations métalliques Ni(II) et Cu(II) contenant dans le mélange de deux solutions aqueuses de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a été effectuée sous une agitation mécanique de 250 tpm, dont lequel 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 et stockée dans l'eau mise en contact avec environ 20 mL de mélange à 100 ppm dans des erlenmeyers et avec une quantité de KSCN à 0,1 M.

##### III.3.1.2 Temps d'équilibre :

Les concentrations initiales des différents mélanges de Ni(II) et de Cu(II) sont prises égales à 100 ppm, puis mis en contact avec 0,4 de résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336. Le temps d'agitation était varié de 1 à 180 min et à une vitesse d'agitation égale à 250 tpm. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.20.

*Tableau (III.8) : Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption des cations métalliques Ni (II) et Cu (II)*

TEMPS (MIN)	CAPACITE DE SORPTION q (mg/g)	
	Nickel (II)	Cuivre (II)
1	0,0097	0,1111
2	0,0155	0,1548
3	0,0204	0,1431
4	0,0240	0,1753
5	0,0218	0,1587
10	0,0220	0,2456
15	0,0253	0,2188
30	0,0311	0,3116
45	0,0386	0,2895
60	0,0395	0,3496
90	0,0422	0,3606



**Figure III.20** Cinétique d'extraction du mélange [Ni (II) - Cu (II)] par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction du temps

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $V_{\text{itesse d'agitation}} = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $[\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,32$  ;  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les résultats trouvés montrent que l'extraction donne des rendements maximaux de (8,43%) et (75,558%) après 120 minutes d'agitation pour les deux cations métalliques Ni (II) et Cu (II).

#### ❖ Interprétation des résultats :

On remarque une augmentation du rendement de 1 à 150 min et de 1 à 90 min pour le Ni(II) et le Cu(II) respectivement, cette augmentation est due à la présence d'un grand nombre de sites actifs et aussi que l'électronégativité régénérée par la modification de la forme ionique d'Aliquat 336 à l'aide de KSCN qui rend cette extraction sélective et mieux favorisée pour le Cu(II).

Après 150 min et de 90 à 180 min respectivement pour le Ni(II) et le Cu(II) une chute de rendement est remarquée due au relargage des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .

D'après ce qui précède on constate que la capacité de sorption de Cu(II) est supérieure à celle du Ni(II) à l'équilibre par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336, sont respectivement 0,0422 et 0,3606 mg/g pour le Ni(II) et le Cu(II), on peut conclure que :

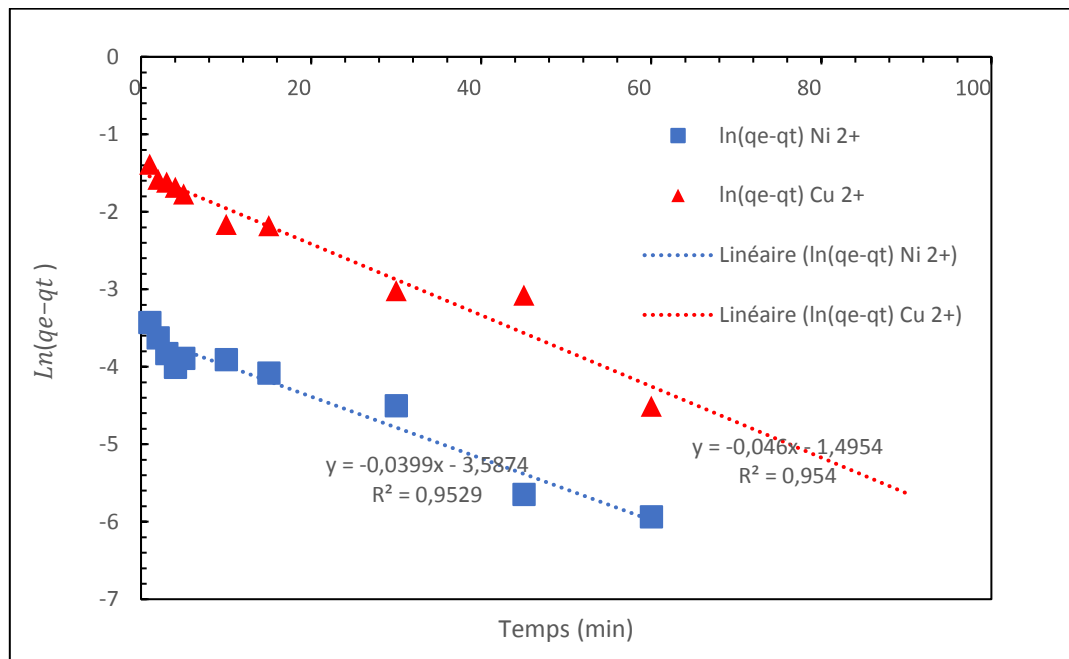
- La rétention des cations métalliques Cu(II) est plus importante que la rétention des cations métalliques Ni(II).
- La capacité de sorption du Cu(II) est presque neuf fois la capacité de sorption de Ni(II).

### III.3.1.3 Application des modèles cinétiques :

#### III.3.1.3.1 Modèle pseudo-premier ordre :

L'équation III.7 est utilisée pour décrire ce modèle.

L'application de ce modèle sur les résultats expérimentaux donne la figure III.21.



**Figure III.21 : La courbe de pseudo-premier ordre d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction du temps**

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $Vitesse \ d'agitation = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $[KSCN] = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i = 5,32$  ;  $T = T_{ambiante}$

Les résultats de calculs sont illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau (III.9) : Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo premier-ordre**

	Nickel (II)	Cuivre (II)
La concentration (ppm)	100	100
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0399	0,0460
Le coefficient de corrélation	0,9529	0,9250
$q_e$ théorique(calculée) (mg/g)	0.0276	0.2241
$q_e$ expérimentale (mg/g)	0,0422	0,3606

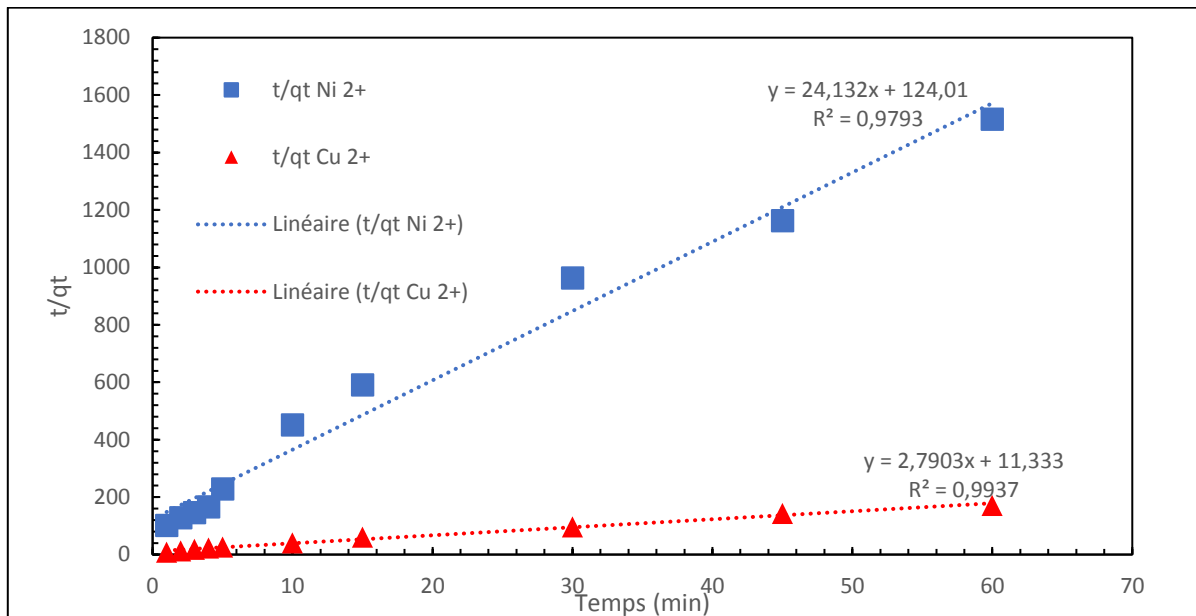
L'application de ce modèle montre que les capacités de rétention de Ni(II) et de Cu(II) sont inférieures aux celles trouvées expérimentalement dont ses valeurs sont respectivement

0,0276 et 0,2241 mg/g, où les valeurs trouvées expérimentalement respectivement 0,0422 et 0,3606 mg/g.

### III.3.1.3.2 Modèle pseudo-deuxième ordre :

L'équation III.9 est utilisée pour décrire ce modèle.

L'application de ce modèle sur les résultats expérimentaux donne la figure III.22.



**Figure III.22** La courbe de pseudo-deuxième ordre d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 366 en fonction du temps  $V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  $[KSCN] = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i = 5,32$ ,  $T = T_{ambiante}$

Les résultats de calculs sont illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau (III.10) : Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo seconde-ordre**

	Nickel (II)	Cuivre (II)
La concentration (ppm)	100	100
$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}\text{)}$	4,7048	0,6873
Le coefficient de corrélation	0,9793	0,9937
$q_e$ théorique(calculée) (mg/g)	0,0414	0,3583
$q_e$ expérimentale (mg/g)	0,0422	0,3606

L'application de ce modèle montre que les valeurs de la capacité de sorption calculées sont proches aux celles trouvées expérimentalement, dont ses valeurs sont respectivement

0,0414 et 0,3583 mg/g, où les valeurs trouvées expérimentalement respectivement 0,0422 et 0,3606 mg/g.

D'après l'application de ces deux modèles cinétiques, on constate que le modèle de pseudo seconde ordre est le plus convenable pour d'écrire la cinétique d'extraction du mélange (Ni(II) + Cu(II)) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336, parce que les valeurs obtenues sont proches aux celles trouvées expérimentalement et aussi les coefficients de corrélation sont plus élevés aux celles du modèle de pseudo premier ordre.

### III.3.1.3.3 Étude de la diffusion des ions Ni(II) et Cu(II) :

On procède de la même façon dans on suivre les étapes suivantes :

- 1<sup>ère</sup> situation :

Si la diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (III.12) est utilisée.

L'application de cette formule, pour une concentration initiale des ions Ni(II) et Cu(II) dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure III.23.

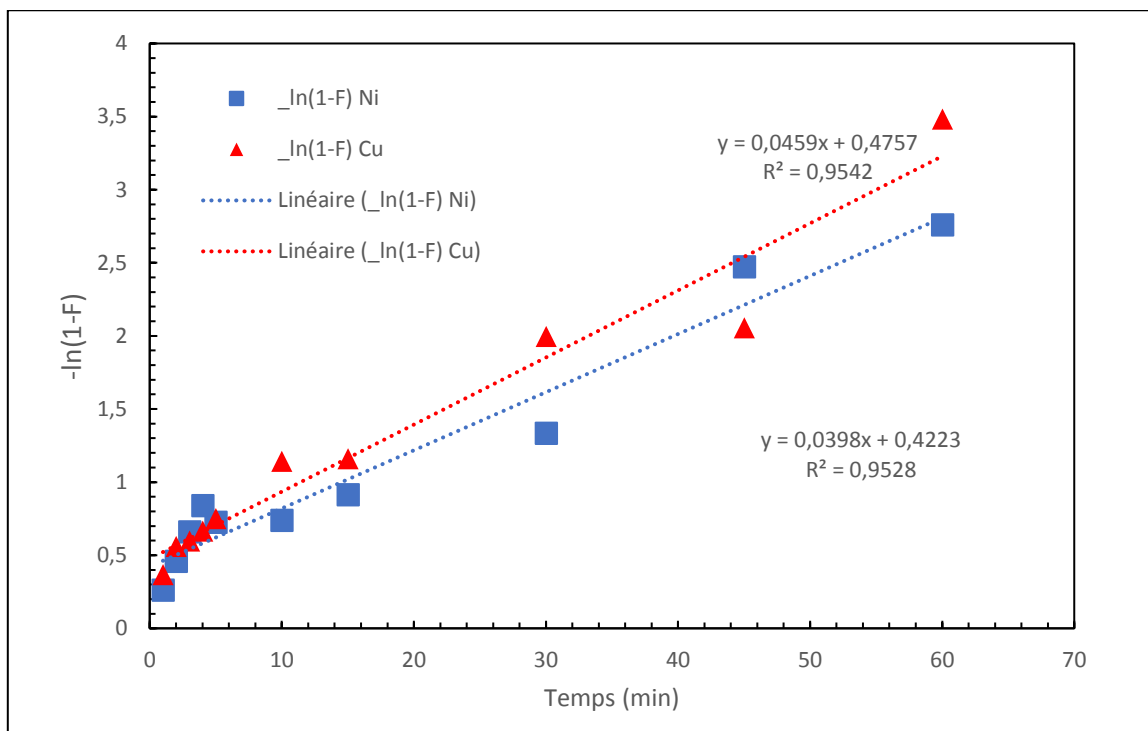


Figure III.23 : Evolution de  $[-\ln(1-F)]$  en fonction du temps

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,

$[\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,32$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

- 2<sup>ème</sup> situation :

Si la diffusion des ions Ni(II) et Cu(II) dans la résine (à travers les pores de la résine) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (III.14) est appliquée. L'application de cette formule, donne les résultats représentés dans la figure III.24.

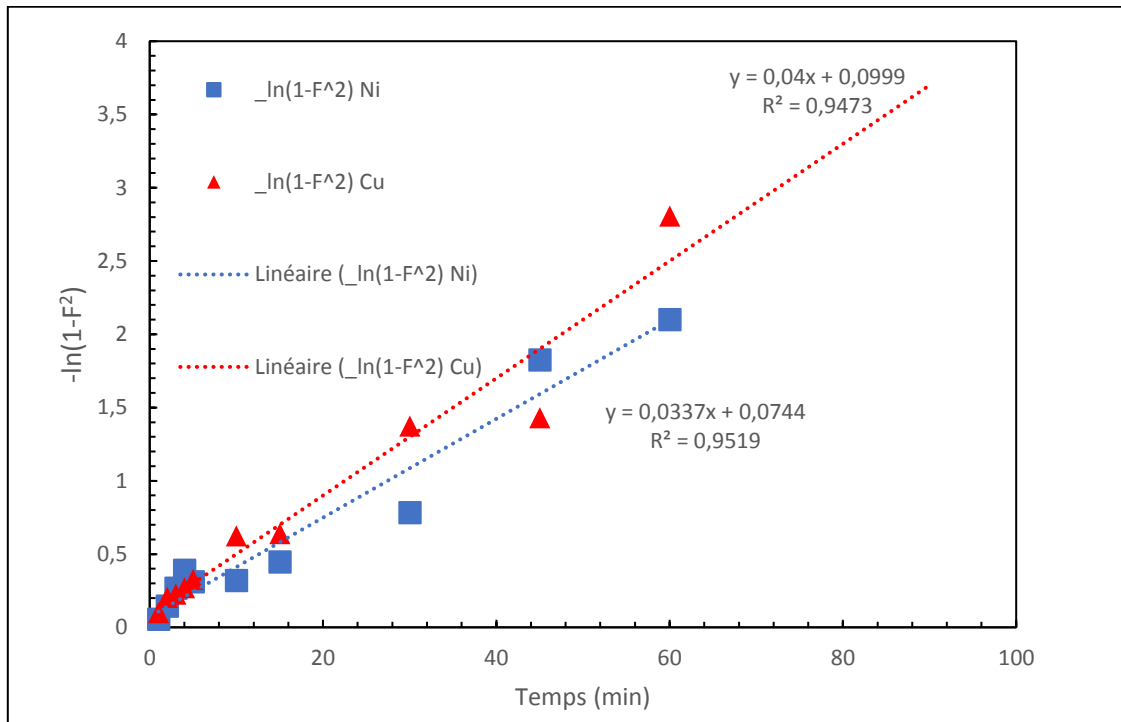


Figure III.24 Evolution de  $[-\ln(1-F^2)]$  en fonction du temps

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  
 $[KSCN] = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i = 5,32$ ,  $T = T_{ambiante}$

- 3<sup>ème</sup> situation :

Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels de la résine contrôle le processus d'adsorption, la relation (III.16) est utilisée :

L'application de cette formule, pour les ions Ni(II) et Cu(II) dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure III.25.

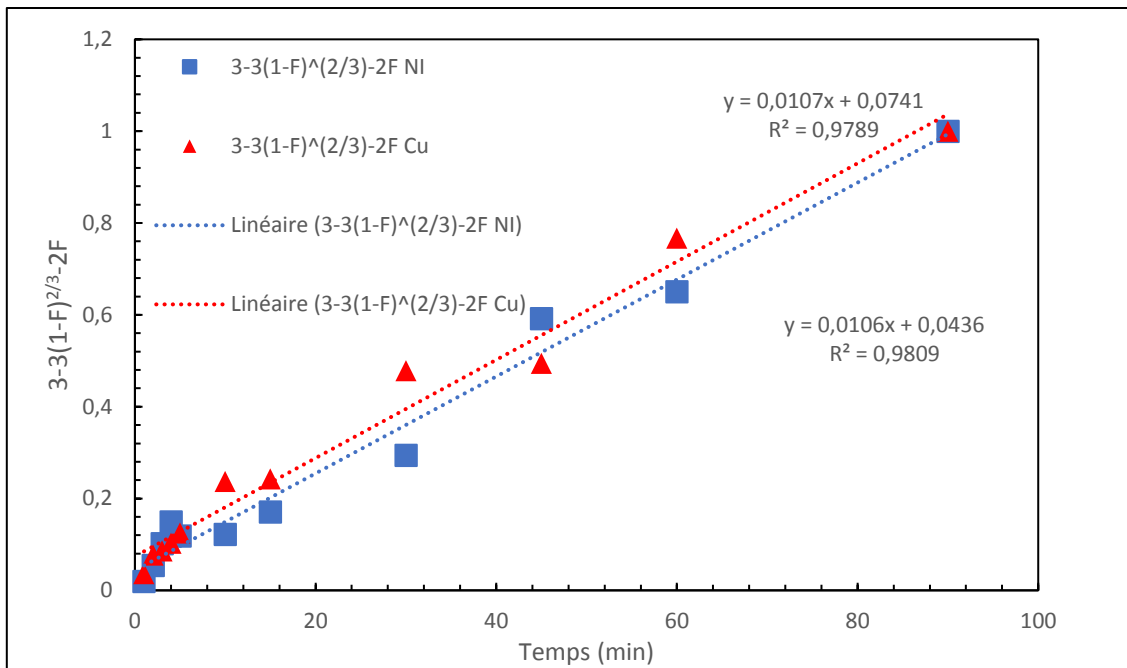


Figure III.25 Evolution de  $[3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F]$  en fonction du temps

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,

$[\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,32$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les données obtenues par l'application des trois modèles de diffusion et en comparant entre les équations III.12, III.14 et III.16 et entre les courbes expérimentales des figures III.23, III.24 et III.25, sont résumées dans le tableau III.11.

Tableau (II.11) : Paramètres cinétiques de la diffusion des Ni(II) et Cu(II) par la résine Amberlite XAD -1180 imprégnée par l'Aliquat 336

Métal		$-\ln(1 - F) = k t$	$-\ln(1 - F^2) = k t$	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = k t$
Nickel (II)	<b>K</b> ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0398	0,0337	0,0106
	<b>R</b> <sup>2</sup>	0,9528	0,9519	0,9809
Cuivre (II)	<b>K</b> ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0459	0,0400	0,0107
	<b>R</b> <sup>2</sup>	0,9542	0,9473	0,9789

Remarque : dans toutes les manipulations précédentes une coloration rouge intense est apparue due à l'ajout de sel KSCN.

Du tableau (III.11), on constate que le processus qui dicte la vitesse d'extraction des deux métaux Nickel(II) et Cuivre(II) est la diffusion par réaction chimique.



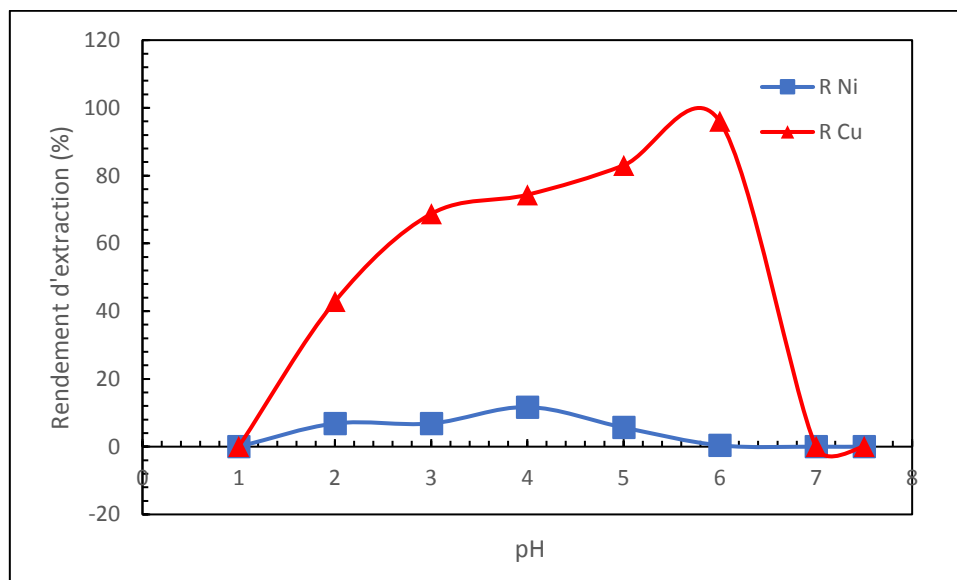
### III.3.2 Etude paramétrique de l'extraction du mélange Ni(II)-Cu(II) :

#### III.3.2.1 Effet du pH initial sur l'extraction du mélange Ni(II)-Cu(II) :

L'étude d'effet du pH sur l'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336, est réalisée par la variation de pH de 1,02 à 7,52.

- Une précipitation blanche a été remarquée avant l'extraction dont les pH égales à 7,02 et à 7,52.
- Une coloration bleu clair et marron claire ont été remarquées avant l'extraction dont les pH égales à 7,04 et à 7,51.
- Après l'extraction, une précipitation a été remarquée pour les pH dont leur valeur égale à 1,02 et supérieure ou égale à 6,05.
- Au temps du contact des deux phases solide et liquide, une coloration jaune est apparue et après 2 min d'agitation se transforme en rouge pour qu'elle se transforme en coloration violette à la fin sauf que pour le pH=7,52, la coloration s'est transformée de jaune à incolore directement et dans le cas unique où pH=7,02, il n'y a pas une coloration au début dont elle s'est transformée en couleur rose.

Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.26.



**Figure III.26 : Evolution de rendement d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction du pH**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $Vitesse \ d'agitation = 250 \text{ tpm}$ ,  
 $[KSCN] = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i = 5,32$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les résultats trouvés montrent que le rendement atteint son maximum à pH égal à 6,05 avec un rendement égal à 96,03 % pour Cu (II), par contre le pH a un effet négatif sur l'extraction de Ni(II) dans les conditions opératoires exercées dont il a attendu que 11,68 % à pH égal à 3,97.

Le faible rendement obtenu pour le Ni(II) est dû à la précipitation facile de ce dernier dans les conditions opératoires appliquées.

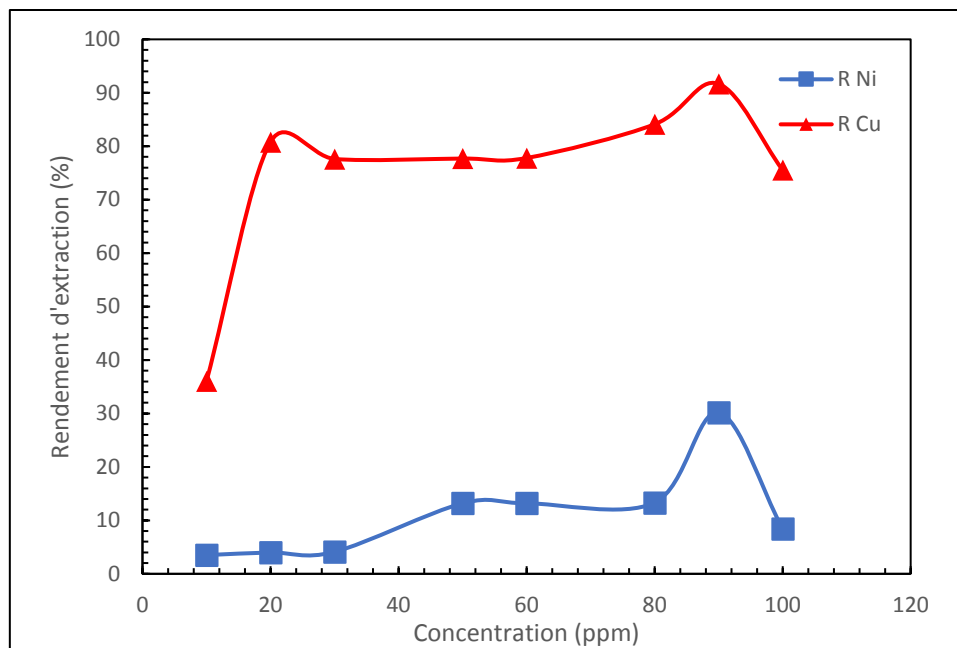
A pH entre 1,02 et 6,05 ; on remarque une augmentation du rendement d'extraction de Cu(II) où il a attendu son maximum à pH=6,05, cette augmentation due à l'enrichissement de la solution par les ions  $H_3O^+$  où une compétition entre les ions  $H_3O^+$  et  $Cu^{2+}$  est créée, aussi que la présence de  $H_3O^+$  facilite le transport de  $Cu^{2+}$  vers les pores de la résine et puisque cette résine imprégnée par l'Aliquat 336 dont sa forme était modifiée par l'ajout de KSCN où sa électronégativité augmente, l'attraction électrostatique entre les deux phases solide et liquide est favorisée.

A pH supérieur à 6,05 la diminution de rendement due à la précipitation, où d'après la figure III.9 de la prédominance des espèces de Cu(II) on remarque qu'après ce pH le nombre des  $Cu^{2+}$  libre dans la solution diminue dont on a l'apparition de  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  et  $Cu_3(OH)_4^{2+}$  qui précipitent prochainement.

La séparation entre le  $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  est maximale à pH égal à 6.

### III.3.2.2 Effet de la concentration initiale du mélange [Ni (II) - Cu (II)] :

L'étude de cet effet a été effectuée par la variation de la concentration initiale du mélange [(Ni(II)-Cu(II))] de 10 à 100 ppm, dont un volume de 20 mL du mélange est ajouté à 0,4 g de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 et stockée dans l'eau distillée où une quantité de 0,1943 g de KSCN (0,1 M) est ajoutée à chaque manipulation. L'ensemble des mélanges liquide et solide à différentes concentrations est mis sous une agitation mécanique à 250 tpm, à température ambiante et pendant un temps égal à 1,5 heure. La séparation est effectuée par une simple filtration où la couleur de la résine transforme de rose à rouge intense (selon la concentration). Au temps de contact, une couleur jaune de la solution apparaît et se transforme en couleur rose. Les résultats trouvés sont illustrés dans la « *figure III.27* ».



**Figure III.27 : Effet de la variation de concentration de Ni(II) et de Cu(II) sur le rendement d'extraction par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336**

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $Vitesse \ d'agitation = 250 \text{ tpm}$ ,

$[KSCN] = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i = 5,32$  ;  $T = T_{ambiante}$

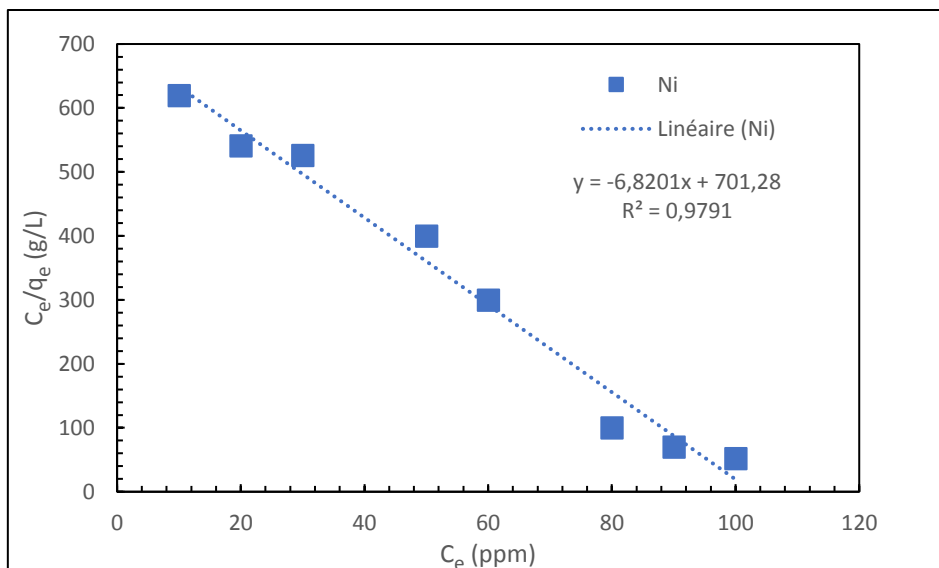
Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration pour les deux métaux dans il arrive à son maximum à 90 ppm, dont il est passé de 8,43 à 30,18 % et de 75,55 à 91,66 % respectivement pour le Ni(II) et le Cu(II).

Cette figure montre parfaitement que dans ces conditions, le Cu(II) répond mieux que le Ni(II) ce qu'il le rend sélective pour l'extraction.

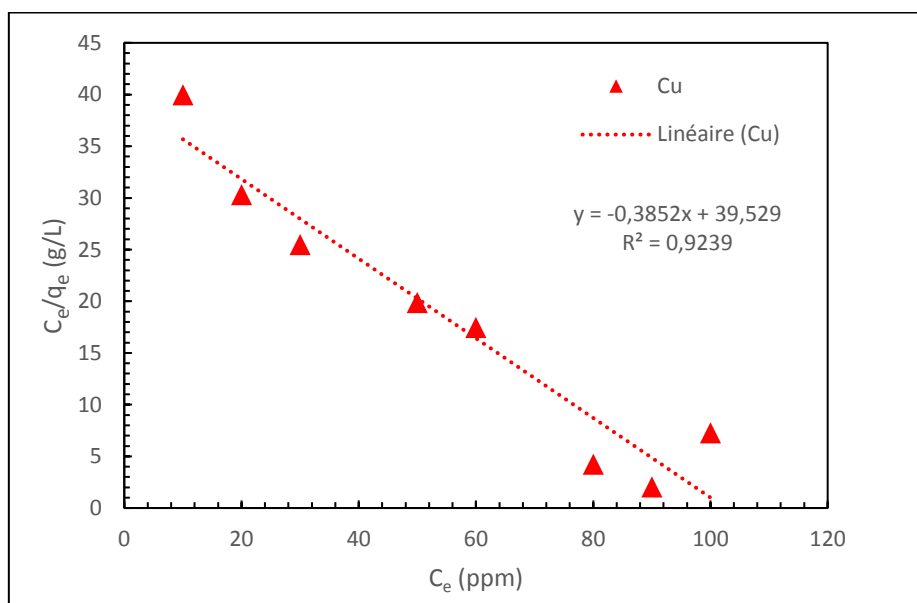
### III.2.2.2.1 Isothermes d'adsorption :

#### a. Isotherme de Langmuir :

En appliquant l'équation (III.18) sur les résultats trouvés expérimentalement, pour qu'on puisse de détermine graphiquement la constante de Langmuir  $K_L$  et la capacité de sorption maximale. Traçant  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  dont  $\frac{1}{q_m}$  est la pente et  $\frac{1}{k_L q_m}$  est l'ordonnée à l'origine. Les résultats trouvés sont illustrés dans les figures (III.28) et (III.29).



**Figure III.28 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Ni(II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336**  
 $V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  
 $[\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,32$  ;  $T = T_{\text{ambiante}}$

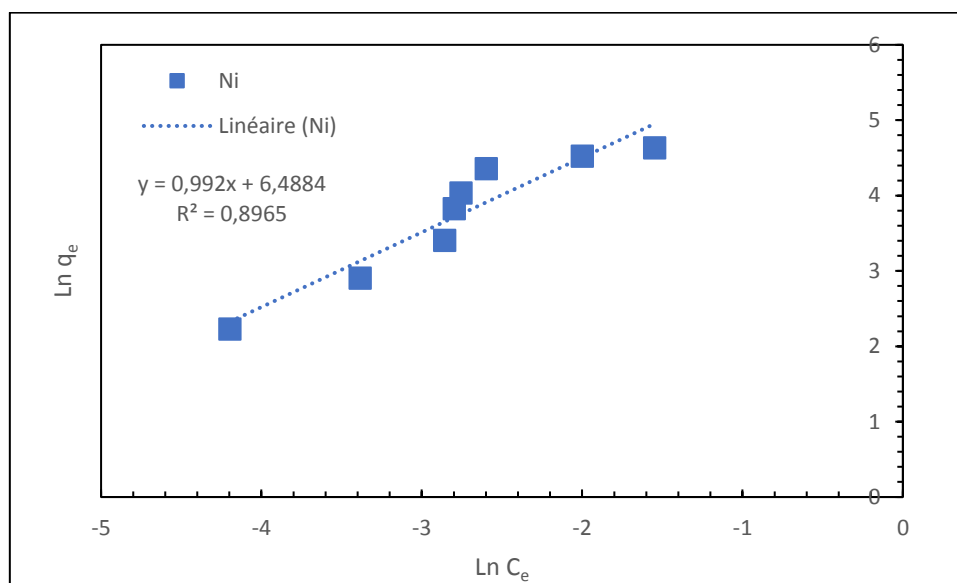


**Figure III.29 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336**  
 $V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  
 $[\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,32$  ;  $T = T_{\text{ambiante}}$

### b. Isotherme de Freundlich :

L'application de l'équation (III.20) nous a permis de déterminer graphiquement la constante de Freundlich  $K_F$  et la capacité de sorption maximale. Traçant  $\ln q_e$  en fonction de

$\ln C_e$  dont  $\frac{1}{n}$  est la pente et  $\ln K_F$  est l'ordonnée à l'origine. Les résultats trouvés sont illustrés dans les figures (III.30) et (III.31).

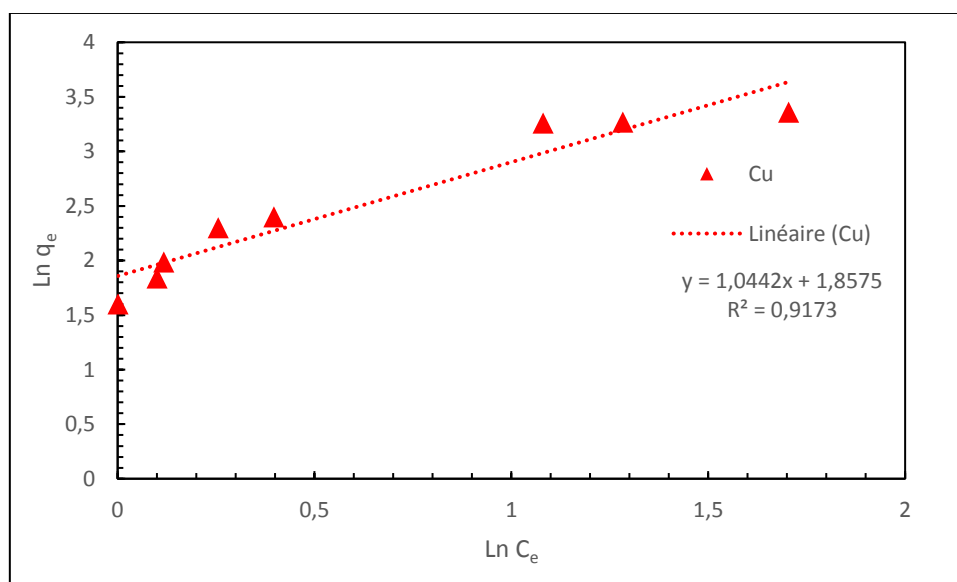


**Figure III.30 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Ni(II) par la résine**

**Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336**

**$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,**

**$pH_i = 4,79$ ,  $T = T_{ambiante}$**



**Figure III.31 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Cu(II) par la résine**

**Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336**

**$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,**

**$pH_i = 4,79$ ,  $T = T_{ambiante}$**

Tableau III.12 Paramètres des isothermes étudiées pour le Nickel(II) et le Cuivre(II)

		Métal	
	Paramètre	Nickel(II)	Cuivre(II)
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	0,1466	2,5960
	$K_L$ (L/mg)	$9,72 \cdot 10^{-3}$	$9,74 \cdot 10^{-3}$
	$R^2$	0,9791	0,9239
Freundlich	$1/n$	0,9920	1,0442
	$K_F$ (L/mg)	657,47	6,4076
	$R^2$	0,8965	0,9173

Du tableau III.12, on conclue que l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption de Ni(II) et Cu(II), cette adsorption résulte de la complexation des ions avec les groupements de la résine, aussi les coefficients de corrélation sont plus élevés et la constante de Langmuir  $K_L$  et pratiquement la même pour les deux métaux.

Le résultat trouvé montre que l'adsorption des ions se réalise avec la formation d'une seule couche à une seule énergie avec l'inexistante d'interaction entre les molécules adsorbées.

### III.3.2.3 Effet de la température :

Des températures de 293 à 328 K sont appliquées sur l'extraction du mélange [Ni(II)-Cu(II)]. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.32.

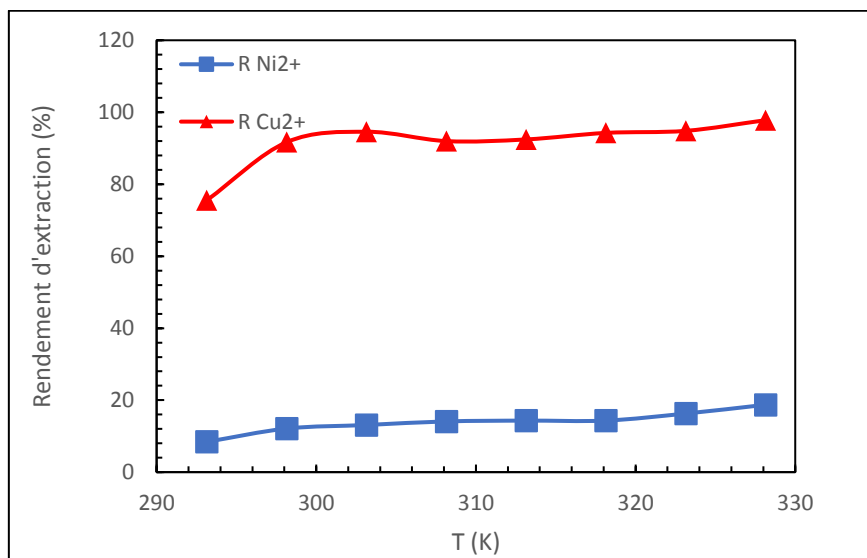


Figure III.32 : Evolution du rendement d'extraction de Ni(II) et Cu(II) par la résine AmberliteXAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction de la température

$V_{mélange} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{résine} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  $[KSCN] = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i = 5,32$

Cette figure montre que l'augmentation de la température fait augmenter légèrement le rendement d'extraction Ni(II) où il est passé de 8,43 à 18,72 %, également l'augmentation de la température d'extraction de Cu(II) par cette résine imprégnée a un effet positif sur le rendement d'extraction dont il est passé de 75,55 à 97,79 %.

Aussi on remarque qu'à ces conditions opératoires le Cu(II) a un rendement plus supérieur que le Ni(II), donc cette séparation deviendrait une séparation sélective pour le Cu(II).

Pour la détermination des paramètres thermodynamiques la relation III.21 est utilisée.

Le tracement de  $\ln K_d$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  nous a permis de déterminer  $\Delta H$  et  $\Delta S$  dont  $-\frac{\Delta H}{R}$  est la pente,  $\frac{\Delta S}{R}$  est l'ordonnée à l'origine.

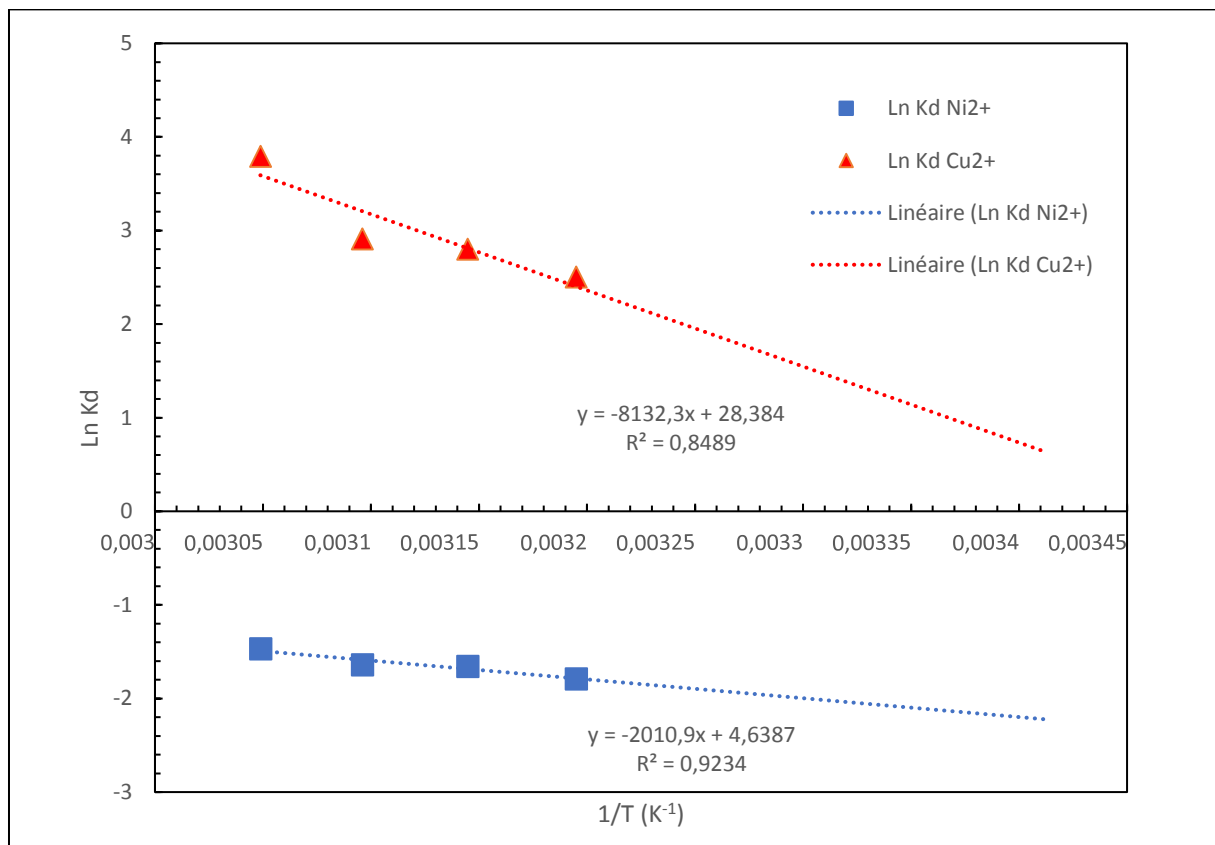


Figure III.33 Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,  
 $[\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,32$

Tableau III.13/ Les paramètres thermodynamiques

	R <sup>2</sup>	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta G$ (KJ/mol)			
				313	318	323	328
Température		-	-	313	318	323	328
Nickel(II)	0,9234	-16,71	38,56	-28,78	-28,98	-29,17	-29,36
Cuivre(II)	0,8489	-67,61	235,98	-141,47	-142,65	-143,83	-145,01

De tableau III.13 :

- $\Delta H < 0$  pour les deux métaux : processus exothermique.
- $\Delta S > 0$  pour les deux métaux : augmentation de désordre moléculaire.
- $\Delta G < 0$  pour les deux métaux : processus spontané.

### III.3.2.4 Effet de la force ionique :

L'étude de cet effet est réalisée en gardant les mêmes conditions opératoires mais avec l'ajout de différents sels (NaCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) à différentes concentrations (de 0,1 à 2,5 M) dans la phase aqueuse.

*Remarques : des différentes couleurs sont apparus après extraction avec les différents sels :*

*NaCl : une coloration move ;*

*KNO<sub>3</sub> : une coloration Violette ;*

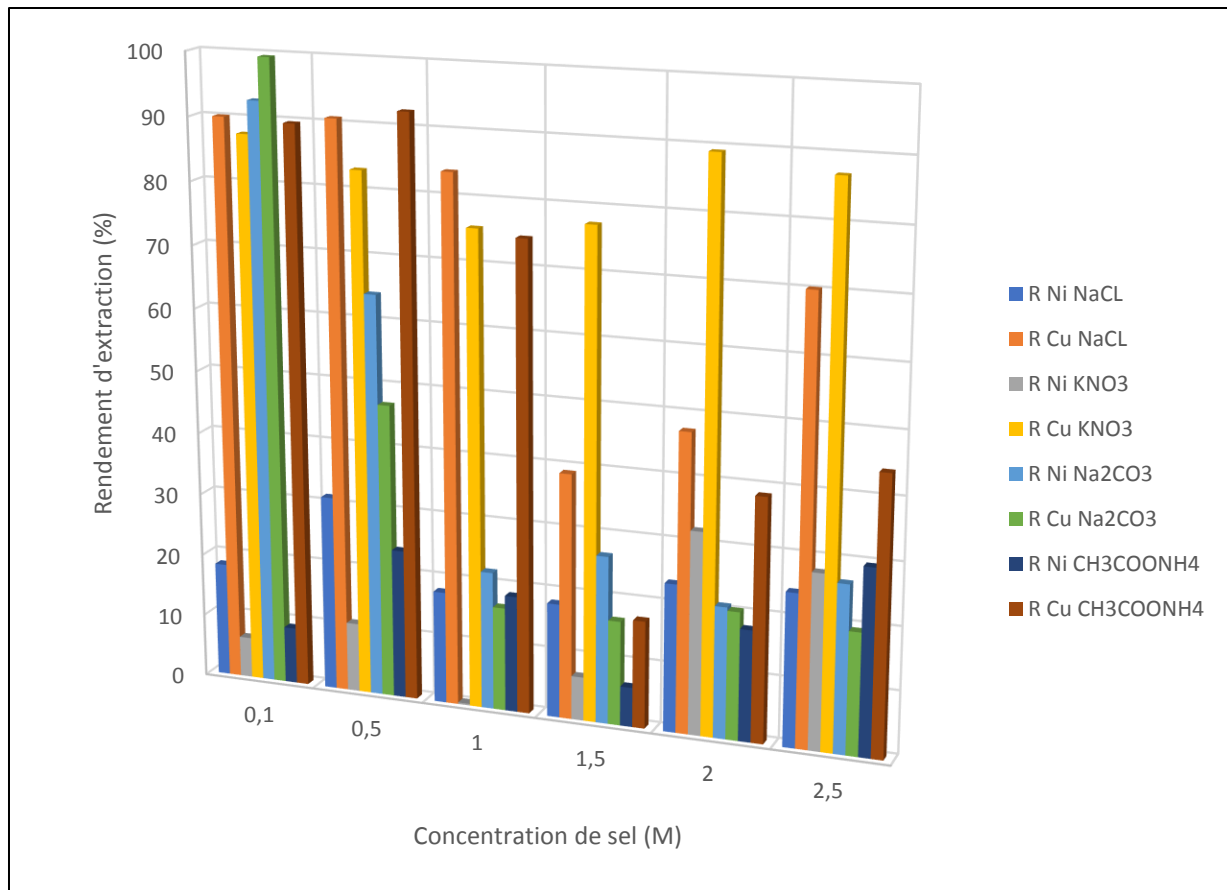
*Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : une coloration rose ;*

*CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> : une coloration violette rougeâtre ;*

*L'intensité des couleurs augmente avec l'augmentation de la concentration de sel.*

Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.34 :





**Figure III.34 : Evolution du rendement d'extraction de Ni(II) et Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction de la force ionique**

$V_{\text{mélange}} = 20 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,4 \text{ g}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $V_{\text{itesse d'agitation}} = 250 \text{ tpm}$ ,

$[\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,32$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les histogrammes obtenus montrent que l'ajout de l'un des quatre sels a un effet négatif ou positif sur le rendement d'extraction tout dépend de la nature et de la concentration utilisée de sel mis en jeu.

#### ❖ Effet de l'ajout de NaCl :

On remarque que le rendement augmente en présence de ce sel mais en faible concentration où le rendement diminue avec l'augmentation de sa concentration, le rendement maximal obtenu pour les deux métaux est à 0,5 M en NaCl dont il est passé de 8,43 à 31,26 % et de 75,55 à 90,80 % pour le Ni(II) et le Cu(II) respectivement (l'ajout de ce sel a un effet positif sur le rendement d'extraction mais à des faibles concentrations).

**❖ Effet de l'ajout de  $\text{KNO}_3$  :**

Le rendement passe de 8,43 à 32,25 % et de 75,55 à 89,28 % pour le Ni(II) et le Cu(II) respectivement (l'ajout de ce sel a un effet positif sur le rendement d'extraction mais à des fortes concentrations).

**❖ Effet de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :**

Le rendement passe de 8,43 à 92,81 % et de 75,55 à 99,50 % pour le Ni(II) et le Cu(II) respectivement à une concentration de 0,1 M en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , donc on a un effet positif sur le rendement d'extraction des métaux à des faibles concentrations (le rendement diminue avec l'augmentation de la concentration).

**❖ Effet de l'ajout de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  :**

Le rendement passe de 8,43 à 29,68 % et de 75,55 à 92,45 % à 2,5 M en  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  respectivement pour le Ni(II) et le Cu(II) (l'ajout de ce sel a un effet positif).

- ❖ La diminution du rendement peut être expliquée<sup>3</sup> par la présence de plusieurs cations venant de sels, ces cations sont faciles à s'adsorber sur la phase solide ce qui rend le rapprochement de Ni(II) et de Cu(II) difficile par la répulsion électrostatique.
- ❖ Le bon rendement d'extraction est obtenu avec 0,1 M en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , cela peut être expliqué par l'affinité de cations et anions de milieu aqueux entre eux ce qui rend le transport de Ni(II) et Cu(II) facile.

### III.4. Etude de l'extraction liquide-liquide du mélange [Ni(II) - Cu(II)] par l'Aliquat 336 :

#### III.4.1. Etude cinétique de l'extraction du mélange Ni(II)-Cu (II) :

##### III.4.1.1. Introduction :

Une étude cinétique est nécessaire avant de commencer chaque extraction, dont on a étudié la cinétique sans et avec l'ajout de KSCN, les résultats trouvés pour la cinétique sans l'ajout de KSCN n'été pas assez bons dont les rendements maximaux obtenus étaient 16,39 et 17,44 % pour le Ni(II) et le Cu(II) respectivement à 1 min. Pour cela, l'ajout de KSCN était nécessaire pour l'augmentation de rendement.

##### III.4.1.2. Temps d'équilibre :

Les concentrations initiales des différents mélanges de Ni(II) et de Cu(II) sont prises égale à 100 ppm, 5 mL de mélange est mis en contact avec 5 mL de la phase organique contenant l'Aliquat 336. Le temps d'agitation était varié de 1 à 180 min et à une vitesse d'agitation égale à 250 tpm. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.35.

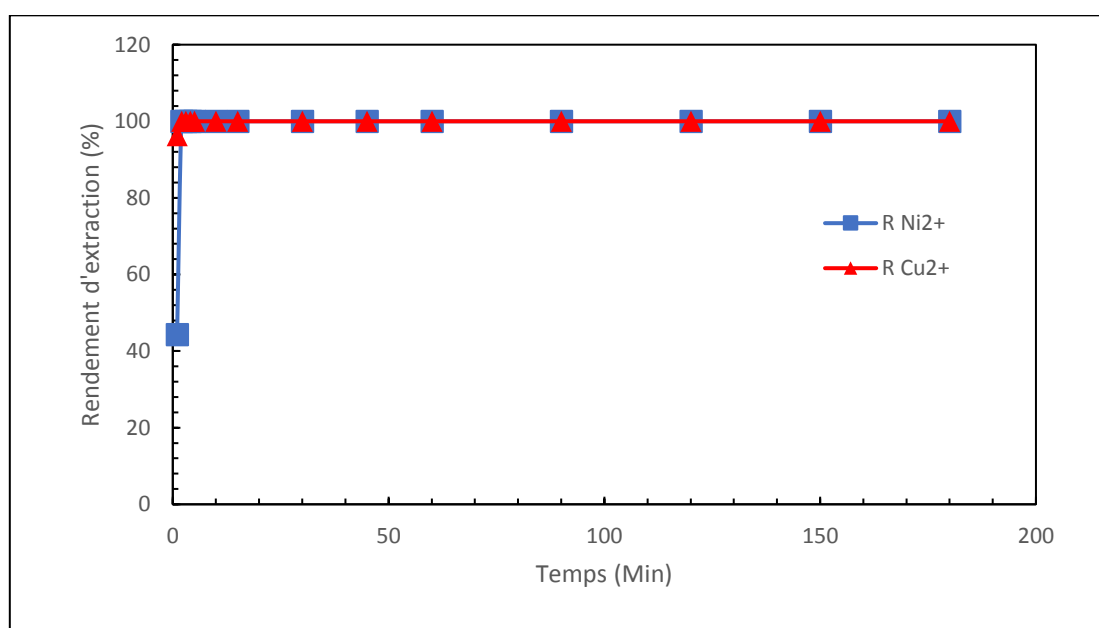


Figure III.35 Cinétique d'extraction liquide-liquide du mélange [Ni (II)-Cu (II)] par l'Aliquat 336 en fonction du temps

$$V_{aq}=V_{org}= 5 \text{ mL}, [Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}, \text{ Vitesse d'agitation}=250 \text{ tpm},$$

$$[\text{Aliquat 336}] = [\text{KSCN}]=0,1 \text{ M}, \text{ pH}_i= 5,32, T=T_{\text{ambiante}}$$

Les résultats trouvés montrent que l'extraction donne des rendements maximaux de 44,32 et 96,20 % pour le Ni(II) et le Cu(II) respectivement après 1 minute d'agitation.

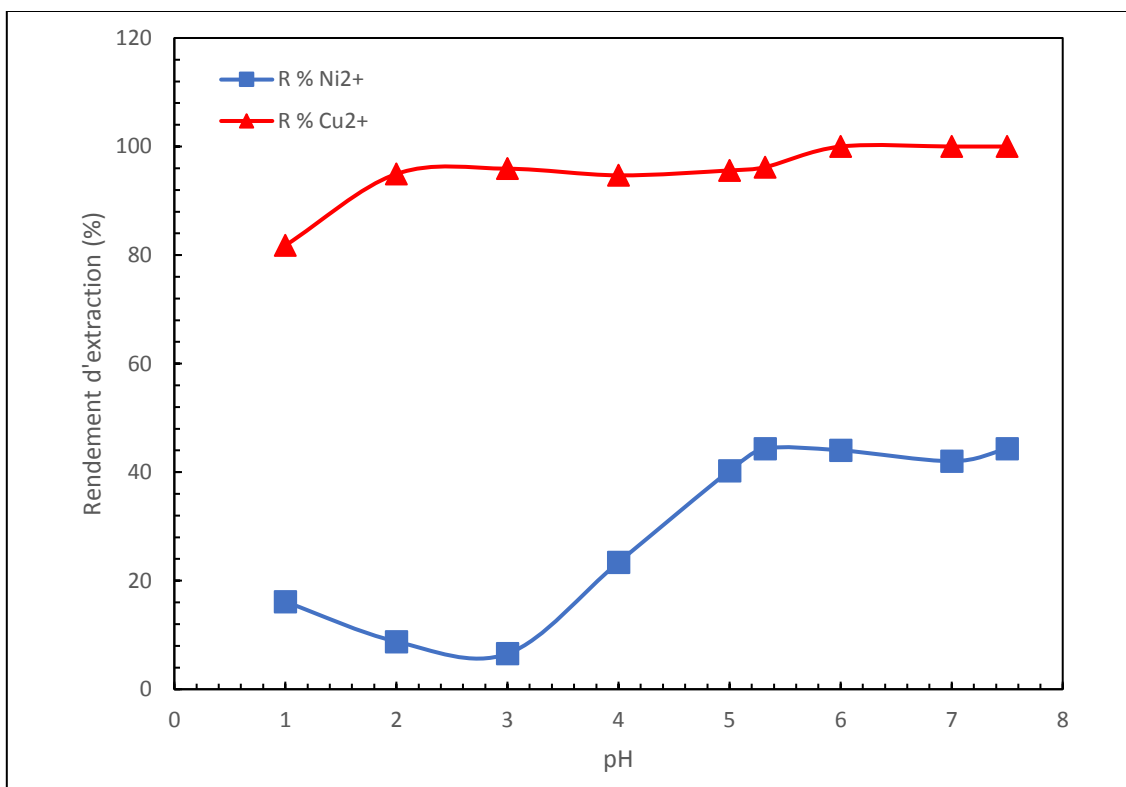
On remarque qu'après 1 min on a une extraction totale de 100 % (la phase aqueuse est pauvre de Ni(II) et de Cu(II)) pour les deux métaux, tous les points sont identiques. Le temps d'équilibre est pris égal à 1 min pour pouvoir étudier les différents effets sur le rendement d'extraction.

### III.4.2. Etude paramétrique de l'extraction du mélange Ni(II)-Cu(II) :

#### III.4.2.1. Effet du pH :

L'étude d'effet du pH initiale sur l'extraction de Ni(II) et de Cu(II) par l'Aliquat 336, est réalisée par la variation de pH de 0,96 à 7,47.

Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.36.



**Figure III.36 : Evolution de rendement d'extraction de Ni(II) et de Cu(II) par l'Aliquat 336 en fonction du pH**

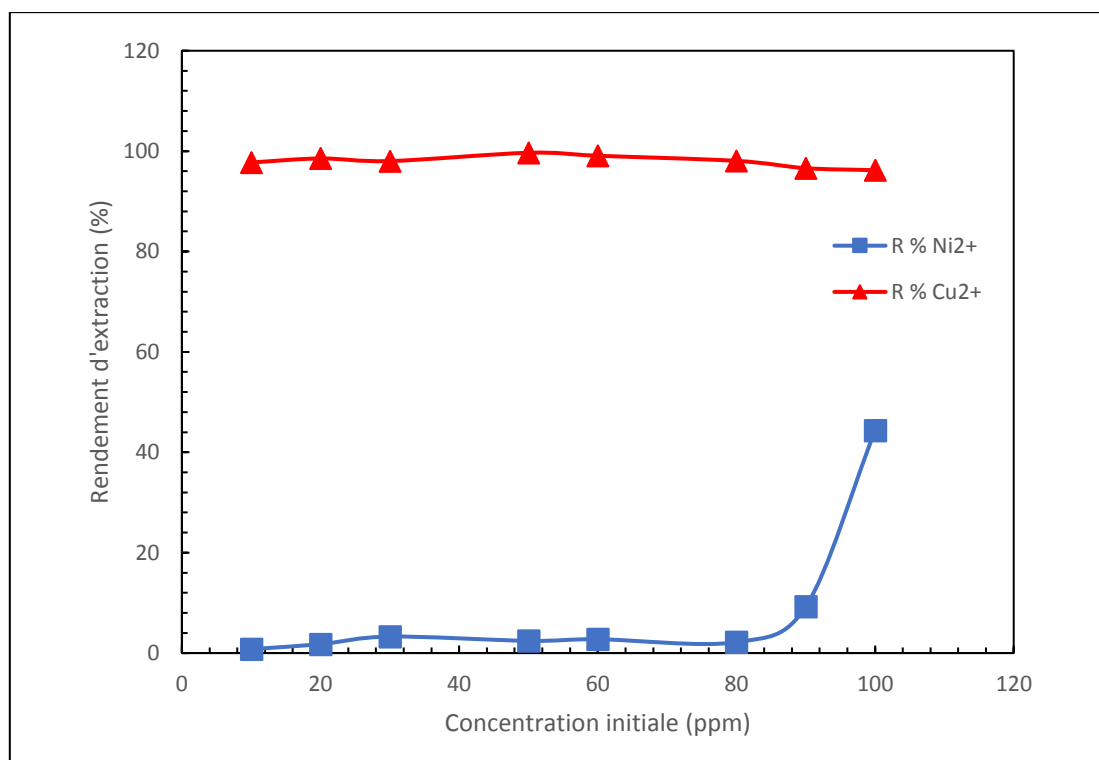
$V_{aq}=V_{org}= 5 \text{ ml}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation=250 tpm,

$[Aliquat 336] = [KSCN]=0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i= 5,32$ ,  $T=T_{ambiante}$

La figure III.36 montre que plus le milieu est acide, plus le rendement diminue puisqu'on a un échange cationique, le rendement atteint son maximum à partir de pH égal à 6 (reste presque stable pour le Ni(II) ) dont sa valeur atteint 44,32 et 100 % respectivement pour le Ni(II) et le Cu(II).

### III.4.2.2. Effet de la concentration initiale du mélange [Ni(II)-Cu(II)] :

On a fait varier la concentration initiale du mélange [Ni(II)-Cu(II)] de 10 à 100 ppm, en gardant la concentration d'extractant (Aliquat 336 à 0,1 M) avec l'ajout de 0,0485 g de KSCN (0,1 M) à chaque manipulation. L'ensemble des mélanges liquides est mis sous une agitation mécanique à 250 tpm, à température ambiante et pendant 1 min. La séparation est effectuée par une simple décantation. Les résultats trouvés sont illustrés dans la « *figure III.37* ».



**Figure III.37 : Effet de la variation de concentration de Ni(II) et de Cu(II) sur le rendement d'extraction par l'Aliquat 336**

$V_{aq}=V_{org}= 5 \text{ ml}$ , Vitesse d'agitation=250 tpm,

$[\text{Aliquat 336}] = [\text{KSCN}]=0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i= 5,32$ ,  $T=T_{\text{ambiante}}$

De la figure III.37 on constate que la variation de la concentration est défavorisée pour l'extraction de Ni(II) dont son rendement est diminué par la diminution de la concentration, par contre pour le Cu(II) le rendement a augmenté un peu pour atteindre son maximum dont il a passé de 96,20 à 99,67 % à 50 ppm.

On constate que le Cu(II) est mieux séparé que le Ni(II) puisqu'on a obtenu un rendement autour de 100 % pour le Cu(II) par contre pour le Ni(II) le rendement est presque nul, donc on constate que cette séparation est sélective pour le Cu(II).

Pour pouvoir déterminer l'équation à l'équilibre, on trace la courbe qui donne la variation du  $\ln D$  en fonction du  $\ln C_{aq}$  à l'équilibre. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures suivantes :

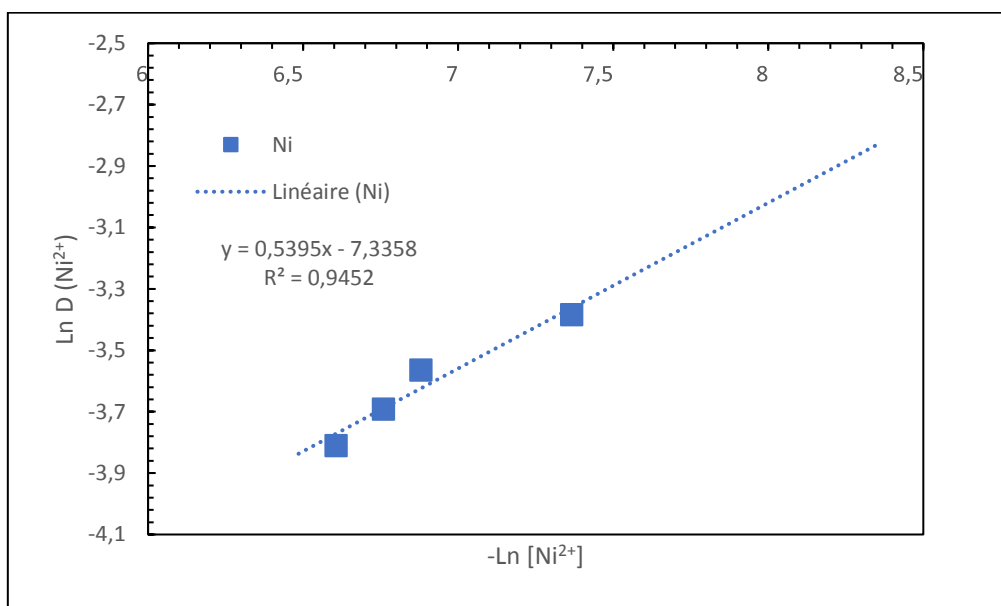


Figure III.38 Evolution de  $\ln D$  en fonction de  $-\ln[M]_{aq,eq}$  pour le Ni(II)

$V_{aq}=V_{org}= 5 \text{ ml}$ , Vitesse d'agitation=250 tpm,

$[Aliquat 336] = [KSCN]=0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i= 5,32$ ,  $T=T_{ambiante}$

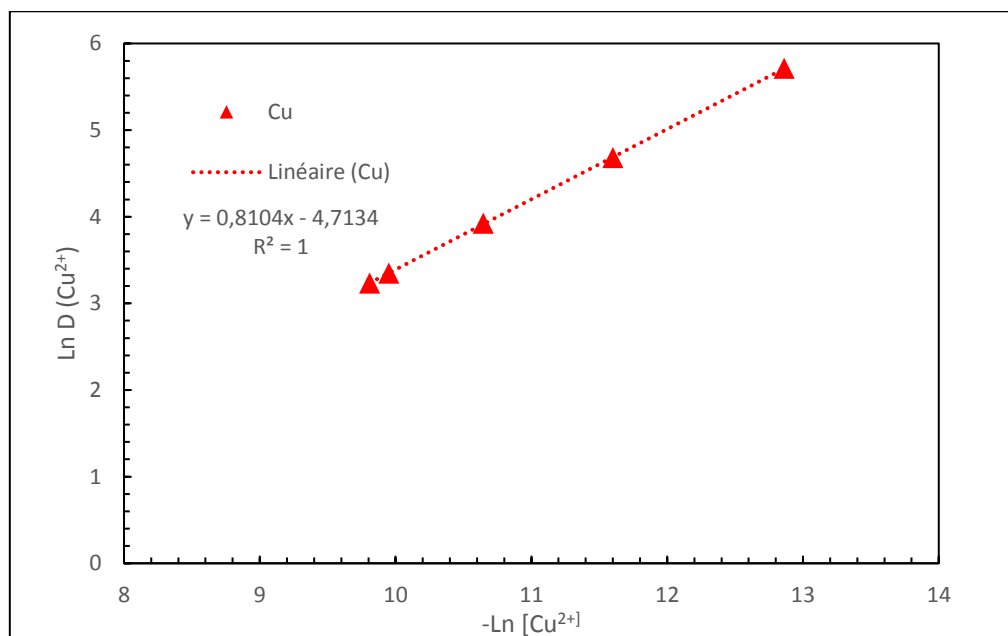


Figure III.39 Evolution de  $\ln D$  en fonction de  $-\ln[M]_{aq,eq}$  pour le Cu(II)

$V_{aq}=V_{org}= 5 \text{ ml}$ , Vitesse d'agitation=250 tpm,

$[Aliquat 336] = [KSCN]=0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i= 5,32$ ,  $T=T_{ambiante}$

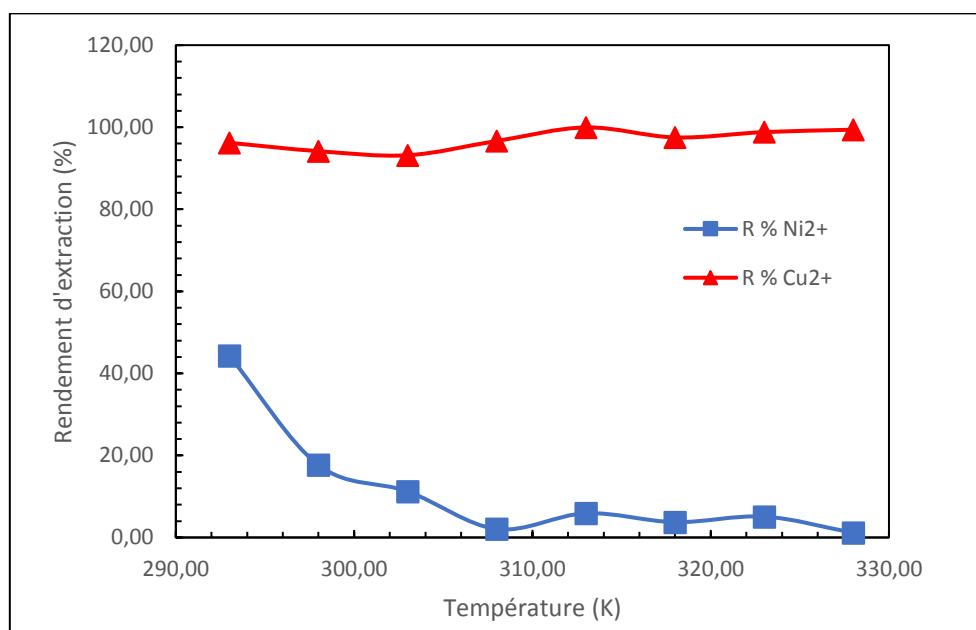
Les droites de cette figure ont comme équations :

Métal	Domaine de concentration	Equation	R <sup>2</sup>
Ni <sup>2+</sup>	30-80 ppm	$\ln D = 0,5395 \ln[\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} - 7,3358$	1
Cu <sup>2+</sup>	50-100 ppm	$\ln D = 0,8104 \ln[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} - 4,7134$	0,9452

D'après les valeurs de la pente qui égale à  $0,5395 \approx 0,5$  et à  $0,8104 \approx 1$ . On peut conclure que le Ni(II) et le Cu(II) participent dans l'équilibre avec des stœchiométries égales à 0,5 et 1 pour le Ni (II) et le Cu (II) respectivement.

### III.4.2.3. Effet de la température :

L'étude de cet effet est effectuée en variant la température de milieu de 293 à 328 K sur l'extraction du mélange [Ni(II)-Cu(II)] en gardant la concentration d'extractant (Aliquat 336 à 0,1 M) avec l'ajout de 0,0485 g de KSCN (0,1 M) à chaque manipulation. Les résultats trouvés sont présentés dans la figure III.40.



**Figure III.40 Evolution du rendement d'extraction par l'Aliquat 336 en fonction de la température**

$V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 5 \text{ ml}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation = 250 tpm,

$[\text{Aliquat 336}] = [\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,32$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

La figure III.40 montre que l'application d'une température élevée sur l'extraction de Ni(II) est déconseillée dont il est passé de 44,32 à 0,67 % à 298 K, outre pour le Cu(II) l'augmentation de la température augmente le rendement d'extraction dont il est passé de 96,20 à 99,94 % à 313 K.

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés par l'application de la relation III.21 en traçant  $\ln D$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , où  $-\frac{\Delta H}{R}$  et  $\frac{\Delta S}{R}$  sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

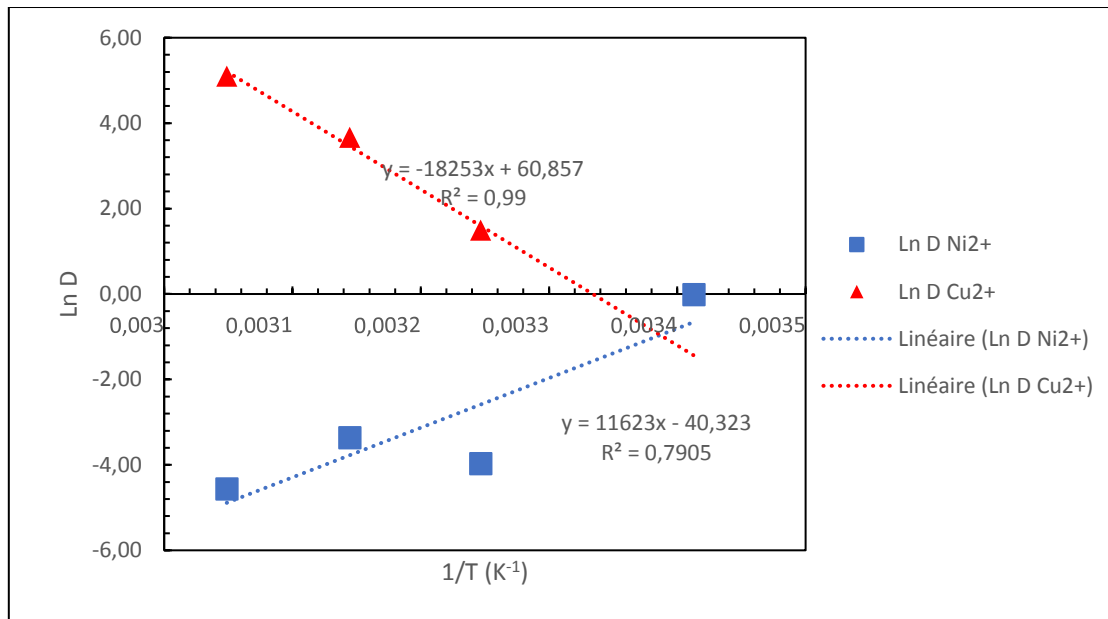


Figure III.41 : Evolution de  $\ln D$  en fonction de  $1/T$

$V_{aq}=V_{org}= 5 \text{ ml}$ ,  $[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation=250 tpm,  
 $[Aliquat 336] = [KSCN]=0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i= 5,32$ ,  $T=T_{ambiante}$

Tableau III.14 : Les paramètres thermodynamiques

	$R^2$	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta G$ (KJ/mol)			
				293	308	318	328
Température		-	-	293	308	318	328
Nickel(II)	0,7905	-96,63	-335,25	1,59	6,62	9,97	13,33
Cuivre(II)	0,9900	151,755	505,96	-	-4,08	-9,14	-14,19

Du tableau III.14 :

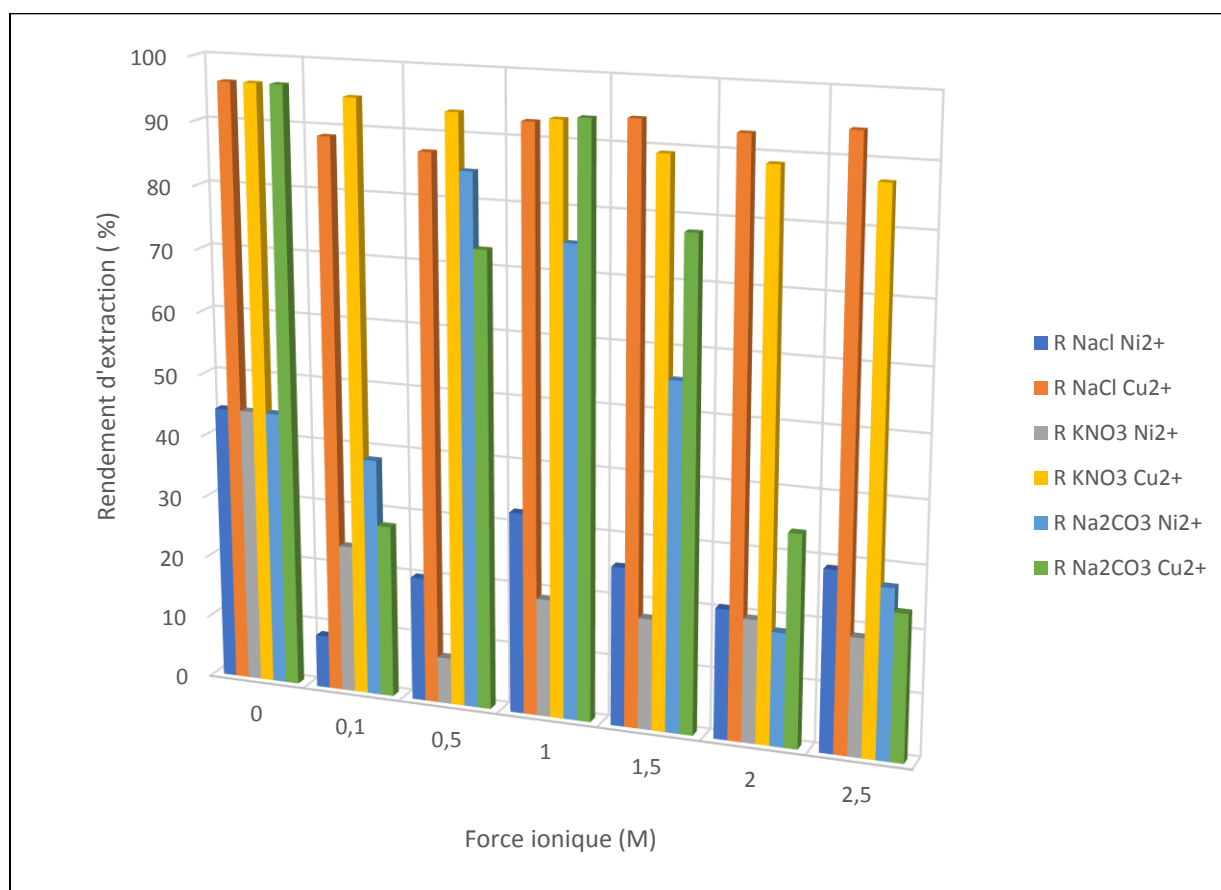
- $\Delta H < 0$  pour le Nickel : processus exothermique.
- $\Delta H > 0$  pour le Cuivre : processus endothermique.
- $\Delta S < 0$  pour le Nickel : diminution de désordre moléculaire.
- $\Delta S > 0$  pour le Cuivre : augmentation de désordre moléculaire.
- $\Delta G > 0$  pour le Nickel : processus non spontané.
- $\Delta G < 0$  pour le Cuivre : processus spontané.



### III.4.2.4. Effet de la force ionique :

L'étude de cet effet est réalisée en gardant les mêmes conditions opératoires et en ajoutant les différents sels ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) à différentes concentrations allant de 0,1 à 2,5 M dans la phase aqueuse.

Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure III.42



**Figure III.42** Evolution du rendement en fonction de la force ionique pour Ni(II) et Cu(II)

$V_{aq}=V_{org}= 5 \text{ ml}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ , Vitesse d'agitation=250tpm,

$[\text{Aliquat 336}] = [\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,32$ ,  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les histogrammes obtenus montrent que l'ajout de l'un des trois sels a un effet négatif ou positif sur le rendement d'extraction tout dépend de la nature et de la concentration utilisée de sel mis en jeu.

#### ❖ Effet de l'ajout de NaCl :

On remarque que l'ajout de ce sel fait diminuer le rendement d'extraction, le rendement diminue avec l'augmentation de la concentration de sel dont il est passé de 44,32 à 8,52 % et de 96,20 à 87,30 % pour le Ni(II) et le Cu(II) respectivement.

#### ❖ Effet de l'ajout de $\text{KNO}_3$ :

Le rendement passe 44,32 à 7,44 % et de 96,20 à 87,07 % pour le Ni(II) et le Cu(II) respectivement, le rendement a diminué avec l'augmentation de la concentration de ce sel.

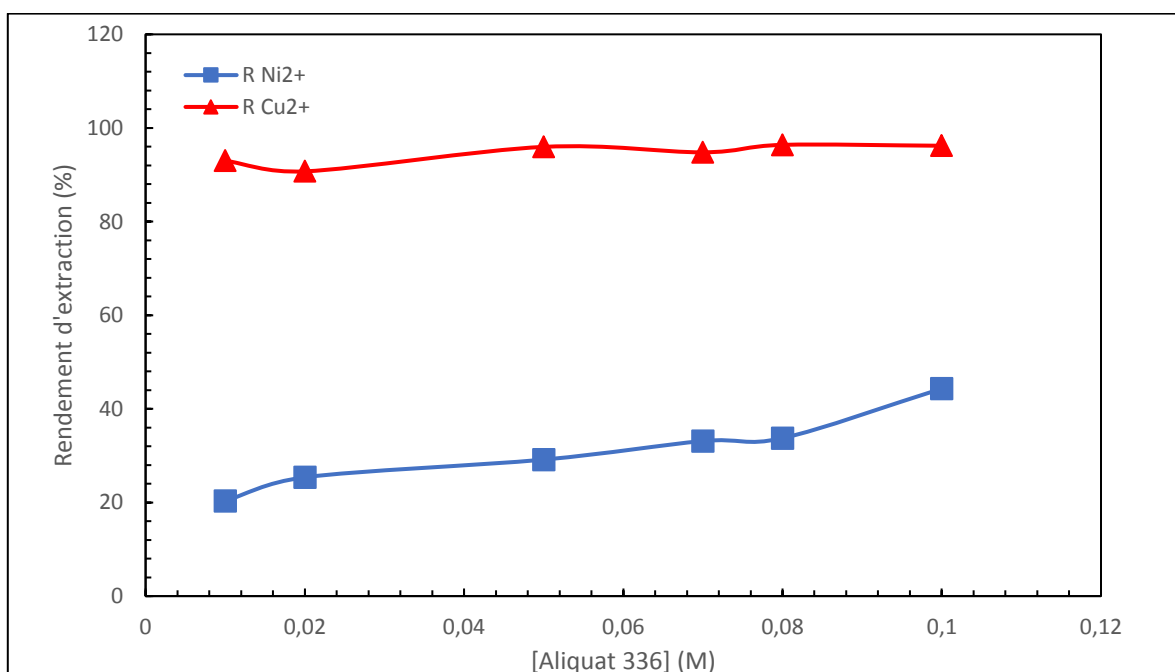
#### ❖ Effet de l'ajout de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

La présence de ce sel à un effet négatif sur l'extraction de Cu(II) dont il est passé de 96,20 à 23,41%, par contre pour le Ni(II), ce sel fait augmenter le rendement d'extraction avant la diminution dont il est passé de 44,32 à 84,78 % à 0,5 M en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### III.4.2.5. Effet de la concentration d'Aliquat 336 :

L'étude de cet effet est effectuée en variant la concentration de l'Aliquat 336 allant de 0,01 à 0,08 M et en gardant la concentration de KSCN 0,1 M.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.43



**Figure III.43 : Evolution du rendement en fonction de la concentration d'Aliquat 336**

$V_{aq}=V_{org}= 5 \text{ mL}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $Vitesse \text{ d'agitation}=250 \text{ tpm}$ ,

$[\text{KSCN}]=0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}_i= 5,32$ ,  $T=T_{\text{ambiante}}$

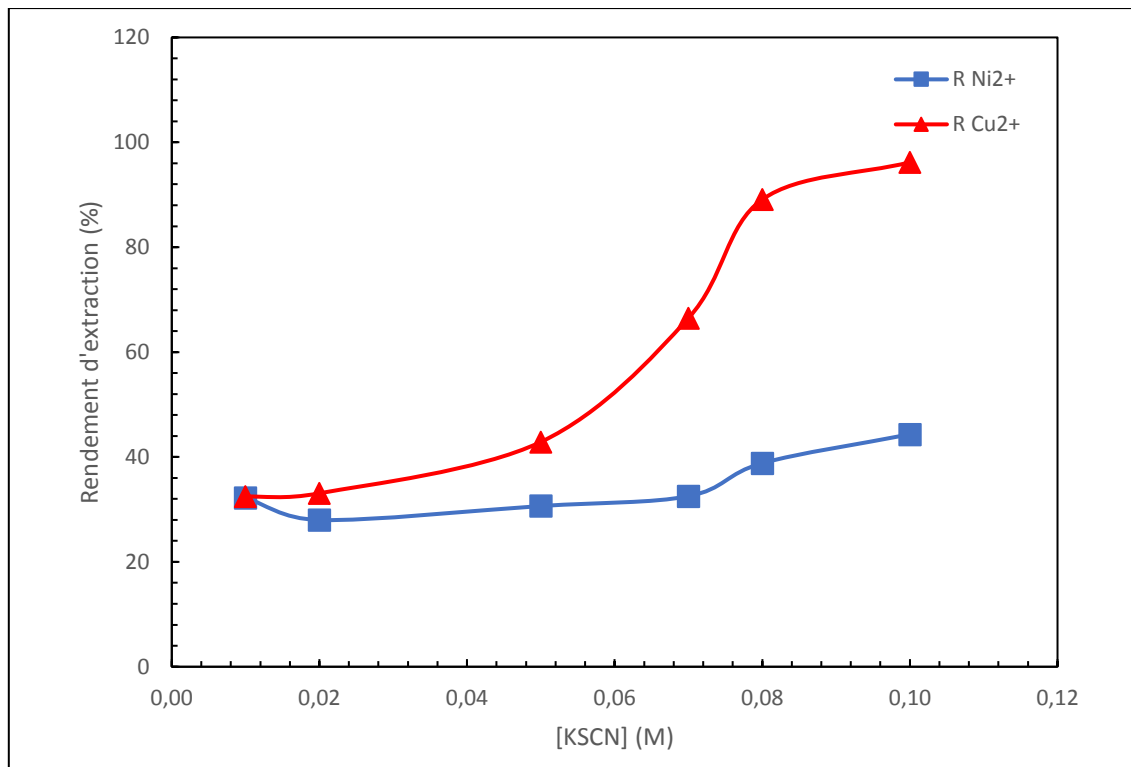
De la figure III.43, on constate que la variation de la concentration d'Aliquat 336 fait diminuer le rendement d'extraction de Ni(II) dont il est passé de 44,32 à 20,34 % à 0,01 M en Aliquat 336. On ce qui concerne le Cu(II), la variation de la concentration d'Aliquat 336 fait diminuer le rendement d'extraction aussi mais légèrement.

Le faible rendement obtenu de Ni(II) indique que l'extraction est favorisée pour le Cu(II) où on a obtenu un rendement supérieur.

### III.4.2.6. Effet de la concentration de KSCN :

On a étudié cet effet dont variant la concentration de KSCN allant de 0,01 à 0,08 M et en gardant la concentration de d'Aliquat 336 0,1 M.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.44



**Figure III.44 : Evolution du rendement en fonction de la concentration de KSCN**

$V_{aq}=V_{org}= 5 \text{ mL}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ,  $Vitesse \ d'agitation=250 \text{ tpm}$ ,

$[\text{Aliquat 336}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $pH_i= 5,32$ ,  $T=T_{ambiante}$

La figure III.44 montre parfaitement l'importance de l'ajout de KSCN dont on constate que la variation de sa concentration influe sur le rendement d'extraction de métaux dont il augmente avec l'augmentation de la concentration de KSCN, où de 0,01 à 0,1 M passe de 32,21 à 44,32 % et de 32,44 à 96,20 % pour le Ni(II) et le Cu(II) respectivement.

On remarque que l'extraction est sélective pour le Cu(II) dont il est mieux séparé que le Ni(II).

**CONCLUSION**

**GÉNÉRALE**

Les études dans ce travail des extractions liquide-solide et liquide-liquide par la résine Amberlite XAD-1180 avec et sans imprégnation et par l'Aliquat 336 donnent les conclusions suivantes :

❖ L'étude d'effet du temps d'agitation sur l'extraction de Ni(II) et de Cu(II) montre que la cinétique d'extraction par la résine sans imprégnation est de 2 heures, outre que pour la résine avec imprégnation est égal à 1,5 heures, par contre l'extraction liquide-liquide par l'Aliquat 336 est la plus rapide, son temps d'équilibre est égal à 1 minute.

$$T_{\text{agitation (résine)}} > T_{\text{agitation (résine imprégnée)}} > T_{\text{agitation (Aliquat 336)}}$$

❖ On constate que les données expérimentales suivent les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre respectivement pour la résine sans et avec imprégnation.

❖ L'étude de la diffusion des ions Ni(II) et de Cu(II) montre que pour l'extraction avec résine sans imprégnation, le Ni(II) est contrôlé par une diffusion à travers le film et que la réaction chimique de Cu(II) constitue le facteur limitant. Outre pour la résine imprégnée, on constate que la vitesse est contrôlée par diffusion par réaction chimique pour le Ni(II) et le Cu(II).

❖ Un milieu acide ou basique défavorise l'extraction pour les deux métaux en utilisant la résine sans ou avec imprégnation. Les valeurs optimales de pH sont dans l'intervalle, aussi pour l'extraction liquide-liquide de Ni(II), par contre un milieu basique est favorisé pour l'extraction liquide-liquide de Cu(II).

❖ La variation de la concentration initiale du mélange joue un rôle important, dont sa diminution favorise l'extraction par la résine et son augmentation est favorisée pour l'extraction par résine imprégnée, en revanche pour l'ELL, le meilleur rendement est obtenu à 50 ppm pour le cuivre (II) contrairement au nickel (II) dont le rendement diminue de 44,32 à 0,79 %.

❖ L'augmentation de la température d'extraction dans le domaine K fait diminuer les rendements d'extraction par la résine sans ou avec imprégnation pour les deux métaux, et en extraction liquide-liquide pour le Ni(II), contrairement au Cu(II) d'où l'augmentation de la température fait augmenter le rendement d'extraction. Durant ce processus pour les différentes extractions on a eu un  $\Delta H < 0$  qui signifie que les réactions étaient exothermiques sauf pour l'ELL de Cu(II) il est positif (endothermique). La valeur négative de  $\Delta S$  pour l'extraction

liquide-liquide de Ni(II) indique la stabilité du complexe formé (diminution de désordre), par contre pour l'extraction avec résine imprégnée et l'ELL de Cu(II) sa valeur positive indique l'instabilité du complexe formé (augmentation de désordre), la spontanéité du processus est obtenue pour l'extraction avec résine imprégnée et l'ELL de Cu(II) ( $\Delta G < 0$ ), par contre le processus est non spontané dans les autres cas.

- ❖ L'adsorption des métaux est décrite pour l'isotherme de Langmuir (formation d'une monocouche).
- ❖ L'ajout des sels : NaCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> à différentes concentrations influe sur l'extraction, dont des meilleurs rendements d'extraction de Ni(II) et de Cu(II) sont obtenus en présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 0,1 M.
- ❖ L'étude de l'effet de la concentration d'Aliquat 336 sur le rendement d'extraction indique que la valeur 0,1 M est nécessaire pour avoir un rendement meilleur.
- ❖ On ce qui concerne l'effet de KSCN sur le rendement d'extraction, sa concentration de 0,1 M est préférable pour avoir un bon résultat.
- ❖ Dans tout ce qui précède, on remarque toujours une séparation élevée pour le Cu(II) que pour le Ni(II), donc on peut conclure que les paramètres étudiés dans ce travail sont conseillers pour avoir une bonne extraction de Cu(II).

**RÉFÉRENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] O. ABDERRAHIM, Thèse de doctorat : Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [2] Pierre Emmanuel CHARPENTIER, Laurent RIZET, Métallurgie extractive – Hydrométallurgie, Référence M2235, 10 sept. 2000.
- [3] C. Judson King, Separation Processes, Introduction, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, coll. « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry », 2002.
- [4] K. BENYAHIA, Mémoire du master : Extraction liquide-liquide du cadmium (III) et de l'ion uranyle par l'acide octadécyle Phosphonique, mémoire de master science séparative et environnement, Université de Tlemcen, 2012.
- [5] C. Judson King, Separation Processes, Introduction, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, coll. « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry », 2002.
- [6] M. Cox; 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, 13-15 September 2001, Bucharest – Romania, 2001.
- [7] M. N. Gandhi et S. M. Khopkar; Solvent Extracriion in the Process Industries, Poc. ISEC 93 edited D.H. Logsdail et M. J. Slater, Elsevier Applied Science 3, p. 1671, 8, 1993.
- [8] Scott Coutts Research Scientist Department of Microbiology Monash University.
- [9] I. Belbachir, Mémoire du master : Extraction liquide-solide de Samarium(III) par la résine chelex 100, Université de Tlemcen, 2014.
- [10] K. E. Belbachir, Mémoire du magister : Extraction du Bi(III) et du Cu(II) par la résine XAD-1180 imprégné par le D2EHPA. Optimisation du Procédé, Université de Tlemcen, 2011.
- [11] A. AMARA : Thèse de doctorat chimie analytique et environnement : extractions du Samarium (III), Cadmium (II) et Mercure (II). Aspects cinétiques et thermodynamiques. Optimisation des procédés, Université de Tlemcen, 2015.
- [12] P.M. Boonekamp, C.W.G.M. Lowik, L.J.A. Van der Wee-pals , M.M.L. Van wijkVan Lennep, O.L.M. Bijvoet, The use of bisphosphonates in the treatment of osteoporosis. Journal of Bone and Mineral Research, 2, 29–42, 1987.
- [13] N. FERRAH, Thèse de doctorat : Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Réention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), Université de Tlemcen, 2013.
- [14] H. Hakim, Mémoire du master : Extraction liquide-liquide de Pb(II) et de Cu(II) par amine quaternaire, Université de Tlemcen, 2014.
- [15] G.M. Ritcy, A.W. Ashbrook, Solvent extraction principles and applications to process metallurgy, Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, part-1, 15-20, 1984.



- [16] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel>.
- [17] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>.
- [18] K. OUKEBDANE : Thèse de magister en catalyse et environnement : contribution à l'étude de l'extraction liquide-liquide du cuivre par l'acide dioctyle phosphorique et le mélange « oxyde de trioctyle phosphine et acide laurique », Université de Tlemcen, 2000.
- [19] William F. Smith et Javad Hashemi, Foundations of materials science and engineering, Boston Mass, McGraw-Hill, p 908, 2004.
- [20] Scott Coutts Research Scientist Department of Microbiology Monash University.
- [21] Litaïem, Yousra; Dhahbi, Mahmoud. "Physicochemical Properties of an Hydrophobic Ionic Liquid (Aliquat 336) in a Polar Protic Solvent (Formamide) at Different Temperatures". Journal of Dispersion Science and Technology. 36 (5): 641, 2015.
- [22] C. M. Starks. "Phase-transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts". J. Amer. Chem. 93: 195, 1971.
- [23] S. M. Reed; J. E. Hutchison. "An Environmentally Benign Synthesis of Adipic Acid". J. Chem. Educ. 77 (12): 1627–8, 2000.
- [24] Jakubec, Pavol; Hawkins, Alison; Felzmann, Wolfgang; Dixon, Darren J. "Total Synthesis of Manzamine A and Related Alkaloids". Journal of the American Chemical Society . 134 (42): 17482–17485, 2012.
- [25] Waterlot Christophe, « Evaluation des effets d'une lampe à cathode creuse pulsée à courant variable sur les interférences spectrales de l'arsenic dans le dosage du cadmium par spectrophotométrie d'absorption atomique », Rev. can. genie civ, 2010 .
- [26] L'vov, B. V., « Fifty years of atomic absorption spectrometry », Journal of Analytical Chemistry, vol. 60, p 382, 2005.
- [27] Um5a\_fsr/Filière SMC/S4/Module 14/E2: Techniques Spectroscopiques/Chapitre I/A. ELHAJJI.

**TABLE**

**DES ILLUSTRATIONS**

## LISTE DES SCHEMAS

<b>Schémas III.1</b>	<i>Étapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide</i>	<b>43</b>
----------------------	---	-----------

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b>	<i>Structure de la sulfonâtes de polystyrène réticulé</i>	<b>19</b>
<b>Figure I.2</b>	<i>Préparation d'un échangeur de cations carboxyliques</i>	<b>19</b>
<b>Figure I.3</b>	<i>Préparation du polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène réticulé</i>	<b>20</b>
<b>Figure I.4</b>	<i>Structure d'Aliquat 336</i>	<b>22</b>
<b>Figure I.5</b>	<i>Les différentes étapes d'une analyse par la SAA</i>	<b>24</b>
<b>Figure III.1</b>	<i>Evolution de l'absorbance des solutions du Nickel en fonction de leurs concentrations initiales</i>	<b>35</b>
<b>Figure III.2</b>	<i>Evolution de l'absorbance des solutions du Cuivre en fonction de leurs concentrations initiales</i>	<b>36</b>
<b>Figure III.3</b>	<i>Cinétique d'extraction du mélange [Ni (II) - Cu (II)] par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction du temps</i>	<b>38</b>
<b>Figure III.4</b>	<i>La courbe de pseudo-premier ordre d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction du temps</i>	<b>40</b>
<b>Figure III.5</b>	<i>La courbe de pseudo-deuxième ordre d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction du temps</i>	<b>42</b>
<b>Figure III.6</b>	<i>Evolution de <math>[-\ln(1-F)]</math> en fonction du temps</i>	<b>44</b>
<b>Figure III.7</b>	<i>Evolution de <math>[-\ln(1-F^2)]</math> en fonction du temps</i>	<b>45</b>
<b>Figure III.8</b>	<i>Evolution de <math>[3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F]</math> en fonction du temps</i>	<b>46</b>
<b>Figure III.9</b>	<i>Evolution de rendement d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction du pH</i>	<b>47</b>
<b>Figure III.10</b>	<i>Prédominance des espèces de Nickel en solution aqueuse en fonction du pH (CHEAQS)</i>	<b>48</b>
<b>Figure III.11</b>	<i>Prédominance des espèces de Cuivre en solution aqueuse en fonction du pH (CHEAQS)</i>	<b>48</b>
<b>Figure III.12</b>	<i>Effet de la variation de concentration de Ni (II) et de Cu (II) sur le rendement d'extraction par la résine Amberlite XAD-1180</i>	<b>50</b>
<b>Figure III.13</b>	<i>Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Ni(II) par la résine Amberlite XAD-1180</i>	<b>51</b>
<b>Figure III.14</b>	<i>Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180</i>	<b>51</b>
<b>Figure III.15</b>	<i>Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Ni(II) par la résine Amberlite XAD-1180</i>	<b>52</b>
<b>Figure III.16</b>	<i>Isotherme de Freundlich pour l'extraction de CU(II) par la résine Amberlite XAD-1180</i>	<b>53</b>
<b>Figure III.17</b>	<i>Evolution du rendement d'extraction de Ni(II) et Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180 en fonction de la température</i>	<b>54</b>
<b>Figure III.18</b>	<i>Evolution de <math>\ln K_d</math> en fonction de <math>1/T</math> pour Ni(II) et Cu(II)</i>	<b>55</b>
<b>Figure III.19</b>	<i>Evolution du rendement en fonction de la force ionique pour Ni(II) et Cu(II)</i>	<b>56</b>
<b>Figure III.20</b>	<i>Cinétique d'extraction du mélange [Ni (II) - Cu (II)] par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction du temps</i>	<b>59</b>

Figure III.21	<i>La courbe de pseudo-premier ordre d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction du temps</i>	60
Figure III.22	<i>La courbe de pseudo-deuxième ordre d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction du temps</i>	61
Figure III.23	<i>Evolution de <math>[-\ln(1-F)]</math> en fonction du temps</i>	62
Figure III.24	<i>Evolution de <math>[-\ln(1-F^2)]</math> en fonction du temps</i>	63
Figure III.25	<i>Evolution de <math>[3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F]</math> en fonction du temps</i>	64
Figure III.26	<i>Evolution de rendement d'extraction de Ni (II) et de Cu (II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction du pH</i>	65
Figure III.27	<i>Effet de la variation de concentration de Ni(II) et de Cu(II) sur le rendement d'extraction par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336</i>	67
Figure III.28	<i>Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Ni(II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336</i>	68
Figure III.29	<i>Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336</i>	68
Figure III.30	<i>Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Ni(II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336</i>	69
Figure III.31	<i>Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336</i>	69
Figure III.32	<i>Evolution du rendement d'extraction de Ni(II) et Cu(II) par la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par l'Aliquat 336 en fonction de la température</i>	70
Figure III.33	<i>Evolution de <math>\ln K_d</math> en fonction de <math>1/T</math></i>	71
Figure III.34	<i>Evolution du rendement en fonction de la force ionique pour Ni(II) et Cu(II)</i>	73
Figure III.35	<i>Cinétique d'extraction liquide-liquide du mélange [Ni (II)-Cu (II)] par l'Aliquat 336 en fonction du temps</i>	75
Figure III.36	<i>Evolution de rendement d'extraction de Ni(II) et de Cu(II) par l'Aliquat 336 en fonction du pH</i>	76
Figure III.37	<i>Effet de la variation de concentration de Ni(II) et de Cu(II) sur le rendement d'extraction par l'Aliquat 336</i>	77
Figure III.38	<i>Evolution de <math>\ln D</math> en fonction de <math>-\ln[M]_{aq,eq}</math> pour le Ni(II)</i>	78
Figure III.39	<i>Evolution de <math>\ln D</math> en fonction de <math>-\ln[M]_{aq,eq}</math> pour le Cu(II)</i>	78
Figure III.40	<i>Evolution du rendement d'extraction par l'Aliquat 336 en fonction de la température</i>	79
Figure III.41	<i>Evolution de <math>\ln D</math> en fonction de <math>1/T</math></i>	80
Figure III.42	<i>Evolution du rendement en fonction de la force ionique pour Ni(II) et Cu(II)</i>	81
Figure III.43	<i>Evolution du rendement en fonction de la concentration d'Aliquat 336</i>	82
Figure III.44	<i>Evolution du rendement en fonction de la concentration de KSCN</i>	83

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	<i>Propriétés physiques de la résine Amberlite XAD-1180.</i>	21
Tableau II.1	<i>Réactifs utilisés</i>	27
Tableau III.1	<i>Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption des cations métallique Ni (II) et Cu (II)</i>	38
Tableau III.2	<i>Principales équations de modèles cinétiques</i>	39
Tableau III.3	<i>Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo premier-ordre</i>	41
Tableau III.4	<i>Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo deuxième-ordre</i>	42
Tableau III.5	<i>Paramètres cinétiques de la diffusion de Ni(II) et de Cu(II) par la résine Amberlite XAD -1180</i>	46
Tableau III.6	<i>Paramètres des isothermes étudiées pour le Nickel(II) et le Cuivre(II)</i>	53
Tableau III.7	<i>Les paramètres thermodynamiques</i>	55
Tableau III.8	<i>Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption des cations métallique Ni (II) et Cu (II)</i>	58
Tableau III.9	<i>Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo premier-ordre</i>	60
Tableau III.10	<i>Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo seconde-ordre</i>	61
Tableau III.11	<i>Paramètres cinétiques de la diffusion des Ni(II) et Cu(II) par la résine Amberlite XAD -1180 imprégnée par l'Aliquat 336</i>	64
Tableau III.12	<i>Paramètres des isothermes étudiées pour le Nickel(II) et le Cuivre(II)</i>	70
Tableau III.13	<i>Les paramètres thermodynamiques</i>	72
Tableau III.14	<i>Les paramètres thermodynamiques</i>	80

## Résumé

Des extractions du mélange de Ni (II) et Cu (II) ont été étudiées par ELS par la résine Amberlite XAD-1180 sans et avec imprégnation par l'Aliquat 336 et ELL par Aliquat 336, qui ont un temps d'équilibre de 2h, 1,5 h et 1 min respectivement. La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de Ni (II) et de Cu (II).

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre sont plus adaptés au procédé de sorption respectivement pour les ELS sans et avec imprégnation, l'adsorption des métaux étant décrite pour l'isotherme de Langmuir. Les effets du pH, des concentrations, de la température, de la force ionique, de la concentration d'Aliquat 336 et du KSCN ont été examinés. Les extractions sont sélectives pour le Cu (II).

## Abstract

Extractions of the mixture of Ni (II) and Cu (II) were studied by ELS by Amberlite XAD-1180 resin without and impregnated with Aliquat 336 and ELL by Aliquat 336, which have an equilibrium time of 2 h, 1.5h and 1 min respectively. The sorption capacity increases with the increase of the initial concentration of Ni (II) and Cu (II).

Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models are more suitable for the sorption process for non-impregnated and impregnated ELS respectively, with the adsorption of metals being described for the Langmuir isotherm. The effects of pH, concentrations, temperature, ionic strength, concentration of Aliquat 336 and KSCN were examined. It is found that these extractions are selective for Cu (II).

## ملخص

تمت دراسة خليط النيكل (II) و النحاس (II) بواسطة عملية الاستخراج سائل-صلب بواسطة المركب Amberlite XAD-1180 مع وبدون تشريب بواسطة Aliquat 336 و بواسطة عملية الاستخراج سائل-سائل بواسطة Aliquat 336 و الذي له زمن توازن قدره ساعتان, ساعة و نصف و دقيقة واحدة على التوالي. تزداد قدرة الامتصاص مع زيادة التركيز الأولي للنحاس و النحاس.

النماذج الحركية من الدرجة الأولى ومن الدرجة الثانية أكثر ملائمة لعملية الاستخراج سائل-صلب مع وبدون التشريب. امتصاص المعادن يتم وصفها بواسطة خط Langmuir. تم فحص تأثير الحموضة, التركيزات, درجة الحرارة, تركيز KSCN و Aliquat 336, القوة الأيونية, وجد أن هذا الاستخراج انتقائي للنحاس.