



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification



MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de

**Master**

Option : Sciences séparatives e& environnement

Thème

*Extraction liquide-solide de l'ion  
cadmium(II) par la résine Lewatit TP 214*

Soutenu le:16/06/2014

Présenté par

**Melle: MERABET AICHA**

Devant le jury composé de:

**Président**

**M. DIDI Mohamed Amine**

Professeur à l'Université de Tlemcen

**Examineurs**

**M. BELKHOUCHE Nasr-Eddine**

Maitre de conférences (A) à l'Université de Tlemcen

**M. MAKHOUKHI Benamar**

Maitre de conférences (A) à l'Université de Tlemcen

**M. ABDERRAHIM Omar**

Maitre de Conférences (A) à l'Université de Tlemcen

**Rapporteur**

**M. FERRAH Nacer**

Maitre de Conférences au C. Universitaire de Naama

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification, de l'Université AbouBakr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de Monsieur FERRAH Nacer (Maître de Conférences (B) au centre universitaire de Naama). Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt et l'encouragement qu'il m'a manifesté envers mon travail et pour ses précieux conseils.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur le Professeur DIDI Mohamed Amine, Directeur du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification pour avoir accepté de présider le jury de mon travail.*

*J'adresse aussi toute ma gratitude à M. ABDERRAHIM Omar, M. BELKHOUCHE Nasr-Eddine et M. MAKHOUKHI Benamar (maîtres de conférences à l'université de Tlemcen) qui ont accepté de juger ce travail en tant que examinateurs.*

*Je tiens aussi à exprimer mes profonds remerciements à mes enseignants de l'université Abou Bakr BELKAID.*

*Enfin, je remercie toute les membres du laboratoire spécialement Melle Benouda wafaa et Melle Benaisa Asma pour leur aides précieux.*

*Merabet Aicha*

## *Dédicace*

*À l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce  
modeste travail que je dédie :*

*Aux êtres les plus chers à mon cœur, ma mère Fatna et mon père*

*Merabet Bagdadi qui ont toujours veillé sur moi, et m'ont*

*Toujours soutenu que dieu les protège*

*À mes sœurs: Hafida, Fatima et Khadidja .*

*À mon frère : Mohamed et Abdalkadar*

*À tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de "master"*

## Sommaire

I. Introduction générale	1
Chapitre I généralités sur la pollution	
I. Introduction	3
II. Classification des types de pollutions :	3
1- Pollution d'origine urbaine	4
a. Effluents de ruissellement	4
b. Eaux résiduaires d'origine domestique	4
c. Eaux résiduaires résultant d'activités artisanales ou industrielles	4
2- Pollution d'origine industrielle	4
a)- Eaux à caractère minéral dominant	4
b)- Eaux à caractère organique dominant	4
c)- Eaux à caractéristique mixtes	4
3- Pollution d'origine agricole	5
a)- Pollution par les pesticides	5
b)- pollution par les fertilisants	5
Chapitre II. Pollution par les métaux lourds	
I. Introduction	6
II. Définition des métaux lourds	6
III. Origine des métaux lourds	6
VI. L'effet du cadmium sur l'environnement et la santé	7
1. Introduction	7
2. Propriétés physico-chimique du cadmium	7
3. Utilisations	8
4. Effet sur la santé	8
5. Effets du cadmium sur l'environnement : [16]	9
Chapitre III. Techniques de séparation des métaux lourds	
1. Procédés de transfert liquide-liquide ou Extraction par solvant	10
2. Procédés de transfert membranaires	10
3. Procédés biologiques	11
4. Procédés de transfert liquide – solide	11
a. Introduction	11
b. Principe	11
c. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide	11
1. La précipitation	11
- Précipitation aux hydroxydes	12
2. Cémentation	12
3. L'échange d'ion	12
4. L'électrolyse	13
5. L'adsorption	14
6. La coagulation-floculation	14
Chapitre IV. Adsorption	
1. Définition	16
2. Les types d'adsorption	16
a. L'adsorption physique (physisorption)	16
b. L'adsorption chimique (chimisorption)	16
3 Cinétique d'adsorption	17

a. Modèle réversible du premier ordre	17
b. Modèle de la cinétique du deuxième ordre	17
4. Modélisation de l'adsorption	18
5. Modélisation des isothermes d'adsorption	18
a. Le modèle de Langmuir	18
b. Le modèle de Freundlich	19
6-Approche thermodynamique	19
7-Modèles de diffusion	20
a. Diffusion à travers le film liquide	20
b. Diffusion à travers le solide	20
C. Diffusion par réaction chimique	21
Chapitre V résine d'échangeuse d'ion	
I. Introduction	22
II. Définition	22
III. Principes élémentaires de l'échange d'ions	22
IV. Mécanisme de l'échange ionique	23
V. Propriétés des résines échangeuses d'ions [52]	24
1. Taille des grains et granulométrie	24
2. Pourcentage de divinyle Benzène	24
3. La porosité	24
4. Stabilité	25
5. La capacité d'échange	25
6. Temps de réaction	25
7. Lewatit TP 214	25
Chapitre VI Technique d'analyse	
I. Introduction	27
1- Les techniques classiques	27
2- Les techniques modernes	27
II. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible	27
1. Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application	27
2. La loi de Béer Lambert	28
III. L'appareillage	30
1. Spectrophotomètres à double faisceau	30
IV. Le 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol PAN	30
Chapitre VII: partie expérimentale	
I. Introduction	32
II. Réactifs utilisés	32
III. Appareils et instruments utilisés:	32
VI. Préparation des solutions	33
1. Préparation de solutions mères de Cadmium(II) à 0,1 M	33
2. Préparation de la solution de PAN	33
3. Préparation de la solution tampon de pH =13	33
4. Extraction des ions $Cd^{+2}$ par la résine Lewatit TP214	33
5. Dosage de l'ion $Cd^{+2}$	34
Chapitre VIII Résultats et discussions	
I- Introduction	35
II- Courbe d'étalonnage de Cd(II) par le PAN	35
1- Introduction	35
2- Mode opératoire	35

---

III- Etude paramétrique	36
1- Introduction	36
2. Effet du pH initial	37
3. Effet du temps d'agitation	39
4. Modèles cinétique de la sorption des ions Cd(II) par al Lewatit TP 214	41
a- modèle du pseudo premier ordre	42
b- modèle du pseudo second ordre	42
5. Etude de la diffusion des ions Cd(II)	43
6. Effet de la concentration initiale des ions cadmium	46
7. Isotherme d'adsorption des ions Cd(II)	48
a- Isotherme de Langmuir	49
b- Isotherme de Freundlich	50
8. Effet de l'ajout des sels en phase aqueuse	51
a) -Effet de la nature du sel ajouté	51
b)- Effet de la force ionique de la phase aqueuse	53
9. Effet de la température	54
a)- Efficacité du procédé d'extraction	54
b)- Calcul des paramètres thermodynamique	56
Conclusion générale	59

## Introduction générale

La pollution de l'environnement constitue depuis les années 60 une préoccupation majeure de la société moderne. Le problème de la pollution est aujourd'hui très préoccupant pour les pays industrialisés et émergents. La pollution de l'environnement est le résultat de l'urbanisation croissante, de l'explosion démographique et du développement des activités industrielles et agricoles et, qui sont particulièrement accélérée au cours du 19<sup>ème</sup> siècle. Parmi les différents types de pollution (organique, minérale, radioactive, ...) le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est tout à fait singulier.

Les métaux lourds (plomb, cuivre, cadmium, mercure,...etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Leur impact sur l'environnement se manifeste, non seulement, par leur toxicité fort dommageable pour le milieu aquatique, mais également par leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire qui menace directement la santé des êtres vivants.

Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués et/ou recycler les métaux utilisés sont devenus indispensables. Parmi les procédés physico-chimiques de séparation et de pré-concentration, on cite l'extraction liquide – solide. Elle se présente comme une méthode de séparation physico-chimique très répandue à l'échelle industrielle, elle permet d'extraire des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique même à l'échelle de microtraces. Elle est plus avantageuse que l'extraction liquide-liquide car elle limite la consommation de solvants organiques, très rapide, simple à réaliser et économique. Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

La Lewatit TP 214 est utilisée comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-solide pour la séparation et la purification d'un certain nombre de métaux telle que le  $\text{Pd}^{+2}$ , grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques.

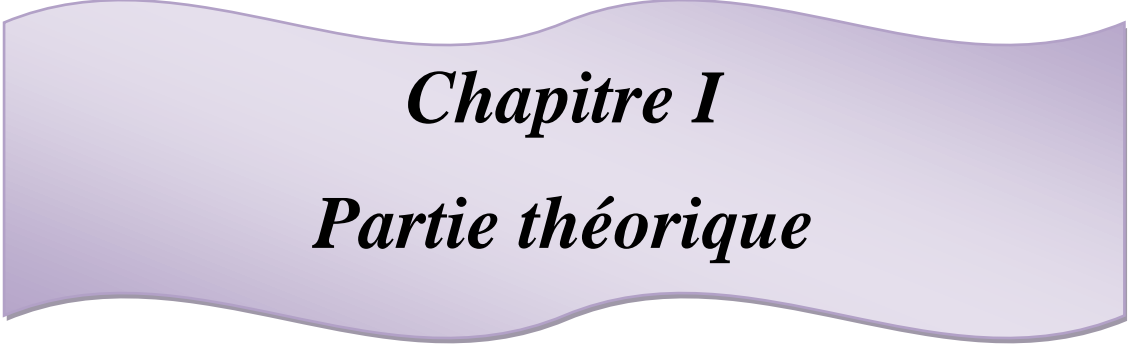
L'objectif de ce travail consiste à étudier l'extraction de l'ion  $\text{Cd(II)}$ , par la Lewatit TP 214, à partir d'une solution aqueuse de nitrate de cadmium(II).

Ce travail s'articule autour de trois parties:

❖ Une partie théorique englobant l'ensemble des définitions nécessaires à la compréhension du travail effectué,

- ❖ Une partie expérimentale décrivant les étapes et expériences suivies lors de l'étude des différents paramètres influents sur l'extraction,
- ❖ Une partie résultats et discussion dont laquelle sont présentés nos résultats expérimentaux et les interprétations jugées nécessaires,
- ❖ Le travail est terminé par une conclusion générale.





***Chapitre I***  
***Partie théorique***

## Généralités sur la pollution

### I. Introduction

La pollution est définie comme l'intervention de l'homme, directement ou indirectement, dans la nature, par le biais de substances ou d'énergie et provoquant des effets nuisibles sur l'environnement [1].

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique, et cela lorsque son équilibre est modifié de façon durable par apport en quantité trop importantes de substances plus ou moins toxiques, d'origine naturelle ou issues d'activités humaines. Elle est en grande partie le résultat de rejets volontaires (pesticides) ou accidentels (substances rejetées dans les effluents des usines) de composés chimiques très variés dans le milieu naturel.

La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la description par les voies de l'analyse chimique classique est impossible pour des raisons de durée et de moyens à mettre en œuvre [2].

Dans le cas le plus général la pollution dont l'effluent est le vecteur sera constitué:

- de matières dissoutes organiques ou minérales, biodégradables ou non, ionisées ou non, pouvant être toxique ou inhibitrices pour la flore et la faune du milieu récepteur,
- de matières colloïdales ou émulsionnées (graisses, huiles solubles, etc.) ou même associée sous formes de films superficiels (hydrocarbures ou mousses),
- des substances en suspension plus ou moins spontanément décantables, minérales ou organiques, certains pouvant être biodégradable,
- d'une certaine enthalpie si l'on prend pour référence le milieu récepteur, dans le cas de la pollution thermique.

### II. Classification des types de pollutions

On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur:

- origine de la pollution,
- la nature des polluants,
- la nature des nuisances créées: répercussion sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lacs, etc.

Nous retiendrons le premier mode de classification qui nous permettra de distinguer trois types de pollution pour les eaux de surface [3]: pollution d'origine urbaine, pollution d'origine industrielle et pollution d'origine agricole.

## 1- Pollution d'origine urbaine

Ces effluents peuvent être de trois sortes:

**a.- Effluents de ruissellement:** ce sont essentiellement les eaux de pluies et de lavage des chaussées.

**b.- Eaux résiduaires d'origine domestique:** ces eaux ont plusieurs composants correspondant à diverse activités vitales:

- ✓ eaux de cuisines (débris, graisses, détergents, etc.)
- ✓ eaux de buanderies et salles de bain, eaux de lavage des locaux (détergents, hydrocarbures, etc.)

**c.- Eaux résiduaires résultant d'activités artisanales ou industrielles:** elles sont susceptibles d'apporter:

- ✓ des toxiques ou inhibiteurs de la microflore active en particulier des métaux lourds,
- ✓ des quantités importantes de détergents,
- ✓ des produits non ou faiblement biodégradables (hydrocarbures, sels minéraux, etc.).

## 2- Pollution d'origine industrielle

Les besoins industriels en eaux sont considérables, cela constitue tout de même un volume d'eaux résiduaires très important. Leur composition est extrêmement variable puisqu'elles sont susceptibles de receler les résidus ou les pertes de tout ce qu'il est possible de fabriquer. On peut succinctement considérer trois grands groupes [3]:

**a)- Eaux à caractère minéral dominant:** ces rejets sont chargés en matières solides en suspension et en sels dissous. Elles sont fréquemment chaudes lorsqu'elles sont mélangées avec des eaux de refroidissement ce qui contribue à l'appauvrissement en oxygène du milieu récepteur. On classe dans ce groupe:

- Les eaux d'exhaure de mine,
- Les eaux des usines chimiques minérales (pigments, etc.),
- Les eaux de lavage de gravières, carrières et toutes activités d'extraction de minéraux, etc.

**b)- Eaux à caractère organique dominant:** c'est surtout le cas des résidus d'industries agroalimentaires (abattoirs, élevages industriels et conserveries, etc...). Leur composition très variable associe le plus souvent: des débris, des minéraux, des graisses, protéines, glucides, des sels divers, etc.

**c)- Eaux à caractéristique mixtes:** ce sont des eaux qui contiennent un ou plusieurs constituants plus ou moins facilement biodégradables mais qui constituent des milieux carencés ou inhibé par d'autres constituants. Parmi elles on cite les effluents des: industries textiles, papeteries et industries du bois, raffineries et usines pétrochimiques, laverie industrielle, industries mécaniques, etc.

Les composés rencontrés sont: les hydrocarbures dissous, émulsionnés ou en films superficiels, des émulsions d'huiles, des colorants, des phénols, des solides en suspension.

### **3- Pollution d'origine agricole**

Ce type de pollution intéresse les eaux de ruissellement et concerne deux familles de composés [2]:

**a)- Pollution par les pesticides:** on regroupe sous cette appellation les herbicides, les fongicides, les insecticides, etc.

**b)- pollution par les fertilisants:** l'utilisation des engrais conduit à l'augmentation des teneurs en nitrates et en phosphates dans les eaux courants et les eaux de nappe.

## Pollution par les métaux lourds

### I. Introduction

La complexité et la difficulté du contrôle des émissions des métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejets, de leur importance quantitative et enfin de leur toxicité. Cela se traduit par une approche quantitative et qualitative du rejet. La toxicité d'un métal lourd est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante [4] A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie [5] et de ce fait, le contrôle des émissions des métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité.

### II. Définition des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme tout métal

- ✓ ayant une densité supérieure à 5,
- ✓ métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium,
- ✓ métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car:

- Ils sont non dégradables au cours du temps,
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations,
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au

cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [6].

**Tableau 1:** Quantités émises de quelques métaux lourds dans l'environnement (en milliers de tonnes/an) [7]

Métal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Air	18	7.6	31	35	3,6	56	332	132
Eau	41	9.4	142	12	4,6	113	138	226
Sol	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
Totale	141	39	1069	1001	16,5	494	1266	1730

### III. Origine des métaux lourds

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être

d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. Le tableau 2 suivant montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel. D'autre part, le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement, de façon quasi exclusive par l'homme.

**Tableau 2 :** Pourcentage des quantités de métaux introduits par l'homme

Elément	Flux lie a l'homme/flux naturel, (%)
Chrome	161
Cadmium	1897
Arsenic	2786
Mercure	27500
Plomb	34583

## VI. L'effet du cadmium sur l'environnement et la santé

### 1. Introduction

Le cadmium est parmi les métaux lourds les plus dangereux, ainsi, les premiers effets toxiques chez l'homme ont été rapportés dès 1858. Un comité mixte d'experts de la FAO (Food and Agriculture Organisation ) et de l'OMS (Organisation Mondiale de la Sante) a estimé qu'un apport hebdomadaire de 0.4 à 0.5 mg de cadmium serait provisoirement admissible. On a fixé la concentration maximale acceptable de cadmium dans l'eau potable à 0.005 mg/l (5µg/l) en fonction de critère sanitaire [8]

### 2. Propriétés physico-chimique du cadmium

Le cadmium de symbole Cd, a une masse atomique de 112,41 g/mol et de numéro atomique 48. C'est un métal blanc argenté, très brillant, aux reflets bleutés. Le cadmium est un métal rare qui n'existe pas à l'état natif, il émet des vapeurs bien au-dessous de son point d'ébullition, est stable à température ordinaire mais s'oxyde lentement à l'air en présence d'humidité. On le classe parmi les éléments traces purement toxique. [9]

Le Cd appartient au groupe II<sub>B</sub> de la classification périodique des éléments. Il s'agit d'un élément relativement rare dans la croûte terrestre (0.2 mg/kg). L'état d'oxydation le plus fréquent est l'ion Cd<sup>2+</sup>, facilement volatile, il peut réagir avec les gaz tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, le dioxyde et trioxyde de soufre et l'acide chlorhydrique pour former des oxydes de cadmium (CdO), des carbonates (CdCO<sub>3</sub>), des hydroxydes (Cd(OH)<sub>2</sub>), des sulfures (CdS) et des chlorures (CdCl<sub>2</sub>). Le Cd est très facilement assimilé par les plantes. [10] Le tableau 3 résume les propriétés le plus importantes du cadmium.

**Tableau 3** Propriétés physico-chimique du cadmium

Informations générales	Symbole (Cd), Z (48)
Série chimique	métaux de transition
Période, Famille, Bloc	5, II <sub>B</sub> , d
Densité	8,65 (20 °C)
Couleur	blanc argenté
Masse atomique	112,41 g/mole
Rayon atomique	1,71 Å
Rayon de covalence	1,48 Å
Configuration électronique	[Ar] 4p <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>
État d'oxydation	+ 2
Système de cristallisation	Hexagonale
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	765 °C
Énergie de fusion	1,53 kcal/mol
Énergie de vaporisation	23,82 kJ/mol
Volume molaire	13,1 cm <sup>3</sup> /mol
Pression de vapeur	1 mmHg à 394 °C
Électronégativité (Pauling)	1,69
Chaleur massique	0.23 J/gK
Conductivité électrique	0,134 10 <sup>6</sup> Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	0,968 W/cm.K
Energie d'ionisation	8,993 eV

### 3. Utilisations

Environ 80% du cadmium est utilisé sous forme de cadmium métallique, comme électrode négative, notamment dans les batteries d'accumulateurs rechargeables Ni–Cd ou des piles électriques alcalines. Environ 10% du cadmium est utilisé comme pigments de couleur rouge foncée et jaune de peintures, de verres, d'émaux ou de matières plastiques. Le cadmium est également déposé par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) sur des métaux afin de leur conférer un revêtement anticorrosion. Le cadmium peut être utilisé pour réduire les points de fusion de certains alliages, notamment dans des baguettes de soudure ou de brasure, dans la fabrication de roulements à billes, de câbles électriques, de cellules photoélectriques et de semi-conducteurs. Il est également présent comme stabilisateur dans certains polymères, comme le polychlorure de vinyle, afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets [11].

### 4. Effet sur la santé

Les deux principales sources d'exposition au cadmium sont l'alimentation et le tabagisme. Le cadmium est présent de façon importante dans certains aliments, comme les fruits de mer, les abats, certaines céréales (riz, blé, ...), les champignons et les légumes et, dans une moindre mesure, dans les poissons, les fruits et la viande.

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons.

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps. Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont [12]: diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements, fracture des os, échec de reproduction et même infertilité, problèmes au système nerveux central, problèmes au niveau du système immunitaire, désordre psychologique, probable altération de l'ADN ou développement de cancer.

### **5. Effets du cadmium sur l'environnement :**

Quand les concentrations du cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol. Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio-accumulé dans les moules, crevettes, les langoustines et les poissons. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce. Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau [13].



## **Techniques de séparation des métaux lourds**

### **I. Introduction**

Parmi les types de déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non et constitue ainsi une matrice pouvant transporter ces polluants un peu partout. Aussi est-il clair que l'industrie soit responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux résiduaires. Tel objectif est devenu possible grâce aux techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds dans l'eau.

Dès les années 70, les techniques de récupération des métaux en solution ont pris un essor important par la suite de la parution des premiers textes réglementaires. [14, 15, 16, 17, 18]. Ces diverses techniques peuvent être regroupées en quatre grands domaines:

- Les procédés de transfert liquide-liquide,
- Les procédés de transfert membranaire,
- Les procédés biologiques,
- Les procédés de transfert liquide-solide.

#### **1. Procédés de transfert liquide-liquide ou Extraction par solvant**

L'extraction par solvants, est une technique très employée à l'échelle de laboratoire et industriel, il s'agit donc, de technique de concentration et de recyclage et non de technique d'épuration d'eaux usées. C'est un procédé qui est fondamentalement constitué de trois phases liquides [22].

- ✓ Une première phase aqueuse qui constitue l'eau dont on veut extraire les métaux,
- ✓ Une seconde phase aqueuse qui présente une grande affinité vis-à-vis les métaux (par exemple contenant des échangeurs d'ions liquides) et vers laquelle le transfert des cations métalliques va s'effectuer,
- ✓ Une phase organique insoluble dans l'eau et assurant la séparation entre les deux phases aqueuses.

#### **2. Procédés de transfert membranaires**

Ces techniques mettent en œuvre un transfert liquide-liquide au travers d'une membrane. Les techniques d'échange membranaire sont relativement jeunes. Leur développement industriel est cependant très rapide sous l'effet du développement de la synthèse des membranes. La membrane joue un rôle important, car elle assure à la fois la séparation

physique des deux phases liquides et le contrôle du transfert sélectif des métaux entre ces deux phases.

### **3. Procédés biologiques**

Les procédés biologiques comportent deux techniques:

- La bio-remédiation qui consiste à utiliser des organismes vivants pour épurer les eaux chargées en métaux lourds par soit une biosorption, une Accumulation intracellulaire ou une Interaction.
- La Laphytoremédiation qui consiste à dépolluer des sites par l'accumulation des métaux dans des plantes ou dans une partie d'elle.

### **4. Procédés de transfert liquide – solide**

#### **a. Introduction**

Les procédés de transfert liquide–solide sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide. La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation, flottation et filtration [19]. D'une façon générale, ces procédés de transfert liquide-solide sont relativement mal adaptés à un recyclage continu des métaux, mais ils ont, par contre, l'avantage d'être assez simple à conduire. Les travaux actuels visent à étendre leurs possibilités vers les concentrations résiduelles en métaux les plus faibles possible de façon à satisfaire les spécifications d'épuration des eaux usées de plus en plus exigeantes.

#### **b. Principe**

Le principe d'une extraction liquide-solide est similaire à celui de l'extraction liquide-liquide, seulement, pour le procédé d'extraction liquide-solide, le transfert des espèces métalliques se fait de la phase liquide (dans la laquelle se trouve l'échantillon contenant le métal) vers la phase solide (adsorbant, échangeurs d'ions et/ou chélateurs). Les molécules qui retiennent les solutés sont greffées sur une phase solide qui est généralement une résine macroporeuse [20]

#### **c. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide**

Pour l'extraction liquide-solide, la rétention des ions métalliques peut se faire par l'un ou une combinaison de mécanismes suivants:

## 1. La précipitation

La précipitation consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide [19] tels que la filtration, la sédimentation ou encore la flottation. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de sulfates ou de phosphates [21]. Ce qui nécessite, l'ajout d'un réactif de précipitation afin de réaliser la transformation chimique souhaitée. La technique la plus couramment utilisée pour récupérer des métaux en solution (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn) consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles selon la réaction générale [21]

## 2. Cémentation

La cémentation ou dépôt oxydo-réducteur est une application particulière des réactions chimiques d'oxydoréduction. Un corps métallique noble, oxydé et dissous, est réduit par un autre corps métallique ajouté à la solution sous forme de suspension [22]. Le premier corps se dépose après réduction sur les particules du second dont une partie dissoute passe en solution sous forme oxydée.

La cémentation peut être utilisée dans le traitement des effluents des ateliers de cuivrage chimique (fabrication des circuits imprimés, etc). Le cuivre qui est complexé par l'EDTA est récupéré sur des copeaux de [22]. Cette technique appliquée seule ne permet pas d'atteindre la norme exigée pour un rejet [23].

## 3. L'échange d'ion

Ce procédé est surtout utilisé pour les eaux métallifères originaires des traitements métalliques de surface, tel que la galvanoplastie qui produit des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel ou en cadmium, ou originaires des industries électroniques et photographiques chargées en or ou en argent. Un échangeur d'ion est une résine ou matrice comportant à sa surface des ions déplaçables de même charge que l'ion que l'on désire éliminer [24].

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate) sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels [25]. Ce sont ces groupements fonctionnels qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion [26]. On distingue ainsi les fonctions:

- Sulfonyle ( $-\text{SO}_3^{2-}$ ) qui caractérise une résine cationique fortement acide,
- Carbonyle ( $-\text{CO}_2^{2-}$ ) qui caractérise une résine cationique faiblement acide,

- Ammonium ( $-NR_3^+$ ) qui caractérise une résine anionique fortement basique,

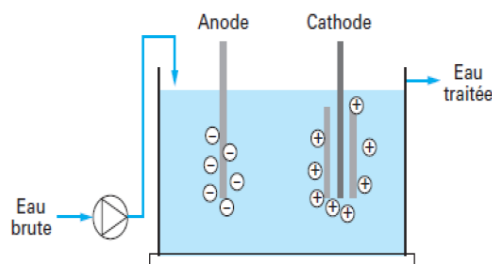
Le transfert des ions présents en solution vers la résine résulte d'un échange avec des cations  $Na^+$  ou  $H^+$  (pour une résine cationique) ou des anions  $Cl^-$  ou  $OH^-$  (pour une résine anionique) [27] Ces résines sont utilisées comme des procédés finisseurs situés en aval d'opération de dégrossissement tel que la précipitation [28]. Ainsi, les seules résines capables de réaliser une élimination sélective des métaux lourds sont des résines chélatantes qui, par leur groupement fonctionnel complexant, présentent une affinité particulière vis-à-vis de ces métaux [25, 29,30, 31].

L'utilisation des résines échangeuses dans des procédés de séparation et de purification d'ions est limitée par [26, 27,25 ,32]:

- La présence de matières organique telles que les phénols qui peuvent empoisonner la résine,
- La compétition entre différents cations tels que les métaux lourds et les alcalino-terreux,
- La présence de métaux sous forme anionique (arséniate, arsénite,...) ou sous forme complexé,
- La présence de métaux tels le mercure et le cadmium qui sont par la suite difficile de récupérer sélectivement et simultanément.

#### 4. L'électrolyse

L'électrolyse sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique. Une cellule électrolytique comporte deux électrodes plongées dans la solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique. Si l'on applique aux bornes de cet ensemble une différence de potentiel, la dissociation des ions permet le passage d'un courant électrique [33]



**Figure 1** schéma d'une cellule électrolytique simple

Sous l'influence du champ électrique, les anions migrent vers l'anode tandis que les cations métalliques se dirigent vers la cathode. Une fois arrivés en cathodes, les cations métalliques sont réduits en gagnant des électrons, et forment ainsi des dépôts métalliques solides [34]:

Il est important de signaler que cette technique ne permet pas d'atteindre les normes de rejets imposés par la réglementation ; mais elle reste un complément pour des techniques plus efficaces [35].

## **5. L'adsorption**

L'élimination des métaux dissous dans l'eau par adsorption requière la mise en contact d'un matériau adsorbant avec les ions en solution ou adsorbat. Au bout d'un certain temps de contact l'adsorbant retient à sa surface les ions métalliques. La rétention est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange ioniques, complexation ou encore précipitation à la surface [36].

Les adsorbants utilisés industriellement pour l'adsorption des métaux lourds sont : le charbon actif, les oxydes et hydroxydes métalliques (alumine activée, oxyde de fer, hydroxydes d'aluminium,...), ainsi que certaines zéolites [37].

Le recours à la biosorption ces dernières années est de plus en plus marqué. Il s'agit d'une adsorption sur des supports d'origines biologiques (biomasse ou biopolymères). Les nombreuses études faites dans le domaine sont favorisées par les bonnes capacités épuratoires, le faible coût, et la disponibilité de ces biosorbants [38].

## **6. La coagulation-floculation**

Dans des eaux turbides, les colloïdes et les particules forment entre elles et avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre [39]. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajout d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du contenu en électrolytes du système le rendant, ainsi instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des floes facilement et rapidement décantables.

Le procédé de coagulation floculation est inspiré du phénomène décrit ci-dessus. Il est utilisé à fin de piéger les matières en suspension (colloïdales ou particulaires) d'une eau pour qu'elles puissent y être séparées mécaniquement par une simple décantation.

## Adsorption

### 1. Définition

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. Par ailleurs, la description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales [40]:

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

### 2. Les types d'adsorption

Selon la nature des forces impliquées, l'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et en adsorption chimique.

#### a. L'adsorption physique (physisorption)

Les forces de Vander Waals agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mol. Cette énergie est de l'ordre celle des processus où domine la diffusion. Aucune énergie d'activation n'intervient mais des forces électrostatiques peuvent s'immiscer [41].

#### b. L'adsorption chimique (chimisorption)

Un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant et qui résulte d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les atomes de la surface d'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/mol. Le processus est généralement irréversible, on ne peut donc pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption. Etant donné que la chimisorption nécessite une énergie d'activation, la chaleur favorise la vitesse du processus.

Cependant, du fait du principe de Le Chatelier – Van'tHoff, l'adsorption est quantitativement favorisée par une température faible car l'adsorption physique et chimique sont toutes deux exothermiques [41].

### 3. Cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié [42]. Une représentation simple peut se faire par trois modèles [43].

➤ Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).

➤ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.

➤ Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro et macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

#### a. Modèle réversible du premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant  $t$ , et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$q_e$  et  $q_t$  capacité d'adsorption (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.

$k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation 1 donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

#### b. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [44,45]. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de l'équation 3 donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn).

La quantité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) et  $k_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite donnée par l'évolution de  $t/q_t$  en fonction de  $t$

#### 4. Modélisation de l'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relations non cinétiques  $q_e = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes [46].

En général, la concentration de l'adsorbant retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C$ . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre  $q$  est donnée par l'équation suivante [47]

$$q = \frac{V}{m} (C_0 - C) + q_0 \quad (5)$$

Avec:  $V$ : Volume de la solution (L),  $m$ : Masse d'adsorbant (Kg),  $C_0$ : concentration initiale de l'adsorbant mol/L et  $C$ : concentration finale de l'adsorbant mol/L,  $q$  et  $q_0$  concentration finale et initiale de l'adsorbant sur l'adsorbant (mol/Kg).

#### 5. Modélisation des isothermes d'adsorption

##### a. Le modèle de Langmuir

Selon Langmuir (1915), à l'équilibre, on trouve une équation, telle

$$q_e = q_m \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \quad (6)$$

$q_e$  est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

$C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

Les paramètres  $q_m$  (mg/g ou mmol/g) et  $K_L$  (L/mg ou L/mmol) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (6) en  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  permettent de déterminer  $q_m$  et  $K_L$  [48].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_1} \quad (7)$$



La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions ( $R_L$ ), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante [49]:

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L c_0)} \quad (8)$$

$R_L = 0$  : il est irréversible

$0 < R_L < 1$  : favorable

$R_L = 1$  : linéaire

$R_L > 1$  : non favorable

### b. Le modèle de Freundlich

Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) ont proposé un modèle empirique, basé sur la relation entre la quantité adsorbée  $q_e$  et la concentration résiduelle du soluté  $C_e$ , selon la relation suivante [47]:

$$q_e = k_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

$K_F$  (L/g) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n > 1$ ).

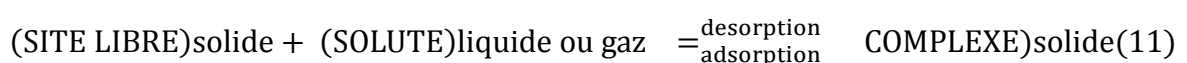
$K_F$  est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale et  $n$  est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation 10 en  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K_F$  et  $n$  graphiquement.

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln c_e \quad (10)$$

## 6. Approche thermodynamique

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par [50]:



Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction ( $\Delta G$ ) est la différence entre l'enthalpie libre des produits (complexe) et les enthalpies libres des réactifs ( $G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$ ).

Elle peut être exprimée par la relation suivante:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (12)$$

$\Delta G^0$  = variation d'enthalpie libre standard

$R = 8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$

$T$  = température absolue (K)

$K$ : constante d'équilibre

A l'équilibre  $\Delta G = 0 \Rightarrow$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (13)$$

On a aussi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

De ces deux équations, on tire l'équation suivante, qui nous permettra de calculer  $\Delta H$  et  $\Delta S$  en traçant la courbe qui donne l'évolution de  $\ln K$  en fonction de la  $1/T$ .

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

## 7. Modèles de diffusion

Pour une extraction en phase solide, on considère cinétiquement que la sorption à l'interface liquide-solide, comprend trois étapes importantes à condition d'exclure le transport du soluté au sein de la solution quand le système est agité [50]

- la diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée aussi diffusion externe,
- la diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion intra-particulaire,
- la réaction d'adsorption (et/ou de désorption) proprement dite «réaction de surface».

### a. Diffusion à travers le film liquide

Si la diffusion à travers le film liquide (surface et macrospore) contrôle le taux d'échange, la relation suivante est utilisée:

$$-\ln(1 - F) = Kt \quad (16)$$

### b. Diffusion à travers le solide

Si le cas de diffusion des ions dans la résine (micropore) contrôle le processus, l'équation suivante est utilisée:

$$-\ln(1 - F^2) = Kt \quad (17)$$

Dans les deux équations 16 et 17, K est le coefficient cinétique (constante de vitesse). K est donné par l'expression 18

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (18)$$

Où: D est le coefficient de diffusion dans la phase résine et  $r_0$ : le rayon moyen des particules de résine supposées sphériques (0,5 mm).

### c. Diffusion par réaction chimique

Lorsque l'adsorption des ions métalliques implique le transfert de masse accompagné par une réaction chimique, le processus peut être expliqué par le modèle de liaison mobile. Dans ce cas, l'équation de vitesse est donnée par la relation 19:

$$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = Kt \quad (19)$$

avec F est le degrés d'avancement de la sorption donné par la relation

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (20)$$

## Résine d'échangeuse d'ion

### I. Introduction

L'échange d'ions est largement utilisé pour le traitement de l'eau, la récupération de métaux ou encore pour les purifications et les séparations dans l'industrie pharmaceutique. Les procédés d'échange d'ions comportent cependant une étape de régénération qui est à l'origine de la formation d'effluents salins concentrés difficilement valorisables.

### II. Définition

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'un certain signe contenus dans une solution sont retirés de cette solution par fixation sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par d'autres ions de même signe libérés par le solide. L'échange d'ions est stœchiométrique: un ion sortant de l'échangeur doit être remplacé par un ion équivalent de la solution afin de préserver l'électroneutralité dans l'échangeur et dans la solution.

Les échangeurs d'ions se présentent le plus souvent sous forme de billes sphériques. Un échangeur d'ions est composé d'une matrice insoluble qui porte des groupes chargés (le groupe fonctionnel), chimiquement liés et des ions mobiles de charge opposée. La matrice peut se composer de silicates d'alumine, de résines synthétiques, de polysaccharides, etc.

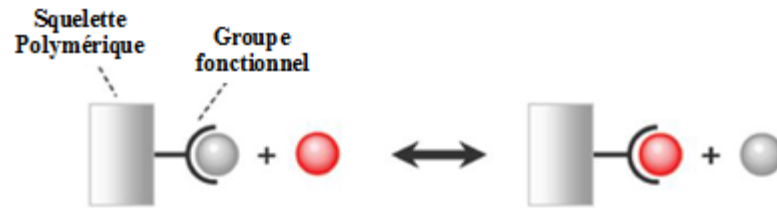
La nature de la matrice détermine principalement la stabilité mécanique, la porosité et la capacité d'échange. Les ions ayant la même charge que le groupe fonctionnel de l'échangeur sont appelés co-ions, tandis que ceux ayant une charge opposée sont dits contre-ions.

Si la matrice comporte des groupes fonctionnels positifs, le contre-ion devra être négatif. L'échangeur d'ions qui échange des ions négatifs est désigné sous le nom d'échangeur d'anions. De la même façon, si la matrice comporte des groupes fonctionnels négatifs, le contre-ion devra être positif et l'échangeur est dit échangeur de cations.

La force motrice d'échange d'ions est la distribution des contre-ions entre la phase solide et la phase liquide. La distribution dépend de la structure physique et chimique de l'échangeur, des charges et des tailles des contre ions, ainsi que de la composition et de la concentration totale de la solution.

### III. Principes élémentaires de l'échange d'ions

L'échange d'ions fait partie des phénomènes de sorption. Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui a la propriété essentielle de pouvoir échanger stœchiométriquement les ions qu'il contient avec d'autres ions provenant de la solution dans laquelle il est plongé.



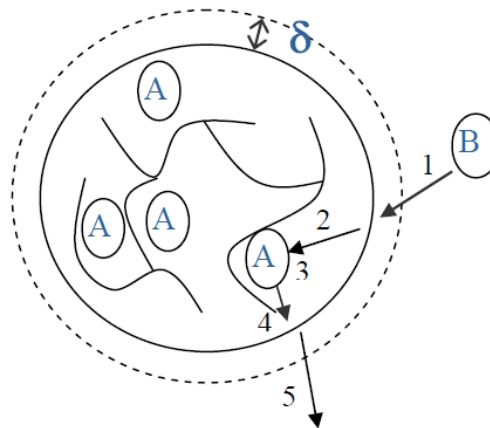
**Figure 2:** Réaction d'échange ionique

#### IV. Mécanisme de l'échange ionique

Plusieurs hypothèses sont émises afin de simplifier le traitement de la cinétique de l'échange ionique:

➤ Les billes de résine sont considérées sphériques et de taille uniforme. Elles contiennent initialement le contre-ion A et sont placées au sein d'une solution d'un électrolyte B vigoureusement agité (B étant un autre contre-ion).

➤ La modélisation de la cinétique de l'échange ionique est effectuée dans le cadre du concept de la couche limite de diffusion de Nernst. Cette couche limite est une zone d'épaisseur  $\delta$ , adhérente à la bille de résine, au sein de laquelle il n'y a aucune agitation (Figure 3). Ainsi, seule la diffusion des espèces s'y trouvant permet leur transfert de la solution agitée vers l'intérieur de la bille de résine, et vice-versa.



**Figure 3:** Représentation schématique des étapes cinétiques de l'échange de l'ion A initialement dans la résine pour l'ion B de la solution après son passage à travers la couche limite d'épaisseur  $\delta$ .

Le mécanisme de l'échange d'ions se décompose en plusieurs étapes:

- ❖ diffusion du contre-ion B vers la surface de la particule échangeuse d'ions à travers la couche limite,
- ❖ diffusion du contre-ion B à l'intérieur de la résine jusqu'au site d'échange,
- ❖ réaction d'échange d'ions entre B et A,

❖ diffusion du contre-ion A vers la surface de la particule échangeuse d'ions, à l'intérieur de la résine,

❖ diffusion du contre-ion A de la surface vers la solution externe à travers la couche limite.

De manière générale, le processus limitant est la diffusion des contre-ions à l'intérieur des billes de résine (étape 2 et 4) ou bien au sein du film de Nernst (étape 1 et 5) [51].

Une exception notable est le cas des résines chélatantes pour lesquelles l'étape limitante semble être la réaction chimique au niveau du site d'échange même (l'étape 3). Ainsi, dans la plupart des cas, l'échange ionique est un phénomène purement diffusif.

## V. Propriétés des résines échangeuses d'ions

### 1. Taille des grains et granulométrie

La taille ainsi que la forme des particules sont déterminées par les conditions de fabrication. Ces paramètres dépendent de la nature du milieu, de la force de l'agitation et de la concentration des monomères présents en solution lors de la synthèse. Cette taille n'est pas forcément uniforme pour l'ensemble des billes. La taille des billes peut varier en fonction de leurs conditions d'utilisation [52].

### 2. Pourcentage de DiVynyle Benzène

Le pourcentage de DVB, appelé aussi taux de réticulation (ou taux de pontage) est une caractéristique importante et il devrait être normé car il peut varier selon le fabricant et même selon le lot. Il va affecter la porosité intra-granulaire en déterminant la taille des interstices et la variation de cette taille tout au long de l'utilisation de la résine en déterminant le gonflement.

L'augmentation du taux de réticulation rigidifie la structure des résines. Lorsque la réticulation est importante, la résine devient de plus en plus dure, de moins en moins élastique, en effet, le pourcentage de DVB va affecter l'élasticité et donc le gonflement de la bille [52].

### 3. La porosité

La porosité intra-granulaire est la proportion de vide à l'intérieur des grains, elle est directement proportionnelle au taux de réticulation, tout comme sa variation en fonction des conditions d'utilisations [52].

#### 4. Stabilité

La stabilité représente la propension du squelette à rester stable durablement tout en gardant sa capacité d'échange. La qualité de fabrication de la résine conditionnera sa stabilité et donc sa longévité. Son degré de réticulation et sa capacité d'échange vont être notamment des facteurs de tenue importants [52].

#### 5. La capacité d'échange

La capacité d'échange (CE) permet de comptabiliser le nombre de contre-ions échangeables des groupes fonctionnels présents en phase résine pour une certaine quantité de résine. La CE est indépendante de la taille, de la forme et de la nature des contre-ions. Les contre-ions issus du partage de soluté sont comptabilisés par la capacité de sorption et sont considérés comme négligeables par rapport à la quantité de contre-ions des groupes fonctionnels.

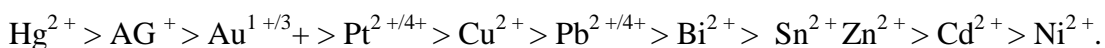
La sélectivité est définie comme étant la propriété d'un échangeur d'ions pour présenter une activité préférentielle pour certains ions [52].

#### 6. Temps de réaction

Si le temps de mise en contact entre l'ion à fixer et l'échangeur d'ions est trop faible, le taux d'échange est moins bon [52].

#### VI. Lewatit TP 214

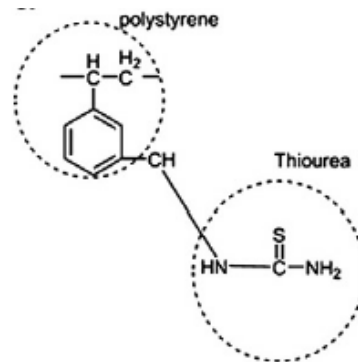
La Lewatit TP 214 est une résine chélatante monosphérique et macroporeuse, fonctionnalisée avec des groupements de thio-urée d'affinité élevée pour le mercure. De plus de sa spéciale sélectivité pour le mercure, la Lewatit TP 214 a une haute sélectivité pour des métaux tels que le platine, l'or et l'argent [13]. Des études ont montré qu'elle retient les métaux dans l'ordre décroissant suivant:



Cette nouvelle résine offre plusieurs avantages tels que:

- une stabilité mécanique plus élevée,
- une meilleure cinétique,
- une capacité de 10 à 20% plus élevée,
- une faible perte de masse.

La structure développée de cette résine est donnée dans la figure 4 suivante:



**Figure 4:** la structure de Lewatit TP 214

Le tableau 4 suivant, résume la majorité des propriétés physico-chimique de la Lewatit TP 214

**Tableau 4:** propriété physique chimique de Lewatit TP 214

Matrice	polystyrène réticulé
Groupe fonctionnel	thio-urée
Forme ionique	Na <sup>+</sup>
Humidité retenue	43 - 48 %
Taille des billes	0.55 (±0.05) mm
Capacité d'échange totale	2 eq/l
Température de fonctionnement maximale	80°C
Intervalle de pH d'utilisation	0 – 10
Structure	macroporeuse
d'aspect	Beige opaque



## Technique d'analyse

### I. Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques, .....).

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [53].

#### 1- Les techniques classiques

- Dosage par compléxométrie,
- Dosage par Colorimétrie visuelle [54],
- Dosage par potentiométrie [55].

#### 2- Les techniques modernes

Les techniques modernes les plus utilisées actuellement sont: L'UV/Visible, la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit,(Inductively-Coupled-Plasma/Atomic-Emission-Spectrometry) (ICP/AES), la spectrométrie de masse à source plasma,(Inductively-Coupled-Plasma/Mass- Spectrometry), (ICP/MS), la spectroscopie optogalvanique, la fluorescence en four de graphite, l'analyse par activation neutronique (NAA), la voltampérométrie d'adsorption impulsométrique à redissolution cathodique (Differential Pulse Adsorption Cathodic Stripping Voltammetry) (DPACSV), la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE), la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et la Polarographie [56].

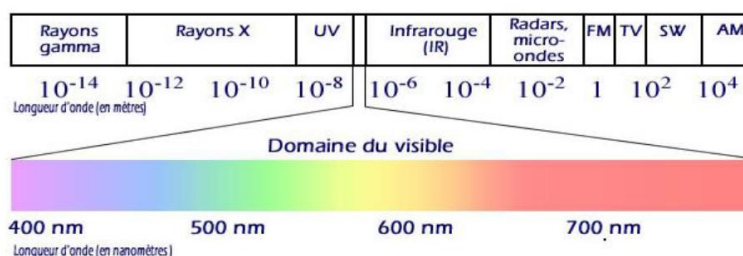
## II. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

### 1. Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche

UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais aussi aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm; (figure 5). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.



**Figure 5:** Situation du domaine visible dans une partie du spectre électromagnétique

## 2. La loi de Bér Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'année, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante [57]. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption. L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité.

Si un faisceau de photon d'intensité initiale  $I_0$  traverse une cuve de longueur  $L$  (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration  $C$  (mol/L), l'intensité  $I$  une fois la cuve traversée aura comme relation:

$$I = I_0 e^{(-\epsilon LC)} \quad (21)$$

$\epsilon$  est appelé le coefficient molaire d'absorption.

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance ( $T$ ), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suite:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (22)$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR.

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV/visible, définie par:

$$A = \log(I_0/I) = -\log T \quad (23)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme:

$$A = \epsilon LC \quad (24)$$

Où A est la densité optique, L = épaisseur de la cuve toujours exprimé en cm, et  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ou d'absorption molaire, C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant il s'exprime en L/mol.cm et C est la concentration de l'analyte exprimée en mol/L.

- ❖ Si  $\epsilon$  et L sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur,

- ❖ Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté,

- ❖ La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2,

- ❖ utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuves de même épaisseur (L), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant.

La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes:

- ❖ La lumière utilisée doit être monochromatique,

- ❖ La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),

- ❖ Solutions sans troubles et non fluorescentes,

- ❖ La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),

- ❖ L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure

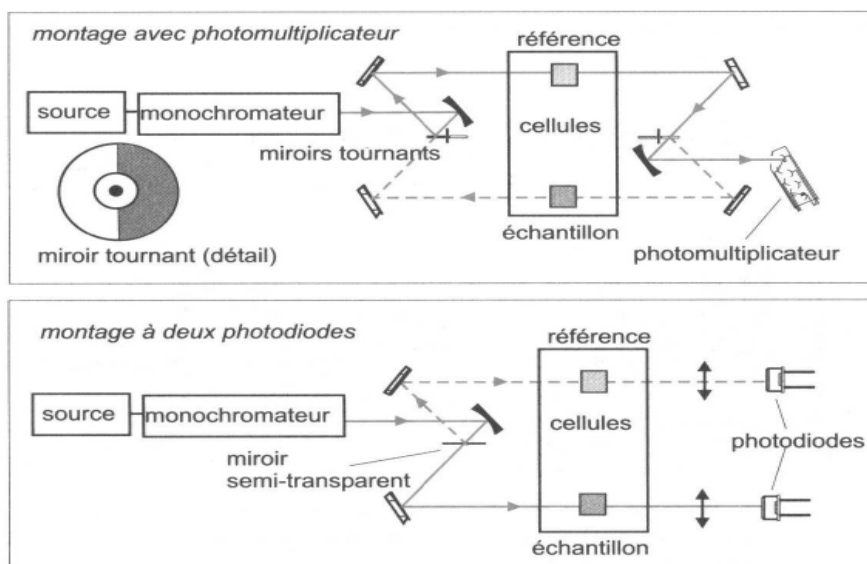
l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur,.....).

### III. L'appareillage

#### 1. Spectrophotomètres à double faisceau

Il existe deux modèles de spectrophotomètres, spectrophotomètres mono-faisceau et Spectrophotomètres à double faisceau.

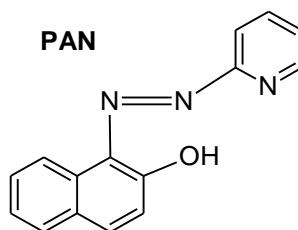
Les spectrophotomètres à double faisceau (figure 6), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus [58]. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.



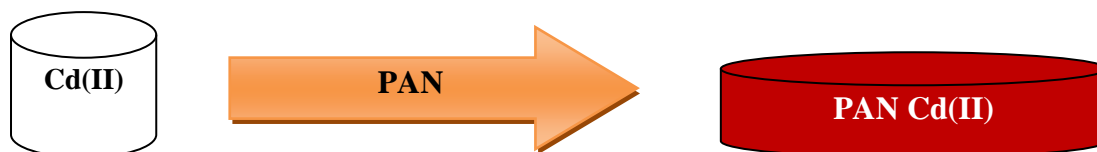
**Figure 6:** Schéma de base d'un spectrophotomètre à double faisceau

#### IV. Le 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol

Le 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol (PAN) (figures 7, 8 et tableau 5) est ligand chromophore utilisé dans différents domaines telle que la titration complexométrique, ou la détection Spectrophotométrique [59]. Il est utilisé pour la séparation et la préconcentration de traces de métaux lourds dans différents milieux [59]. Il forme des complexes avec les ions métalliques. Peu soluble dans l'eau, la solubilisation est généralement réalisée en milieu alcoolique, par conséquent, toutes les préparations de solution à base de PAN sont réalisées dans le méthanol.



**Figure 7:** Structure développée du 1-(2-PyridylAzo)-2-Naphtol (PAN)



**Figure 8 :** Schématisation du changement de coloration après complexation du Cd(II) par le PAN

**Tableau 5:** Quelques propriétés du PAN

Nom	1 - (2-pyridylazo)-2-naphtol
Synonymes	PAN
Formule moléculaire	$C_{15}H_{11}N_3$
Poids moléculaire	249.27
Numéro de registre CAS	85-85-8
INECS	201-637-9
Point de fusion	138-141 ° C
Solubilité dans l'eau	Insoluble

## *Chapitre II*

### *Partie expérimentale*

## Partie expérimentale

### I.-Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à l'extraction du cadmium à partir d'une solution aqueuse de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  par une résine commerciale type Lewatit TP 214. La quantification de  $\text{Cd}(\text{II})$  en phase aqueuse est suivie par dosage spectrophotométrique en UV/visible, en utilisant le 1-(pyridylazo)-naphtol comme agent chromogénique.

Plusieurs tests d'extractions sont réalisés pour optimiser les conditions d'extraction du  $\text{Cd}^{+2}$  tels que:

- ❖ Effet du temps d'agitation,
- ❖ Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en  $\text{Cd}(\text{II})$ ,
- ❖ Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- ❖ Effet de la force ionique de la phase aqueuse,
- ❖ Effet de la température.

### II. Réactifs utilisés

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont:

- ❖ Nitrates de cadmium ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), 99,0% de Merck,
- ❖ Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), 36% de Reidel de Haen,
- ❖ Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), 80 % de Fluka,
- ❖ Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), 60% de Panreac,
- ❖ Acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),  $\geq 99\%$  de Riedel-de Haën,
- ❖ Acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) de Riedel-de Haën,
- ❖ Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) de Panreac,
- ❖ 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAN), 99% de Fluka,
- ❖ Nitrates de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) de Merck,
- ❖ Chlorure de potassium ( $\text{KCl}$ ) de Fluka
- ❖ Résine Lewatit TP214 de Fluka,
- ❖ Ethanol, (99%) de Merck,

### III. Appareils et instruments utilisés

- ❖ pH mètre de marque CONSORT C 831 muni d'une électrode de pH combinée,

- ❖ Balance analytique (KERN ABS),
- ❖ Banc vibrant multiposte (Haier),
- ❖ Micropipettes, de volumes variables 5 – 50, 20 - 200 et 100 - 1000  $\mu\text{L}$  de marque Accumax,
- ❖ Spectrophotomètre UV-visible (Perkin-Elmer, Lambda 800),
- ❖ Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température, (KIKA-Werke),
- ❖ Verreries ordinaires (béchers, erlenmeyers, ....) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées, .....

## VI. Préparation des solutions

### 1- Préparation de la solution mère de Cadmium(II) à 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 0,7712 g de nitrate de Cadmium monohydraté ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis on complète avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

### 2- Préparation de la solution de PAN

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit une masse égale à 0,0250 g de PAN, on ajoute l'éthanol pour solubiliser le composé organique jusqu'au trait de jauge.

### 3- Préparation de la solution tampon de pH =13

Dans un bécher on introduit 5,3200 g de NaOH, on dilue avec l'eau distillée puis on ajoute 5 mL d'acide acétique (99%) . Le pH est ajusté à 13 avec du NaOH ou du  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , puis le mélange est introduit dans une fiole jaugée de 1 litre et on complète, avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

### Extraction des ions Cd(II) par la résine Lewatit TP 214

L'extraction des ions  $\text{Cd}^{+2}$  est réalisée dans des erlenmeyers de 25 mL. Un volume de 5mL de la solution de  $\text{Cd}^{+2}$  est mis en contact avec environ 0,0500 g de la résine commerciale Lewatit TP 214 sous des conditions fixées de pH initial, temps d'agitation, concentration initial en  $\text{Cd}^{+2}$ , présence d'un sel, concentration du sel ajouté et température. A la fin de chaque test d'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées et la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

L'extraction est optimisée en étudiant l'influence des paramètres opératoires suivants:



- ❖ L'effet du temps de contact est étudié sur un mélange de 5 mL d'une solution de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$   $1,0 \cdot 10^{-3}$  M avec environ 0,0500 g de la résine lewatite TP214, sous agitation à des temps de contact différents.
- ❖ L'influence de la concentration initiale est examinée en faisant varier la concentration en  $\text{Cd}^{+2}$  de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  mol/L.
- ❖ L'effet du pH initial de la phase aqueuse est également suivi à différentes Valeurs de pH. Le pH est ajusté par l'ajout de solution concentrée HCl ou de NaOH.
- ❖ L'effet de l'ajout de sel et de la force ionique est suivit par l'ajout, à la solution de Cd(II), des quantités mesurées des sels KCl , NaCl ,  $\text{KNO}_3$  et  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .
- ❖ De la même manière, l'influence de la température est réalisée en suivant l'extraction de  $\text{Cd}^{+2}$  à différentes température 25, 35 et 45 °C.

### 5. Dosage de l'ion Cd(II)

L'analyse des solutions de cadmium est suivie par des prélèvements réguliers de (100  $\mu\text{L}$ ) solution de  $\text{Cd}^{+2}$ . On ajoute 3,0 mL de solution tampon (pH = 13) et 200  $\mu\text{L}$  de la solution de l'agent chromogénique (PAN). La densité optique des échantillons est mesurée par spectrophotométrie d'UV-Visible à  $\lambda_{\text{max}} = 575$  nm. La concentration de l'espèce métallique est déterminée par translation sur la courbe d'étalonnage.

## ***Chapitre III***

### ***Résultats et discussions***

## Résultats et discussion

### I- Introduction

Notre travail porte sur l'extraction en phase solide des ions cadmium(II) à partir d'une solution synthétique de nitrate de cadmium(II) par la résine commerciale Lewatit TP 214.

### II- Courbe d'étalonnage de Cd(II) par le PAN

#### 1- Introduction

Pour suivre les variations de la concentration de Cd(II) en phase aqueuse, avant et après extraction, nous avons adopté la spectrophotométrie UV/Visible, en utilisant le complexant PAN, comme moyen de dosage de Cd(II) en phase aqueuse. Le dosage par spectrophotométrie UV-visible nécessite le traçage d'une courbe d'étalonnage.

#### 2- Mode opératoire

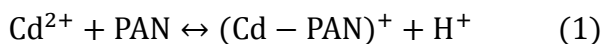
En solution aqueuse, le 4-(2-pyridylazo)-2-naphtol résorcinol (PAN) réagit avec le Cd(II) rapidement pour former un complexe de couleur rouge brique, qui absorbe dans le domaine visible. L'absorbance maximale est enregistrée à  $\lambda_{\max} = 570$  nm.

La mesure des absorbances des solutions de Cd(II)-PAN à des concentrations préparées avec précisions (0,0004, 0,0006, 0,0008, 0,001 mol/L) est réalisée suite à la préparation des mélanges de :

- 200  $\mu$ L de la solution de Cd(II) à analyser,
- 100  $\mu$ L de la solution de PAN  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M,
- 3 mL d'une solution tampon de pH = 13,

Comme référence on prend une solution de 100  $\mu$ L de solution PAN avec 3 mL de solution tampon et 200  $\mu$ L d'eau distillée et l'absorbance est mesurée à  $\lambda_{\max} = 570$  nm,

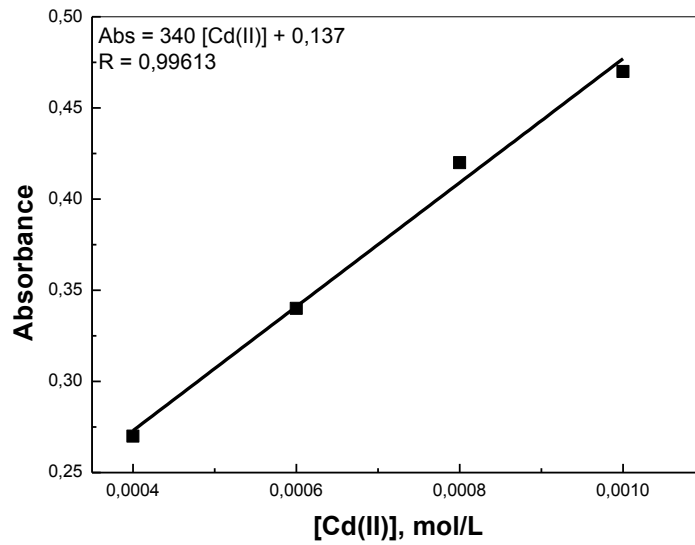
La réaction de formation du complexe de Cd(II) avec le PAN est donnée ci-dessous :



Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 1 est représentés dans la figure 1.

**Tableau 1 :** Absorbances des solutions de Cd(II)-PAN en fonction de leurs concentrations

[Cd <sup>2+</sup> ], mol/L	0,0004	0,0006	0,0008	0,001
Absorbance	0,027	0,34	0,42	0,47



**Figure 1 :** Evolution de l'absorbance d'une solution de Cd-PAN en fonction de sa concentration

La courbe obtenue dans la figure 1, est une droite de coefficient de corrélation,  $R = 0,996$  dans le domaine de concentrations choisis. On remarque que la de Beer-Lambert est respectée dans ce domaine de concentration.

La droite a pour équation :

$$\text{Absorbance} = 0,137 + 340[\text{Cd}^{2+}] \quad (2)$$

De cette équation, on tire la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en Cd(II) soit directement soit après dilution.

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{\text{Absorbance} - 0,137}{340}, \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (3)$$

### III- Etude paramétrique

#### 1- Introduction

La recherche des conditions optimales (conditions physiques et chimiques) pour l'utilisation de la Lewatit TP 214, nous a poussés à faire une étude d'optimisation pour voir les effets des paramètres pH, temps d'agitation, concentration en Cd(II), force ionique et température.

## 2. Effet du pH initial

Le pH (acidité ou basicité), de la phase aqueuse, joue un rôle très important sur l'extraction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par un agent extractant, en effet le pH influe sur le comportement chimique des groupements fonctionnels accessibles de la résine fonctionnalisée ainsi que sur la nature des espèces présentes en solution à un pH donné. L'étude de l'efficacité de la rétention des ions cadmium en fonction du pH va ainsi définir le pH optimal du processus d'extraction. L'effet du pH de la solution aqueuse sur l'extraction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  est examiné dans l'intervalle de pH [1,0 - 6,0]. Le volume traité de la solution de  $\text{Cd(II)}$   $1,0 \cdot 10^{-3}$  M est de 5 mL. La masse de la résine utilisée est prise égale à 0.0500 g. La vitesse d'agitation ( $\emptyset$ ) avec le banc vibrant est maintenue constante à 250 tours par minute (tpm).

Le rendement de l'extraction de  $\text{Cd(II)}$  par la résine Lewatit TP 214 est calculé en utilisant la formule 4 suivante :

$$\text{Rendement, \% (Rdt)} = \frac{\text{absorbance initiale} - \text{absorbance finale}}{\text{absorbance initiale}} \times 100\% \quad (4)$$

La capacité de sorption (mg/g) de  $\text{Cd(II)}$  par la résine Lewatit TP 214 est calculée en utilisant la formule 5 suivante :

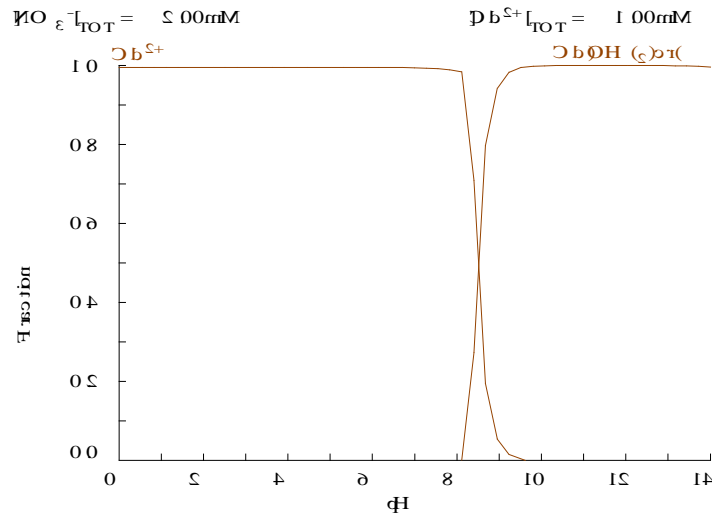
$$\text{Capacité de sorption (q), mg/g} = \frac{\text{concentration}_{\text{initiale}} - \text{concentration}_{\text{finale}}}{\text{masse résine}} \times V \times M \quad (5)$$

Avec :

V : le volume de la solution de  $\text{Cd(II)}$  traité (5,0 mL),

M : la masse molaire de Cd (112,41 g/mol).

La détermination des espèces de  $\text{Cd(II)}$  prédominantes en phase aqueuse et en fonction de la variation du pH est faite par le logiciel MEDUSA. Le logiciel MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) est une interface Windows aux programmes INPUT-SED-PREDOM de MS-DOS qui exécutent les calculs requis pour créer des diagrammes d'équilibre chimique. La base de données utilisée par le logiciel MEDUSA (HYDRA) a été développée par Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Suède ([www.kemi.kth.se](http://www.kemi.kth.se)). Le diagramme donné par ce logiciel est présenté dans la figure 2.

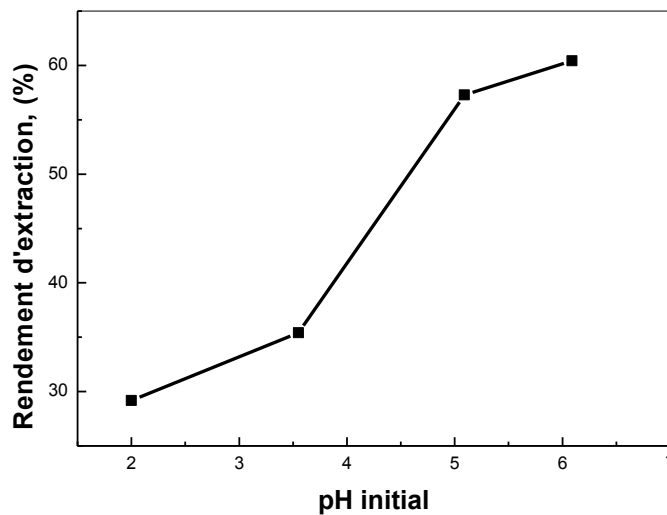


**Figure 2 :** Diagramme de prédominance des espèces de Cd(II), en phase aqueuse, en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA

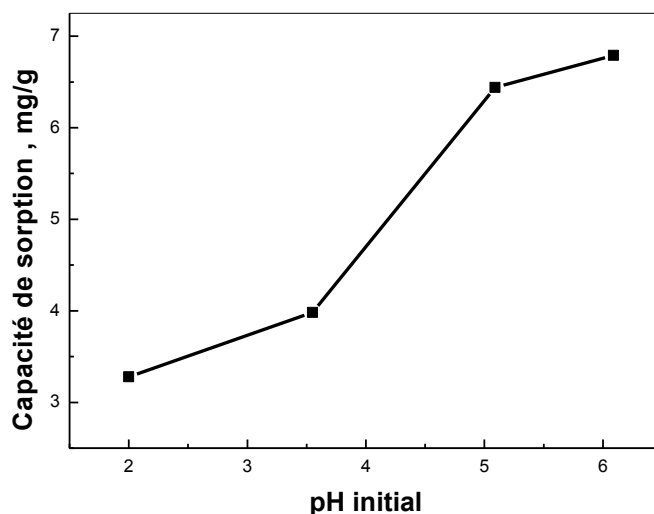
Les résultats obtenus de cette étude sont résumés dans le tableau 2 et dans les figures 3 et 4 suivantes :

**Tableau 02:** Effet de la variation du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction et sur la capacité de sorption de Cd(II)

pH <sub>initiale</sub>	2,0	3,0	5,1	6,1
Rdt, %	29,2	9,4	57,3	60,4
q, mg/g	3,3	1,0	6,4	6,8



**Figure 03:** Effet du pH sur le rendement d'extraction des ions Cd<sup>2+</sup>, [Cd(II)]<sub>i</sub> = 1,0 10<sup>-3</sup> M, m<sub>résine</sub> = 0.0500 g, V = 5 mL, Ø = 250 tpm, t = 60 mn.



**Figure 04:** Effet du pH sur la capacité de sorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $[\text{Cd(II)}]_i = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0.0500 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $\emptyset = 250 \text{ tpm}$ ,  $t = 60 \text{ mn}$ .

Des deux figures 3 et 4, on constate que le rendement d'extraction des ions cadmium ainsi que la capacité de sorption augmentent en fonction du pH et atteignent des maximums respectivement à 61,5% et 6,8 mg/g à pH = 6,1. Ce comportement peut être attribué à :

- A des pH plus faibles, il y a plus d'ions  $\text{H}^+$  libre en solution et une grande concentration en ions  $\text{H}^+$  provoque une compétition d'extraction entre le  $\text{Cd}^{2+}$  et les protons.
- Dans un milieu acidifié par un acide fort, les doublet électronique libres sur les atomes azote et soufre, de la résine Lewatit TP 214, seront bloqués par les  $\text{H}^+$  et ne seront plus disponibles pour former des liaisons de complexation avec le  $\text{Cd(II)}$ ,
- En milieu riche en  $\text{H}^+$ , les  $\text{H}^+$  s'adsorbent fortement sur la résine (adsorption chimique et physique). Cette opération confère à la résine une charge positive rendant ainsi tout approche de  $\text{Cd}^{2+}$  difficile (répulsion électrostatique).
- La spéciation des espèces de  $\text{Cd(II)}$  prédominantes en phase aqueuse dans le domaine de pH considéré montre qu'il n'y a qu'une espèce prédominante (100%) et c'est le  $\text{Cd}^{2+}$  libre (figure 2), donc la spéciation du  $\text{Cd(II)}$  n'influe pas sur l'évolution de l'extraction du  $\text{Cd(II)}$  avec la variation du pH de la phase aqueuse

A des pH supérieurs, on remarque la précipitation des ions cadmium sous forme  $\text{Cd(OH)}_2$ .

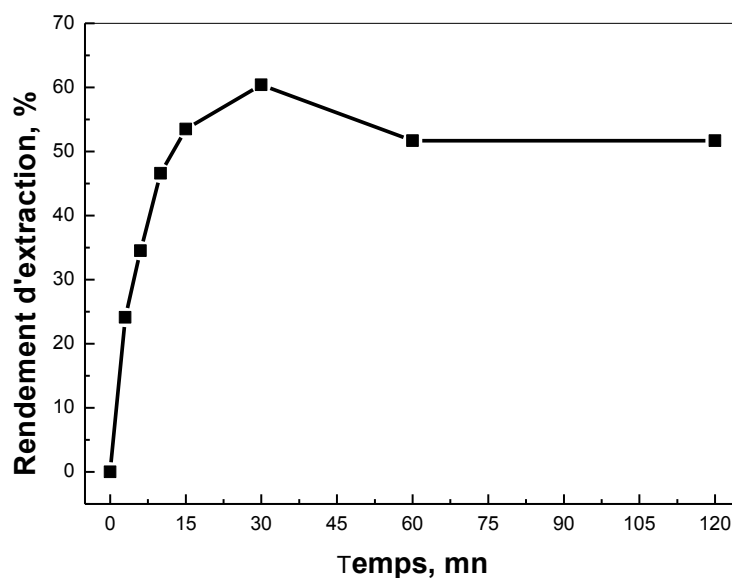
### 3. Effet du temps d'agitation

Des études antérieures de l'extraction des ions métalliques ont montrés que le temps d'agitation est un paramètre clé dans le processus d'extraction. Dans ce travail, l'effet du temps

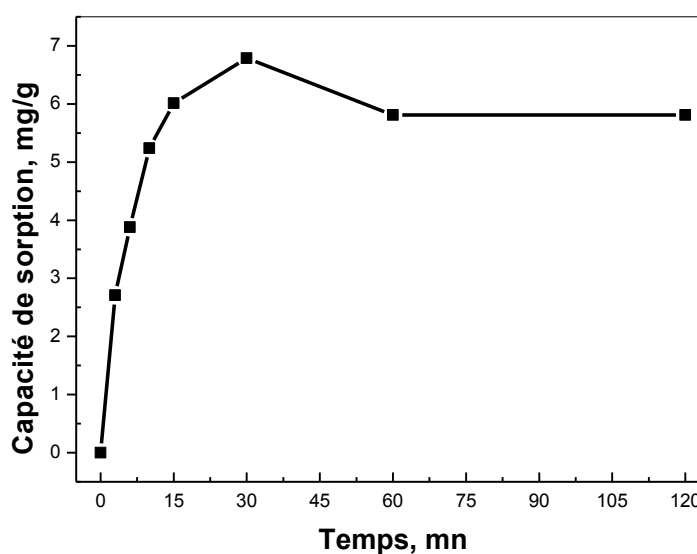
d'agitation est étudié pour une concentration en cadmium égale à  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M. Les résultats trouvés sont résumés dans le tableau 3 et représentés dans les figures 5 et 6.

**Tableau 3 :** Evolution du rendement et capacité d'extraction en fonction du temps d'agitation

t, mn	0	3	6	10	15	30	60	120
Rdt, %	0,00	24,1	34,5	46,6	53,5	60,4	51,7	51,7
q, mg/g	0,00	2,71	3,9	5,2	6,0	6,8	5,8	5,8



**Figure 05 :** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction de Cd(II),  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $[\text{Cd(II)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $\emptyset = 250$  tpm,  $m_{\text{résine}} = 0,050$ g,  $V_{\text{aq}} = 5$  mL



**Figure 06 :** Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de Cd(II),  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $[\text{Cd(II)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $\emptyset = 250$  tpm,  $m_{\text{résine}} = 0,050$ g,  $V_{\text{aq}} = 5$  mL.



Des deux figures 5 et 6, on observe que le rendement d'extraction et la capacité de sorption augmentent très rapidement dans l'intervalle de temps [0 – 15 mn], puis la vitesse d'extraction commence à diminuer pour atteindre l'équilibre après un temps égal à 60 minutes.

Les résultats obtenus montrent l'existence de trois étapes phases; la première rapide, la deuxième lente et une troisième d'équilibre. Ceci est dû à la grande disponibilité des sites actifs libres sur l'extractant et à une plus grande abondance des ions Cd(II) au début du processus de l'extraction et qui deviennent faibles au fur et à mesure qu'on avance dans le temps. L'arrêt dans l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption, après 60 minutes, indique la saturation de la résine dans nos conditions de travail.

La légère diminution du rendement, au alentour du temps d'équilibre, peut être attribuée à :

- ✓ L'erreur de dosage (< 5%),
- ✓ Au fait que le complexe formé entre l'extractant et le Cd(II) est stable cinétiquement mais moins stable thermodynamiquement. Il se forme rapidement mais il se décompose avec le temps.

Le temps d'équilibre enregistré pour cette résine est très acceptable en le comparant avec d'autres matériaux extractants cités dans la littérature (tableau 4)

**Tableau 4 :** Comparaison des temps d'équilibre entre la résine Lewatit TP 214 et d'autres matériaux complexants

Matériaux extractants	t <sub>équilibre</sub> , mn	Réf.
le grignon d'olive et les noyaux de dattes	120	60
Résine de Merrifield organophosphorée	180	61
Résine lewatit TP 214	60	

#### 4. Modèles cinétique de la sorption des ions Cd(II) par al Lewatit TP 214

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de l'extraction des ions Cd(II) par la résine Lewatit TP 214, nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

La forme linéaire du modèle pseudo premier ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

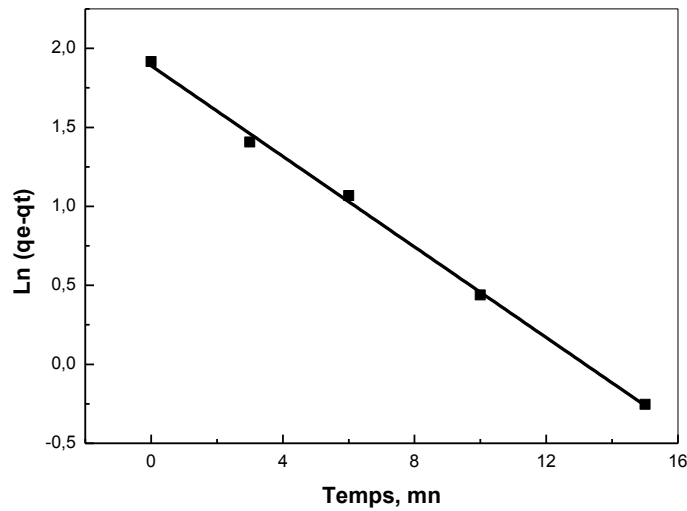
La forme linéaire du modèle pseudo second ordre est exprimée par l'équation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

où  $K_1$  ( $\text{mn}^{-1}$ ) et  $K_2$  ( $\text{g}/\text{mg}.\text{mn}$ ) sont les constantes de vitesse de chaque modèle,  $q_t$  et  $q_e$  ( $\text{mg}/\text{g}$ ) sont les quantités de Cd(II) retenus, respectivement au temps  $t$  et à l'équilibre.

**a- modèle du pseudo premier ordre**

La figure 7 suivante, représente la courbe donnant  $\text{Ln}(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  (équation (6) du modèle pseudo premier ordre).



**Figure 7:** Application du modèle de pseudo-premier ordre à l'extraction des ions Cd(II),  $[\text{Cd(II)}]_i = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\emptyset = 250 \text{ tpm}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,0500 \text{ g}$ ,  $V_{\text{aq}} = 5 \text{ mL}$ .

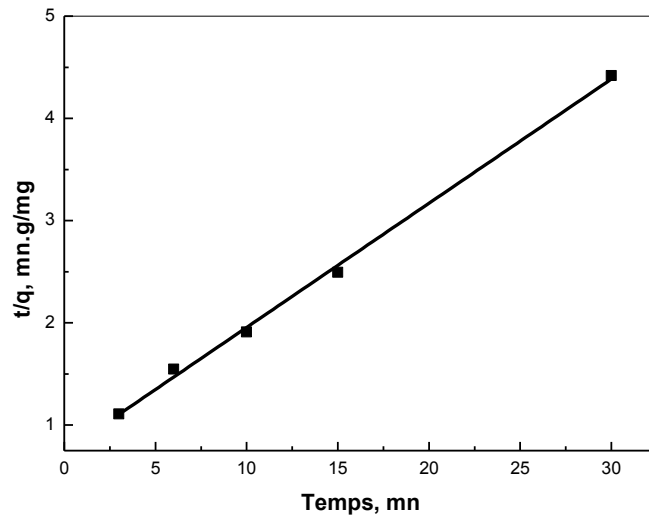
De cette figure, et en assimilant la courbe à une droite et définissant son équation (équation 6). De la comparaison des deux équations 6 et 8, on tire les constantes  $k_1$  (constante de la vitesse du processus d'extraction),  $q_e$  (capacité de rétention théorique) et  $R^2$  (le carré du coefficient de corrélation) représentées dans le tableau 5.

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = 1,89005 + 0,14338t \tag{8}$$

**b- modèle du pseudo second ordre**

De la même manière qu'avec le modèle précédent, l'application du modèle pseudo second ordre sur les résultats de l'étude de l'effet de temps d'agitation a donné la figure 8. L comparaison de l'équation(9) de la droite obtenue et l'équation (7), on tire les constantes  $k_2$  (constante de la vitesse du processus d'extraction),  $q_e$  (capacité de rétention théorique) et  $R^2$  (le carré du coefficient de corrélation) données dans le tableau 5.

$$\frac{t}{q_t} = 0,74017 + 0,12149 t \quad (9)$$



**Figure 8:** Application du modèle cinétique du pseudo second ordre  $[Cd(II)]_I = 10^{-3}$  M,  $\varnothing = 250$  tpm,  $m_{résine} = 0,050$ g,  $V_{aq} = 5$  mL.

**Tableau 5 :** Les données cinétiques de sorption de Cd(II)

Modèle/variables	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre
$R^2$	0,998	0,997
$q_e$ (mg/g) expé	6,789564	6,789564
$q_e$ Theorie	6,6 mg/g	8,2 mg/g
K	-0,143 mn <sup>-1</sup>	0,121 g/mg.mn

On remarque clairement, du tableau 5, que le modèle cinétique du pseudo premier ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux. ( $R^2$  le plus élevé et  $q_e$  expérimentale plus proche de  $q_e$  théorique qu'avec le modèle du pseudo second ordre).

### 5. Etude de la diffusion des ions Cd(II)

La diffusion des ions métalliques de la phase liquide (solution) vers la phase solide (extractant) inclut plusieurs étapes:

- Diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant (diffusion à travers le film liquide),
- Diffusion des ions de la surface des grains de la résine Lewatit TP 214 vers l'intérieur (pores et cavités) (diffusion intra-particule),
- Réactions chimiques entre les ions métalliques de Cd(II) et les sites actifs de la résine (diffusion par réactions chimiques).

Dans cette partie de mémoire, ces trois modèles de diffusion sont utilisés pour décrire le processus d'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214.

La littérature nous informe que :

❖ si la diffusion externe (diffusion à travers le film liquide) est l'étape limitante dans le processus de sorption, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation 10 :

$$-\ln(1 - F) = Kt \quad (10)$$

❖ Si le processus de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particule, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation 11 :

$$-\ln(1 - F^2) = Kt \quad (11)$$

Dans les équations 4 et 5, la constante cinétique, k est défini par l'expression 12 :

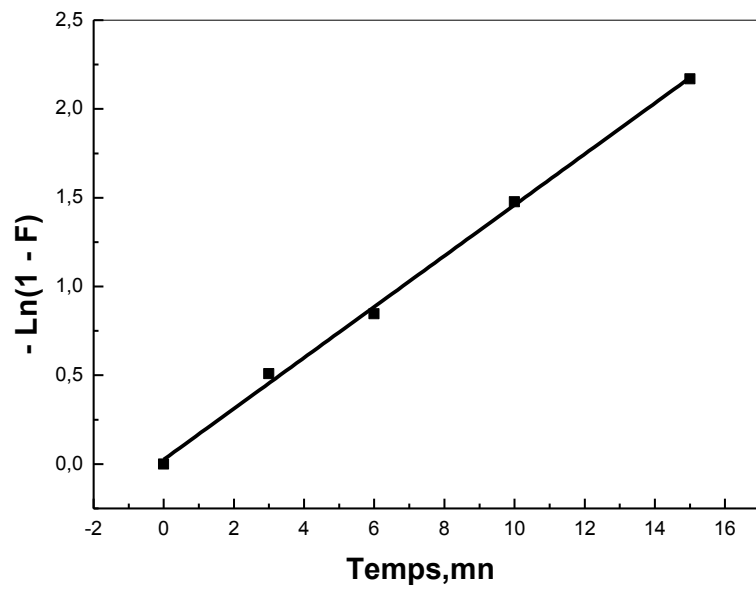
$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (12)$$

❖ Si la réaction chimique avec les groupes fonctionnels de la résine contrôle le processus de diffusion, l'expression 13 est envisagée :

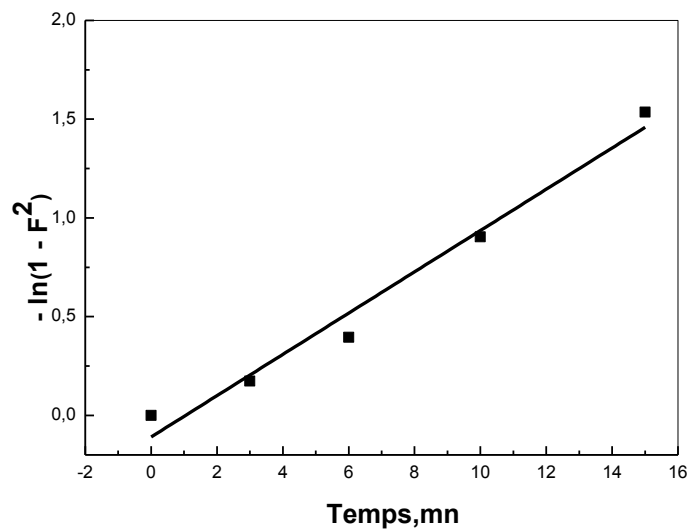
$$3 - 3(1 - F^2)^{3/2} - 2F = Kt \quad (13)$$

où F est le rapport  $\frac{q_e}{C_e}$ ,  $D_r$  est le coefficient de diffusion et  $r_0$  est le rayon moyen des particule de la résine supposées sphériques (0,5 mm).

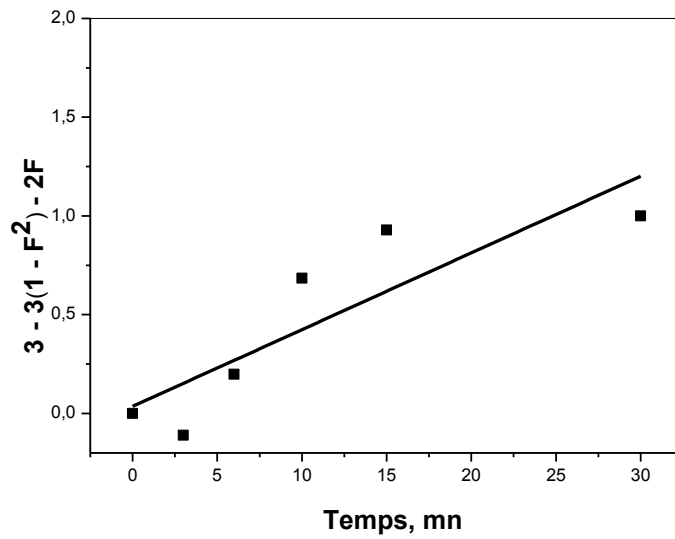
Les résultats obtenus de l'application de ces trois modèles sont donnés sous formes de figures (Figures 9, 10 et 11).



**Figure 9:** Le modèle de diffusion externes des ions Cd(II) sur la résine Lewatit TP214,  $[Cd(II)]_i = 10^{-3}$  M,  $\emptyset = 250$  tpm,  $m_{résine} = 0,050$ g,  $V_{aq} = 5$  mL



**Figure 10:** Le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Cd(II) sur la résine Lewatit TP214,  $[Cd(II)]_i = 10^{-3}$  M,  $\emptyset = 250$  tpm,  $m_{résine} = 0,050$ g,  $V_{aq} = 5$  mL.



**Figure 11:** Diffusion par réaction chimique des ions, Cd(II)  $[Cd(II)]_i = 10^{-3}$  M,  $\varnothing = 250$  tpm,  $m_{résine} = 0,050$ g,  $V_{aq} = 5$  mL.

La comparaison entre les équations de chaque modèle avec l'équation de sa droite trouvée expérimentalement permet de calculer les différentes constantes pour chaque modèle tableau 6.

**Tableau 6:** Paramètres cinétiques de la diffusion de Cd(II) dans la résine lewaitit TP 214

$\ln(1 - F) = Kt$		$\ln(1 - F^2) = Kt$		$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = Kt$	
K, min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	K, min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	K, min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
-0,143	0,998	-0,104	0,977	0,0342	0,765

Du tableau 6, on voit que le processus qui dicte la vitesse d'extraction de Cd(II) est la diffusion des espèces Cd(II) à travers le film liquide (diffusion externe).

L'équation 12 permis de calculer la valeur du coefficient de diffusion  $D_r$  qui est donné dans le tableau 7 suivant, pour deux concentrations différentes de Cd(II).

**Tableau 7:** Coefficients de diffusion pour la diffusion externe des ions Cd(II)

modèle	$-\ln(1 - F) = Kt$
K, min <sup>-1</sup>	0,143
$D_r 10^5$ , cm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup>	3,625

## 6. Effet de la concentration initiale des ions cadmium

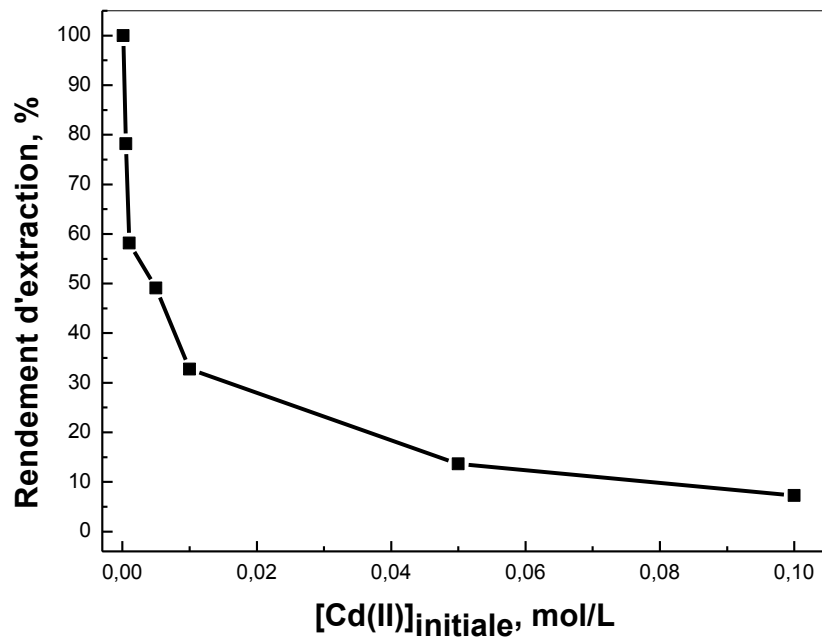
La concentration initiale, en phase aqueuse, est un facteur qui influe très fortement sur le transfert de Cd(II) de la phase aqueuse vers la phase solide (résine). Dans cette partie de

notre étude, nous avons effectué des tests d'extraction du Cd(II), par la résine Lewatit TP 214, à différentes concentrations comprises entre  $[0,1 \cdot 10^{-3} - 0,1 \text{ M}]$

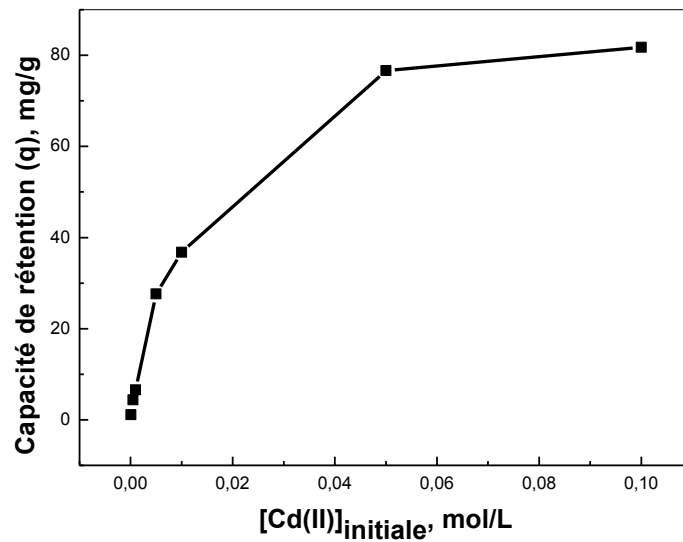
Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5 est représentés dans les figures 12 et 13.

**Tableau 8** Evolution du rendement et capacité en fonction de la concentration du Cd(II)

$C_{\text{initiale}}$	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001	0,0005	0,0001
Rdt, %	7,30	13,64	32,73	49,10	58,20	78,20	100
q, (mg/g)	81,75	76,64	36,79	27,59	6,54	4,39	1,12



**Figure.12:** Effet de la concentration initiale sur le rendement d'ext raction de Cd(II),  $pH_i = 5,0$ ,  $\emptyset = 250 \text{ tpm}$ ,  $m_{\text{résine}} = 0,050\text{g}$ ,  $V_{\text{aq}} = 5 \text{ mL}$ ,  $t = 60 \text{ mn}$ .



**Figure.13:** Effet de la concentration initiale sur la capacité de rétention d'extraction de Cd(II),  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $\text{Ø} = 250$  tpm,  $m_{\text{résine}} = 0,050\text{g}$ ,  $V_{\text{aq}} = 5$  mL,  $t = 60$  mn.

Les figures 12 et 13 montrent que l'augmentation de concentration des ions Cd(II), en phase aqueuse, provoque:

- A une concentration initiale inférieure à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M, le rendement d'extraction augmente jusqu'à 100%
- A une concentration initiale supérieure à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M, le rendement d'extraction diminue jusqu'à atteindre 7,3% à une concentration égale à 0,10 M.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'à une concentration supérieure à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M, la résine se sature en ions Cd(II).

- A une concentration initiale inférieure ou égale à 0,05 M, la capacité de sorption de la résine augmente rapidement jusqu'à atteindre 76,84 mg/g.
- A une concentration initiale supérieure à 0,05 M, la capacité de sorption de la résine augmente doucement pour atteindre 81,75 mg/g.

En effet une solution saturée en ions métalliques favorise la diffusion des ces ions vers les sites complexant de la résine Lewatit TP 214.

## 7. Isotherme d'adsorption des ions Cd(II)

Dans cette partie du travail, le mécanisme d'adsorption des ions cadmium par la résine Lewatit TP214 est étudié par deux modèles: l'isotherme de Langmuir (Langmuir II) et l'isotherme de Freundlich.



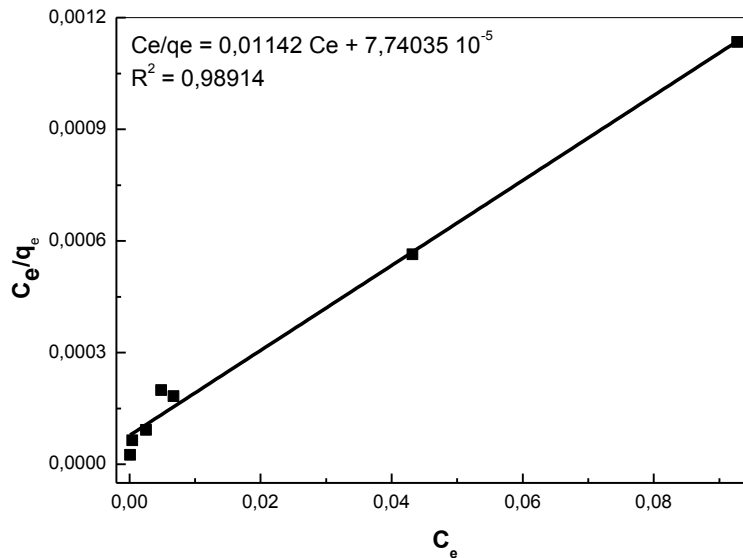
**a- Isotherme de Langmuir**

L'application de l'équation 14 (Langmuir 2) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en Cd(II) sur la capacité de sorption (q) (tableau 9) a donné les résultats présentés dans la figure 14.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + c_e \frac{1}{q_m} \quad (14)$$

**Tableau 9 :** Evolution du rapport  $c_e/q_e$  en fonction de  $c_e$

$c_e$	0,00093	0,00086	0,000673	0,00069	0,00051	0,00042	0,00011
$c_e/q_e$	$8,3210^{-7}$	$1,5610^{-6}$	$6,4110^{-6}$	$9,7410^{-6}$	$1,0110^{-5}$	$6,3910^{-5}$	$2,4810^{-5}$



**Figure 14 :** Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cd(II), V =5 ml, m= 0.030 g, Ø = 250 tpm, pH=5,0

La capacité d'adsorption maximale  $q_m$  de Cd(II) et la constante de Langmuir  $K_L$  sont déterminées, respectivement, à partir la comparaison entre l'équation (15) expérimentale tirée de la courbe  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  et l'équation (14). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 11.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + c_e \frac{1}{q_m} \quad (15)$$

$$1/q_m = 0,01142 \Rightarrow q_m = 87,56$$

$$\frac{1}{q_m K_L} = 7,74035 \cdot 10^{-5} \Rightarrow K_L = \frac{1}{87,56 \times 7,74035 \cdot 10^{-5}} = 147,55$$

**b- Isotherme de Freundlich**

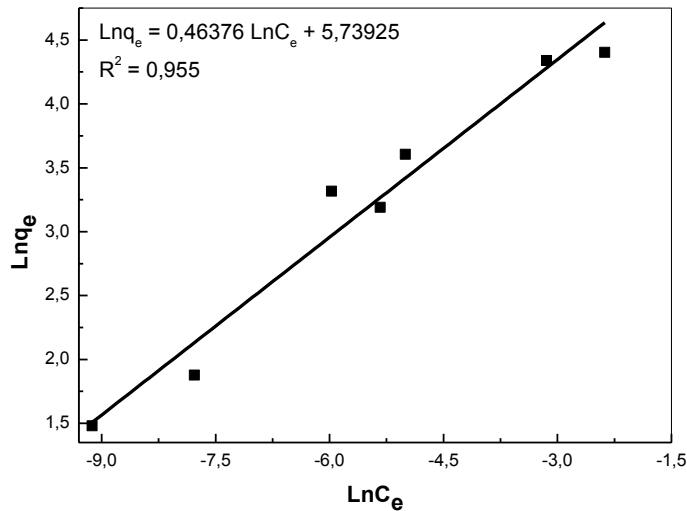
L'isotherme d'adsorption de Freundlich représente la relation entre la quantité de Cd(II) adsorbée par unité de masse de la résine Lewatit 214 ( $q$ , mg/g) et sa concentration en phase aqueuse à l'équilibre ( $C_e$ , mol/L). Les constantes  $K_F$  et  $n$  sont indicatives respectivement de la capacité et de l'intensité de la sorption. Ce modèle a comme expression linéaire l'équation 15 suivante :

$$\ln q_e = \ln k_f + n \ln c_e \quad (16)$$

L'application de l'équation linéaire de Freundlich (équation 16) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en Cd(II) sur la capacité de sorption ( $q$ ) (tableau 7) a donné les résultats présentés dans la figure 15.

**Tableau 10:** Evolution de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$

$\ln c_e$	-6,98	-7,05	-7,30	-7,27	-7,58	-7,78	-9,12
$\ln q_e$	7,01	6,31	4,65	4,26	3,92	1,87	1,48



**Figure 15 :** Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Cd(II),  $V = 5$  ml,  $m = 0.050$  g,  $\varnothing = 250$  tpm,  $pH_i = 5,0$

Les constantes  $K_F$  et  $n$  sont déterminés graphiquement à partir l'équation de Freundlich (16) et l'équation(17) obtenue pour la droite supposée de la figure 15 (tableau 11).

$$\ln q_e = 5,73925 + 0,46376 \ln c_e \quad (17)$$

$$\Rightarrow n = 0,463$$

$$\ln K_F = 5,74, \Rightarrow K_F = 311,06$$

**Tableau 11 :** Paramètres calculés des isothermes de Langmuir et de Freundlich

Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich
$R^2 = 0,989$	
$q_m$ (théo.) = 87,56 mg/g	$R^2 = 0,955$
$q_m$ (exp) = 81,72 mg/g	$K_F = 311,06$
$K_L = 147,55$	$n = 0,464$

D'après les valeurs des constantes du tableau 8, l'isotherme de Langmuir ( $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ ) décrit mieux le phénomène d'adsorption de Cd(II) sur la résine fonctionnalisée ( $R^2$  le plus élevé). On remarque, aussi, que la capacité de sorption maximale trouvée expérimentalement ( $q_m = 81,72$  mg/g) est presque égale à celle trouvée théoriquement ( $q_m = 87,56$  mg/g).

## 8. Effet de l'ajout des sels en phase aqueuse

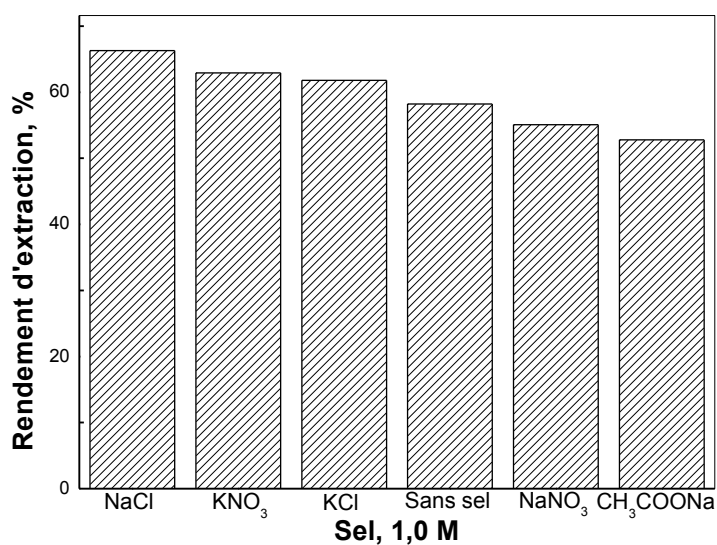
### a) -Effet de la nature du sel ajouté

L'extraction d'un métal spécifié à partir d'une solution réelle est souvent compliquée par la présence d'éléments interférant. La majorité de ces éléments résulte des traitements acide et/ou basique de la matrice contenant notre métal, et sont des sels d'acides et de bases fortes, tels que le NaCl, KNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, KCl et NaNO<sub>3</sub> à une concentration égale à 1,0 mol/L. A des volumes égaux à 5,0 ml de la solution contenant le Cd(II), on ajoute des masses calculées de chaque sels pour avoir la concentration 1,0 mol/L, on ajoute 0,0500 g de la Lewatit TP 214 et le mélange est agité sur un banc vibrant pendant 60 minutes. Après ce temps, le métal présent dans la phase aqueuse est déterminé par dosage.

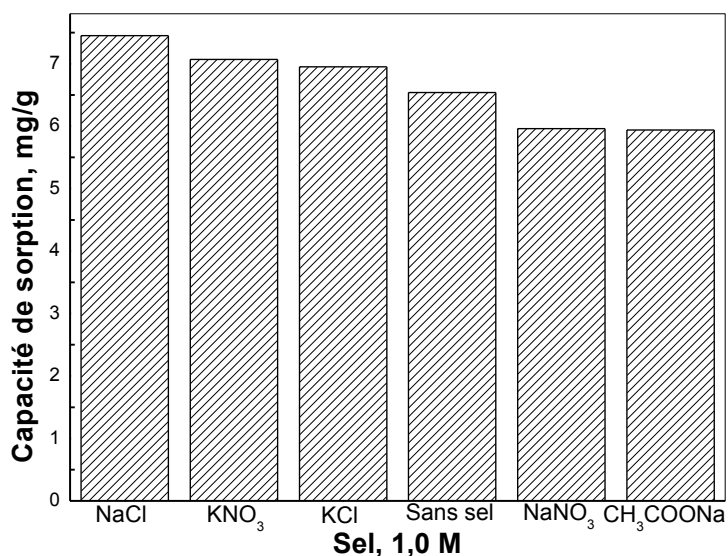
Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 12 et les figures 16 et 17 suivantes :

**Tableau 12:** Evolution du

Sel	NaCl	KNO <sub>3</sub>	KCl	Sanssel	NaNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COONa
Rdt, %	66,3	62,9	61,8	58,20	55,1	52,8
q,mg/g	7,45	7,07	6,95	6,54	5,96	5,94



**Figure 16 :** Variation du rendement d'extraction de Cd(II) en fonction du sel ajouté en phase aqueuse,  $m = 0,050$  g,  $V = 5$  mL,  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $t = 60$  mn



**Figure 17 :** Variation de la capacité de sorption de Cd(II) en fonction du sel ajouté en phase aqueuse.  $m = 0,050$  g,  $V = 5$  mL,  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $t = 60$  mn

Les deux figures précédentes (figures 16 et 17) montrent que l'augmentation de la présence des sels NaCl et KNO<sub>3</sub> favorise légèrement l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214. Par contre l'ajout des trois sels, KCl, NaNO<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>COOH, influe négativement sur le processus d'extraction.

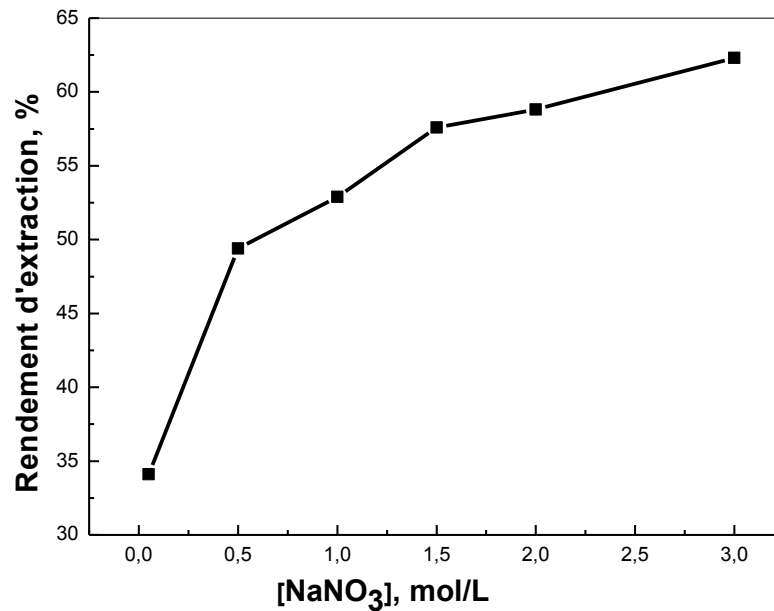
**b)- Effet de la force ionique de la phase aqueuse**

Le but de cette partie est de voir l'influence de la force ionique, de la phase aqueuse, par ajout du sel NaNO<sub>3</sub> à différentes concentrations, sur l'extraction du Cd(II).

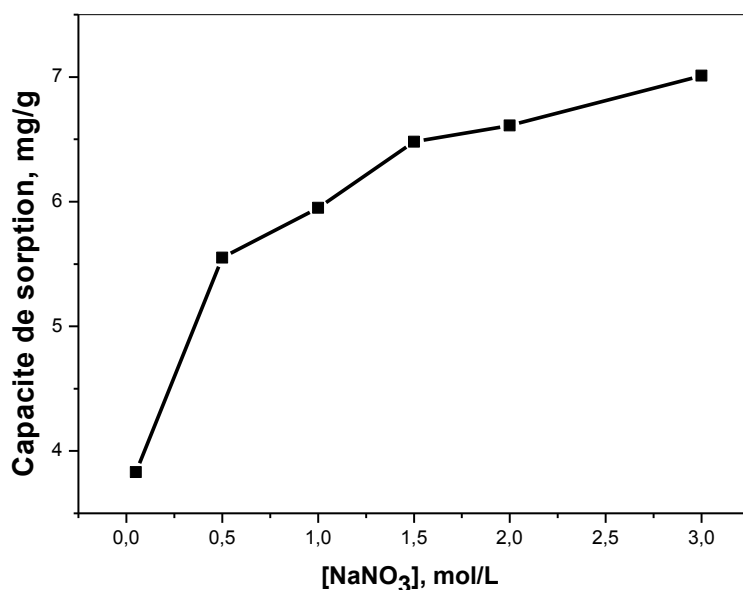
Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 13 et schématisés dans les figures 18 et 19 suivantes :

**Tableau13 :** Variation dans le rendement d'extraction et dans la capacité de sorption de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214 en fonction de la concentration de NaNO<sub>3</sub> dans la phase aqueuse

[NaNO <sub>3</sub> ], mol/L	0,05	0,5	1	1,5	2	3
Rdt, %	34,1	49,4	52,9	57,6	58,8	62,3
q, mg/g	3,83	5,55	5,95	6,48	6,61	7,01



**Figure 18:** Variation du rendement d'extraction de Cd (II) en fonction de la concentration de NO<sub>3</sub> en phase aqueuse, m = 0,0500 g, V = 5mL, pHi = 5,0, [Cd<sup>2+</sup>]<sub>i</sub> = 1,0 10<sup>-3</sup> mol/L, t = 6 mn



**Figure 19:** Variation de la capacité d'extraction de Cd (II) en fonction de la concentration de NO<sub>3</sub> en phase aqueuse, m = 0,0500 g, V = 5mL, pHi = 5,0, [Cd<sup>2+</sup>]<sub>i</sub> = 1,0 10<sup>-3</sup> mol/L, t = 6 mn

Les figures 18 et 19, montre que l'ajout du sel NaNO<sub>3</sub> dans la phase aqueuse à faible concentration entraine une diminution du rendement d'extraction de Cd(II), le rendement chute de 58,2 à 34,1% lorsque la concentration en NaNO<sub>3</sub> augmente de 0,0 à 0,05 mol/L. Par contre, lorsqu'on augmente la concentration de 0,05 à 3,0 mol/L, le rendement d'extraction augmente de 34,1 à 62,3%.

La diminution du rendement d'extraction, à faible concentration de sel, peut être attribuée à une compétition entre le Na<sup>+</sup> avec le Cd<sup>2+</sup> dans la sorption sur la résine. L'augmentation du rendement d'extraction à des concentrations en NaNO<sub>3</sub> allant de 0,05 à 3,0 mol/L peut être expliqué par une augmentation de la force ionique de la phase aqueuse ce qui pousse le Cd<sup>2+</sup> à plus s'adsorbé sur la résine.

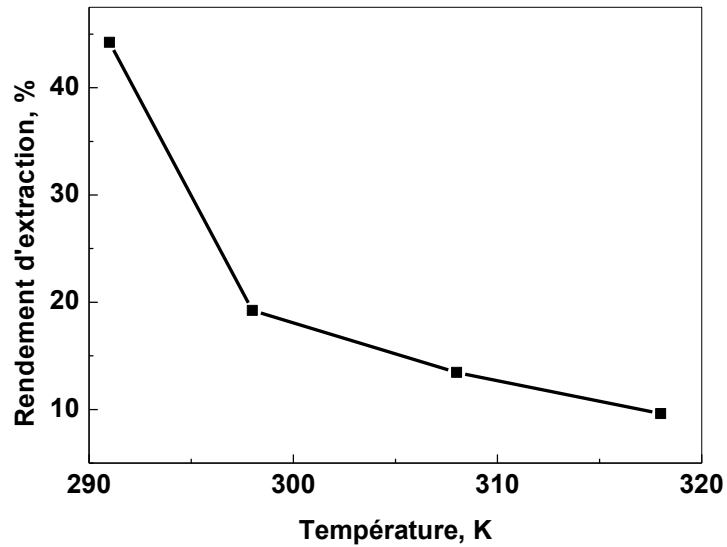
## 9. Effet de la température

### a)- Efficacité du procédé d'extraction

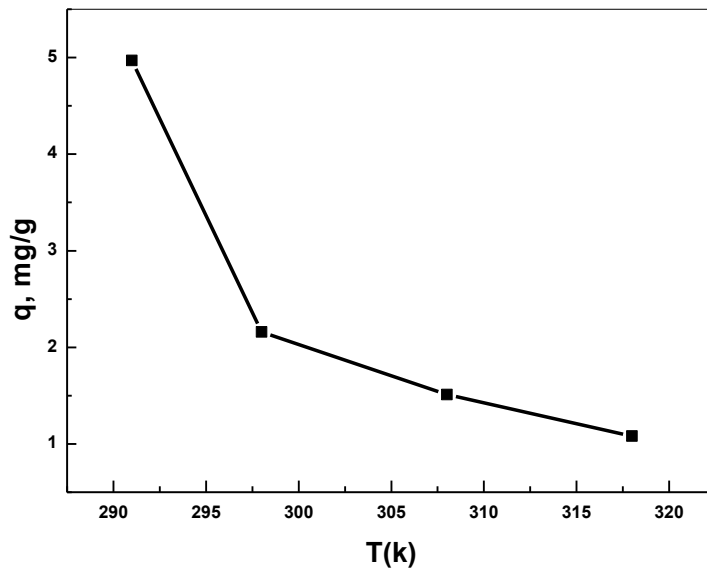
La recherche de l'effet du chauffage sur le processus d'extraction est une étude importante pour minimiser l'utilisation d'énergie en essayant d'avoir la meilleure efficacité. Cette étude est réalisée en effectuant des extractions aux températures 18, 25, 35 et 45 °C ± 2 °C dans un bain marie et sur un agitateur magnétique munit d'un régulateur de température. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 14 et les figures 20 et 21 suivantes :

**Tableau 14 :** Evolution du rendement et capacité de sorption du Cd(II) en fonction de la température

Température <sup>o</sup>	291	298	308	318
Rdt, %	44,23	19,23	13,46	9,61
q, mg/g	4,97	2,16	1,51	1,08
(1/T), K <sup>-1</sup>	0,0034364	0,0033557	0,0032467	0,0031446
LnK	-0,2318	-1,4351	-1,8607	-2,2407



**Figure 20:** L'effet de la température sur le rendement d'extraction de Cd(II),  $[Cd(II)]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $pH_i = 5,0$ ,  $\emptyset = 250$  tpm,  $m_{résine} = 0,050$ g,  $V_{aq} = 5$  mL,  $t = 60$  mn.



**Figure 21:** L'effet de la température sur la capacité d'extraction de Cd(II),  $[Cd(II)]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $pH_i = 5,0$ ,  $\emptyset = 250$  tpm,  $m_{résine} = 0,050$ g,  $V_{aq} = 5$  mL,  $t = 60$  mn.

La courbe de la figure 9 montre qu'une augmentation de la température, dans le domaine  $[18 - 45 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}]$  au quel l'extraction est réalisée, fait diminuer le rendement d'extraction. Le rendement d'extraction passe de 44,2 à 9,6% lorsque la température augmente de 18 à 45  $^\circ\text{C}$ . De même La courbe de la figure 10 montre qu'une augmentation de la température, dans le même domaine, fait diminuer la capacité de sorption de résine de 4,97 à 1,08 mg/g. Ces résultats peuvent être attribués à:

- Une possible augmentation de l'hydrophobie de la résine avec le chauffage,
- La nature exothermique du processus d'extraction,
- Un possible gonflement des billes de la résine qui change la morphologie de la résine (changement dans la taille et le nombre des pores et cavités).

#### b)- Calcul des paramètres thermodynamique

L'étude de l'effet de température (tableau 6) a permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction tels que l'enthalpie ( $\Delta H$ ), l'entropie ( $\Delta S$ ) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs,  $\Delta G$ ). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés par la méthode des pentes en utilisant les équations suivantes:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (18)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (19)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

De ces deux équations (18 et 20), on tire l'équation 10 suivante :

$$\ln K = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (21)$$

Ou :

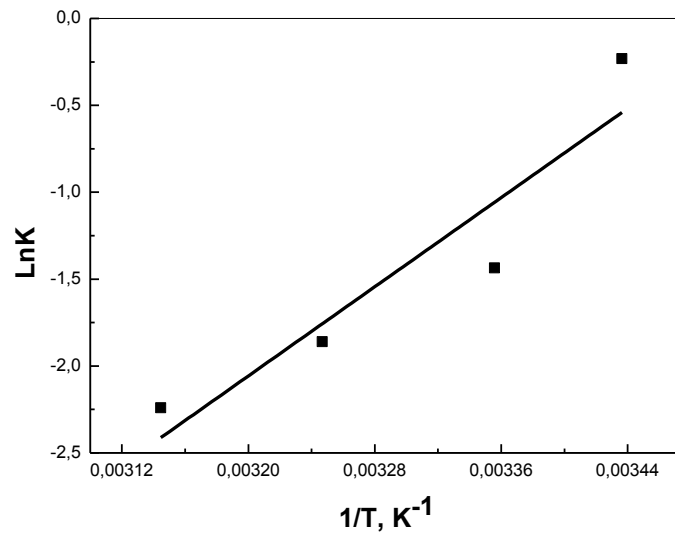
K est la constante de l'équilibre de l'extraction (coefficient de partage de l'ion cadmium(II) entre les deux phases aqueuse et résine solide),

T est la température exprimée en Kelvin,

R est la constante des gaz parfaits (8,314 j/mol.K).

La courbe qui donne les variations sur le logarithme népérien de K en fonction de  $1/T$  est donnée dans la figure 22.





**Figure 22:** Evolution de  $\ln K_d$  sur  $1/T$  d'extraction de Cd(II),  $[Cd(II)]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $pH_i = 5,0$ ,  $\emptyset = 250$  tpm,  $m_{résine} = 0,050$ g,  $V_{aq} = 5$  mL,  $t = 60$  mn.

On remarque que cette courbe est une droite d'expression 22 suivante :

$$\ln K_d = -\frac{6414,902}{T} - 22,584861 \quad (22)$$

Avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,878$

La comparaison entre les deux équations 21 et 22, permet de calculer  $\Delta H$  et  $\Delta S$ .

$$-22,584861 = \frac{\Delta S}{R} \Rightarrow \Delta S = -22,584861 * 8,314 = -187,73 \text{ j/mol.K}$$

et

$$6414,902 = -\frac{\Delta H}{R} \rightarrow \Delta H = -6414,902 * 8,314 = -53,33 \text{ k}$$

Les grandeurs thermodynamiques calculées sont présentées dans le tableau 15 suivant :

**Tableau15:** Grandeurs Thermodynamiques de l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214

	$\Delta H, (kJ/mol)$	$\Delta S, (J/mol.K)$	$\Delta G (kJ/mol)$			
Température(K)	-	-	291	298	308	318
Valeurs	-53,33	-187,73	-0,56	-3,55	-4,76	-5,92

De ce tableau on peut conclure que :

- ❖ La valeur négative de  $\Delta H$  montre le caractère exothermique de l'extraction,
- ❖ Les valeurs négatives des  $\Delta G$  montrent que l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214 est un processus spontané,

- ❖ La valeur négative de  $\Delta S$  indique la diminution du désordre dans le milieu par la formation de complexes plus stable dans la phase solide (résine).

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude sur l'extraction en phase solide des ions de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214. Après avoir présenté quelques généralités sur l'extraction liquide-solide, les métaux lourds et les méthodes spectrophotométriques UV/visible pour la quantification des cations Cd(II) en phase aqueuse en utilisant comme complexant le PAN

Les travaux entrepris ont permis de cerner l'influence de certains paramètres expérimentaux étudiés, tels que le pH de la phase aqueuse, la concentration de la phase aqueuse en Cd(II), la force ionique des solutions et la température. Les résultats les plus importants obtenus lors de cette étude peuvent être résumés à:

- ✚ Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction est de 60 minutes,
- ✚ Le rendement d'extraction et la capacité de sorption du Cd(II) augmente avec l'augmentation du pH initial et à concentration initiale en Cd(II) égale à  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L et à pH = 5, le rendement maximal trouvé est de 60,4%, alors que la capacité de sorption est de 6,8 mg/g,
- ✚ L'augmentation de la concentration initiale en Cd(II) au delà de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/L provoque une diminution du rendement d'extraction, par contre, la capacité de sorption de la résine continue à augmenter jusqu'à atteindre un maximum égale à 81,75 mg/g à une concentration en Cd(II) égale à 0,1 mol/L.
- ✚ l'ajout des sels NaCl et KNO<sub>3</sub> favorise légèrement l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 214, par contre l'ajout des trois sels, KCl, NaNO<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>COOH, influe négativement sur le processus d'extraction.
- ✚ L'augmentation de la concentration de NaNO<sub>3</sub> qui augmente la force ionique de la phase aqueuse provoque l'augmentation de rendement d'extraction,
- ✚ L'augmentation de la température de l'extraction de 18 °C à 45 °C fait diminuer le rendement d'extraction. La valeur négative de  $\Delta H$  montre le caractère exothermique du processus. Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent que le processus d'extraction est spontané.
- ✚ Le processus d'extraction est contrôlé par une cinétique du pseudo premier ordre,
- ✚ l'isotherme de Langmuir (forme II) est la plus adéquate dans la description des données expérimentales d'adsorption des ions cadmium,
- ✚ L'étude diffusionnelle a montré que la diffusion externe (diffusion à travers le film liquide) est l'étape limitante de la cinétique de sorption.

Tous ces points nous ont permis de tirer les conditions optimales d'extraction liquide-solide de Cd(II) par la résine lewatit TP 214

- ❖ Un temps d'agitation égale à 60 min,
- ❖ Une concentration initiale en Cd(II) métal inférieure ou égale à 0,05 mol/L,
- ❖ Un pH en phase aqueuse compris entre 5,1 et 6,1,
- ❖ Une faible température (ambiante à la limite).

## REFERENCES

- [1] Gray J.S., McIntyre A.D., Stern J., (1992), Manuel des méthodes de recherche sur l'environnement aquatique, FAO Document technique sur les pêches, N°324, Rome, 53 p, 1-2
- [2] <http://www.cieau.com/> (Centre d'Information sur l'Eau).
- [3] Roques H., (1980), Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, volume 1, 2<sup>ème</sup> édition, Technique et Documentation, Lavoisier Paris, 132-145.
- [4] Huynh T.M.D., Impacts des Métaux Lourds sur L'interaction Plante/Ver de terre/Microflore tellurique. Thèse de doctorat (2009). Université Paris Est-France.
- [5] Viala A., Elément de toxicologie', Editeur Lavoisier, (1998).
- [6] Laffont L., Fractionnement des isotopes stable de mercure bolivienne et dans les cheveux de populations humaines exposées, Thèse de doctorat (2009). Université de Toulouse-France.
- [7] Nriagu J. O., Pacyna J.M., Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace elements. Nature, 333 (1988).
- [8] Conseil supérieur d'hygiène publique de France, section de l'alimentation et de la nutrition: « Plomb, Cadmium et Mercure dans l'environnement : évaluation et gestion du risque».
- [9] Institut de Veille Sanitaire. Pertinence d'un dépistage du saturnisme et de mesures de l'imprégnation de la population en cadmium sur le secteur de Mortagne-du-Nord Rapport final Réalisé par DIADEIS-Paris, (2008).
- [9] Urbietta C., pollution par le cadmium dans les pertuis charentais, Master de Chimie, Faculté des Sciences de Bordeaux-1-France 2008.
- [10] Sammut M., spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III- France, 2007
- [11] Brignon J.M, Cadmium et ses dérivés; INERIS–DRC–MECO, Mai 2005.
- [12] Villa A., Intoxication par le cadmium, Centre antipoison de Paris-France, 2011.
- [13] [www.lenntech.com/Français/métaux\\_lourds.htm](http://www.lenntech.com/Français/métaux_lourds.htm), « cadmium, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement, 1998–2008.
- [14] Peter R.W., Ku Y., Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metal from industrial wastewaters. AIChE Symp. Series: Separation of heavy metal and other trace contaminants, 81(243) (1985) 165-203.
- [15] Tels M., Advances in treating heavy metals containing wastes. Resources and Conservation, 14 (1987) 71-92.

- [16] Lankford .P.W., Removal of metal to nontoxic levels. *Toxic. Reduct. Ind. Effluents*, (1990) 98-124.
- [17] Verma .N, Rehal R., Rao A.L.J., Scavenging toxic heavy metal ions from industrial waste waters – A survey, *Intern. J. Environmental Studies*, 43 (1993) 151-159.
- [18] Peter R. W., Shem L., Separation of heavy metals: removal from industrial waste waters and contaminated soil. *Emerging Separation Technologies for Metals and Fuels*. Ed. V.I.
- [19] Benefield L. D., Morgan J.M., (1999), *Chemical precipitation: Water quality and treatment A Handbook of Community water Supplies*, 5th edition, McGRAW-HILL INC.
- [20] Christian G.D., *Analytical chemistry*, Ed John Willey and Sons, chap. 16 (1994).
- [21] Levasseur B., Blais J.F., Mercier G., Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators, *Environ. Technol.* 26(4) (2005) 421-431.
- [22] Ku Y., Chen C. H., Removal of chelated copper from wastewaters by iron cementation, *Ind. Eng. Res.* 31(4) (1992) 1111-1115.
- [23] Leclerc O., Sarrazin M. J., Persin M.M., Sniessen M., Couplage complexation électrolyse technique membranaire pour la récupération de métaux difficilement électrodéposables. *Congrès Int.: Technologies propres et tech. Electriques de dépollution*. Paris (1993) 149-154.
- [24] Dabrowski A., Hubicki, Z., Podkoscielny P., Robens E., Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere* 56 (2004) 91-106.
- [25] Schmidt V., Flasschel E., Renken A., The use of chelating re sin for the separation and recovery of heavy metals industrial wastewater, *Advances in Recovery and Recycling. Concepts and Technology Vol. III* (1993) 217-224 Genève.
- [26] Mondal B.C., Das A.K., Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview, *J. Indian Chem. Soc.*, 81(2) (2004) 95-110.
- [27] Juang R.S., Lin S.H., Wang T.Y., Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong acid ion exchange resin, *Chemosphere.* 53(10) (2003) 1221-1228.
- [28] Lin S.H., Lai S.L., Leu, H.G., Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process, *J. Hazard. Mater.* 76 (2000) 139-153.
- [29] Mazidji C. N., Koopman B., Bitton G., Chelating resin versus ion-exchange resin for heavy metal removal in toxicity fractionation, *Wat. Sci. Rech.*, 26(1-2) (1992) 189-196.
- [30] Uchiumi A., Tokunaga S., Eyamat T., Shibayama H., Removal of heavy metals from industrial wastewaters Development of new chelating resins for As(III), Sb(III) and Cu(II) ions. *First Confernce on Processing Materials for Properties*. Ed. Henein H. & Oki T. The Minerals, Metals & Materials Society, (1993) 101-104.

- [31] Röhricht M., Weppen P., Deckwer W.D., Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasserströmen. Biosorption im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren. Chem. Ing. Tech., (1990).
- [32] Lin S.H., Lai S.L., Leu, H.G., Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process, J. Hazard. Mater. 76 (2000) 139-153.
- [33] Laforest V., Bourgois J., Hausler R., (2010), Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides, Techniques de l'ingénieur (J 3965), pp. 1-20.
- [34] Andrés Y., Faur B.C., Gérente C., Le Cloirec P., (2007), Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau, Techniques de l'ingénieur (M 8000), p. 1-14.
- [35] Lai C.L., Lin K.S., Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewaters treated by electrocoagulation, J. Hazard. Mater. 136(2) (2006) 183-187.
- [36] Wingenfelder H.C., Furrer G., Schulin R., Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites, Environ. Sci. Technol., 39 (2005) 4606-4613.
- [37] Inglezakis V., Grigoropoulou H., (2004), Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, Journal of Hazardous Materials, B112, pp. 37-43.
- [38] Demirbas, A., (2008), Heavy metal adsorption on agro-based waste materials: A review, Journal of Hazardous Materials, 157, p. 220-229.
- [39] Crini G., Guibal E., Morcellet M., Torri G., Badot P.M., (2009), Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications». Dans Chitine et chitosane. du biopolymère à l'application (pp. 19-54). Presses universitaires de Franche-comté.
- [40] Inglezakis V., Grigoropoulou H., (2004), Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, Journal of Hazardous Materials, B112, p. 37-43.
- [41] Masschelein W.J., « processus unitaires du traitement de l'eau potable ».
- [42] Wingenfelder H.C., Furrer G., Schulin R., Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites, Environ. Sci. Technol., 39 (2005) 4606-4613.
- [43] Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat (2011). Université de Strasbourg-France.
- [44].Ho Y.S., McKay G., Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Journal Environment sciences. Health Part B: Process Safety environment Protect 76 (1998) 267-312.
- [45] Travis C.C., Etnier E.L., A survey of sorption relationships for reactive solutes. Journal of Environmental Quality 10, 1981, 3-17.
- [46] Edeline. F., L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau, Ed. Cebedoc Sprl, Liège Suisse, 1998.

- [47] Limousin G.J.P. Gaudet L., Charlet S., Szenknet V., Krimissa B.M., Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, p. 294-275, 2007.
- [48] Zhou M.L., Martin G., Taha S., Santanna F., Adsorption isotherm comparison and modeling in liquid phase on to activated carbon, *Wat. Res.*, vol. 32, N°4, pp.1109-1118, 1998.
- [49] Sljivic M., Smiciklas I., Plecas I., Mitric M., (2009), The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties on to retention of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, *Chemical Engineering Journal* 148, p. 80–88.
- [50] Al Mardini F., thèse de doctorat, Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur le charbon actif en poudre en milieu aqueux: Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Poitiers-France, 2008
- [51] Helfferich F., 1982, *Ion Exchange Kinetics - Evolution of a theory: Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange*. Ed. Kluwer. La Hague. p 157-179.
- [52] Mabrouk A. thèse de doctorat, Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les Réacteurs à eau sous pression. Application et validation d'un modèle dédié, Mines Paris Tech Centre Energétique et Procédés, France, 2012.
- [53] Bayloq-Ferrier D., Baillet-Guffroy D., Pellerin F., Méthodes d'analyse quantitative – Complexométrie, *Techniques de l'ingénieur*, PE 320.
- [54] Bernard T., Gérard D., *Électrochimie, Présentation générale; technique d'ingénieur*, J1600 (1999).
- [55] Fifield F.W., Kealey D., *Principals and practices of analytical chemistry*, Fifth Edition, Blackwell Science, UK, 2000.
- [56] 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 polyéthyléniméthylène phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [57] TRAD H., thèse de doctorat, Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, 2004, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans.
- [58] Rouessac A., Rouessac A., Cruché D., *Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6ème édition F.; Dunod, Paris (2004).
- [59] Tzanis L., thèse de doctorat, Réactivité des silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates vis-à-vis de Co(II) et Ni(II): vers une nouvelle méthode de diagnostic de l'exposition aux métaux lourds lors du recueil des urines, Université Henri Poincaré, Nancy I, France, 2008.



[60] Babakhouya N., Récupération des métaux lourds par l'utilisation d'adsorbants naturels, Mémoire de magister, université M'Hamed Bougara Boumerdès-Algérie, 2009-2010.

[61] Saidi F.Z., Extraction liquide–solide du Cadmium(II) par une résine organophosphoré, ingénieur d'état Université Aboubakr Belkaïd Tlemcen-Algérie, 2011.

## *Résumé*

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction de Cd(II) par la technique d'extraction Liquide-solide sur la résine Lewatit TP 214. Les conditions optimales d'extraction de Cd(II) ont été déterminés par l'étude de l'influence des paramètres pH, concentration initial en ion Cd(II), temps d'agitation, force ionique de la phase aqueuse et température. Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) calculés indiquent que le processus d'extraction est endothermique et spontané.

**Mots clés :** extraction liquide-solide, résine, modèle cinétique, modèle de diffusion, paramètres thermodynamique.

## *Abstract*

The extraction of Cd(II) was realized with technique liquid-solid extraction on a new sorbent resin, Lewatit TP 214, The sorption behavior of Cd(II) on this resin was investigated using batch equilibrium technique. The influence of parameters such as pH levels, shaking time, metal concentrations, ionic strength and temperature were reported. The kinetic data was well described by the pseudo first order and pseudo second order. Thermodynamics data leads to endothermic and spontaneous process.

**Keywords:** liquid-solid extraction, resin, kinetic models, diffusion models, thermodynamic parameters

## *المخلص*

هذا العمل محاولة لدراسة استخلاص الكاديوم (II) بتقنية استخلاص سائل-صلب على الراتنج TP Lewatit 214، تحديد الشروط المثلى لعملية الاستخلاص تمت تجريبيا عن طريق دراسة تأثير العوامل مستوي الحموضة، زمن المزج، تركيز المعدن، القوة الأيونية ودرجة الحرارة. وصفت حركية الاستخلاص بشكل جيد من قبل حركية من الدرجة الشبه ثانية كذلك بينت الدراسة الديناميكا الحرارية أن عملية الاستخلاص ماص للحرارة وعفوي.

**الكلمات المفتاحية :** استخراج سائل-صلب، الراتنج، نموذج الحركية، نموذج الانتشار، العوامل الحرارية.