



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



UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE des TECHNOLOGIES de SEPARATION et de PURIFICATION

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Option: Sciences séparatives et environnement

Thème

*Extraction liquide-solide de l'ion
cadmium par la résine Lewatit TP 208*

Présenté par

M^{elle} MOUEDDEN Khadidja

Soutenu le 15/06/2014 devant le jury composé de:

Président

M. DIDI Mohamed Amine

Professeur à l'Université de Tlemcen

Examineurs

M. BELKHOUCHE Nasr-Eddine

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

M. MAKHOUKHI Benamar

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

Rapporteur

M. ABDERRAHIM Omar

Maitre de Conférences à l'Université de Tlemcen

Dédicace

*A mes très chers parents pour leur
encouragement, tendresse, amour et soutien
durant mes études; vous trouverez ici le fruit de vos sacrifices.*

A mes très chers sœurs: khayra et sabira

A mes beaux-frères: Abd El Kader et Khaled

A mes chers neveux: Nesrin, Manel, Abd El Ilah, Anass, Wafae et Israe.

A tous ceux qui nous sont chers

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification de l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen sous la direction de Monsieur ABDERRAHIM Omar (Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen). Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'encouragement qu'il a manifesté envers mon travail et pour ses précieux conseils. Egalement je le remercie énormément pour le temps et l'intérêt qu'il m'a consacré et pour les idées ingénieuses qui resteront des exemples à suivre pour moi.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur le Professeur DIDI Mohamed Amine, Directeur du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

J'adresse mes remerciements au Monsieur BELKHOUCHE Nasreddine (Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen), pour avoir aimablement accepté de juger ce travail et de m'honorer par leur présence dans le jury de ma soutenance.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur MAKHOUKHI Benamar (Maitre de Conférence à l'université de Tlemcen) d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens également à remercier Mr. FERRAH Nacer et Melle BENAOUDA Wafae pour leurs aides qui m'a permis de mener à bien cette étude.

Enfin, je remercie toute les membres du laboratoire pour leur accueil chaleureux, leur amitié et leur bonne humeur.

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I : Partie théorique	01
Métaux lourds	03
I- Introduction	03
II- Définition des métaux lourds	03
III- Toxicité des métaux lourds	03
IV- Revue bibliographique sur le cadmium	04
1- Généralités	04
2- Propriétés physicochimiques	04
3- Principales sources d'exposition	05
4- Comportement chimique	05
5- Hydrolyse du cadmium	05
6- Production	05
7- Impact sur l'environnement	06
8- Impact sur la santé	06
9- Domaines d'utilisations	07
Techniques d'extraction	08
I- Introduction	08
1- Séparation par électrolyse	08
2- Séparation par précipitation	08
3- Séparation par membrane	08
4- Séparation par extraction	09
Extraction liquide – liquide	09
Extraction solide-liquide	10
II- Extraction liquide-solide	10
1- Introduction	10
2- Principe	10
3- Choix de la phase solide	11
4- Etapes d'une extraction liquide-solide	11
5- Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide	11
a- Adsorption	12
b- Partage d'ions	12
c- Complexation	12
d- Chélation	13
e- Echange d'ions	13
Substitution	13
Séparation	13
Élimination	14
6- Avantages de l'extraction liquide-solide	14
7- Domaines d'applications	14
8- Equilibre d'adsorption	14
9- Concept d'isotherme d'adsorption	15
a- Isotherme de Langmuir	15
b- Isotherme de Freundlich	15
10- Approche thermodynamique	16
11- Cinétique d'adsorption	17

a- Modèle cinétique du pseudo premier ordre	18
b- Modèle du pseudo second ordre	18
12- Modèles de diffusion	18
a- Diffusion à travers le film liquide	19
b- Diffusion à travers le solide	19
c- Diffusion par réaction chimique	20
III- Résine échangeuse d'ions	20
1- Introduction	20
2- Définition	20
La matrice	21
Groupements fonctionnels	21
Contre-ions mobiles	21
3- Propriétés générales	22
4- Aperçu bibliographique sur la résine Lewatit TP 208	23
a- Généralité	23
b- Utilisation	24
Techniques d'analyses	25
I- Introduction	25
1- Les techniques classiques	25
2- Les techniques modernes	25
II- Spectrométrie UV-Visible	26
1- Introduction	26
2- Principe	26
3- Loi de Beer-Lambert	26
4- Appareillage	27
a- Introduction	27
Source	27
Monochromateur	28
Diviseur de faisceau	28
Détecteur	28
5- Applications	28
6- Avantages	28
7- Utilisation du PAN comme agent chromogénique	29
8- Les limites de la spectrophotométrie UV-Visible	29
a- Domaine spectral	29
b- Interférences avec d'autres composés	30
c- Déviation de la loi de Beer-Lambert	30
Chapitre II : Partie Expérimentale	
I- Introduction	31
II- Produits chimiques utilisés	31
III- Appareils et verreries utilisés	31
IV- Préparation des solutions	32
1- Préparation d'une solution de Cd(II) à 10^{-2} mol/L	32
2- Préparation de la solution du PAN à 10^{-3} M	32
3- Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 13$	32
V- Procédé d'extraction	32
VI- Dosage de Cd(II) en phase aqueuse	33
VII- Etude paramétrique	33

1- Effet de temps d'agitation	33
2- Effet du Ph	34
3- Effet de la concentration en cadmium	34
4- Effet de l'ajout d'un sel dans la phase aqueuse	34
a- Effet de la nature du sel ajouté	34
b- Effet de la force ionique de la phase aqueuse	34
5- Effet de la température	35
Chapitre III : Partie Résultats et Discussions	
I- Introduction	36
II- Courbe d'étalonnage	36
III- Extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208	37
1- Etude cinétique	38
a- Détermination du temps d'équilibre	38
b- Application des modèles cinétique	40
Modèle du pseudo premier ordre	40
Modèle du pseudo second ordre	41
Modèle du second ordre	42
c- Etudes diffusionnelles	43
Cas de la diffusion externe	43
Cas de la diffusion intra-particule	44
Cas de la diffusion par réactions chimiques	44
2- Effet du pH de la phase aqueuse	45
a- Comportement de l'extractant	47
b- Comportement du cation Cd(II)	47
3- Mode de sorption	48
4- Effet de la concentration initiale en Cd(II)	49
a- Détermination de la capacité de sorption	49
b- Isotherme d'adsorption	51
Isotherme de Langmuir	51
Isotherme de Freundlich	52
5- Effet de la présence d'un sel dans la phase aqueuse	53
a- Effet de la nature du sel	53
b- Effet de force ionique de la phase aqueuse	54
6- Effet de la température	56
a- Effet de la température sur l'évolution de l'extraction de Cd(II)	56
b- Calcul des paramètres thermodynamiques	58
Conclusion générale	59
Références bibliographiques	60

Introduction Générale

Introduction Générale

La chimie de l'environnement constitue une jeune discipline au sein de la chimie. Elle traite des réactions et des effets des substances dans l'eau, l'air et le sol et leurs impacts sur le monde vivant (hommes, animaux, plantes et microorganismes).

Mieux produire et moins polluer sont les défis aux quels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc... produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques. Les métaux lourds rejetés dans l'environnement par diverses sources (naturelles ou industrielles) sont pour la plupart toxiques mêmes à de très faibles concentrations.

Afin de préserver l'environnement et notamment les ressources en eau de cette pollution, des efforts doivent être entrepris dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans le monde industriel qui est la principale source de pollution.

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de séparation telle que l'échange d'ions et l'adsorption. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles.

Les résines fonctionnalisées chimiquement figurent parmi les extractants qui continuent à être utilisés dans les procédés d'extraction pour la séparation et la purification des effluents industriels susceptibles de contenir des ions métalliques toxiques.

L'objectif de notre travail est de faire une étude paramétrique, afin d'optimiser les conditions de l'extraction de cadmium(II) à partir d'une solution aqueuse par la résine, commerciale, la Lewatit TP 208.

Cette mémoire regroupe trois grands chapitres en plus d'une introduction et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur:

- ❖ la pollution par les métaux lourds et particulièrement le cadmium,
- ❖ les techniques de séparation et plus spécifiquement l'extraction liquide-solide,
- ❖ la résine fonctionnalisée Lewatit TP 208, résine utilisée dans ce travail,
- ❖ la méthode spectrométrie UV-visible adoptée, dans ce travail, pour le dosage du Cd(II) en phase aqueuse.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation et la description du matériel et méthodes utilisés pour réaliser les différentes expériences nécessaire à l'aboutissement de ce travail de recherche.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats obtenus accompagnés des commentaires, des interprétations et de discussions qui s'imposaient.

Chapitre I

Partie Théorique

Métaux lourds

I- Introduction

Les métaux lourds, ou éléments en traces. (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement: l'air, l'eau, et les sols. Comme tous les éléments, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler de danger en elles-mêmes. L'exploitation de gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants. Outre ces phénomènes naturels l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement.

Dans ce travail on s'intéresse au Cadmium vu son grand danger pour l'environnement.

II- Définition des métaux lourds

Un métal lourd est un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 , ayant un numéro atomique élevé, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages.

Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [1].

III- Toxicité des métaux lourds

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur toxicité ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), c'est le cas du Fer, du Cuivre, du Zinc, du Nickel, du Cobalt, du Vanadium, du Sélénium, du Molybdène, du Manganèse, du Chrome, de l'Arsenic et du Titane. D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables comme le Mercure, le Plomb, le Cadmium et l'Antimoine [2]. À des concentrations plus élevée que la normale, les métaux lourds peuvent entraîner des nuisances plus ou moins graves pour l'être humain, la faune et la flore.

IV- Revue bibliographique sur le cadmium

1- Généralités

Le cadmium est un métal blanc argenté, légèrement bleuté, très malléable et ductile. Son abondance dans la lithosphère est estimée à 0,15 g/t, c'est donc un métal relativement rare. Il n'existe pas de minerais de cadmium en quantités métallurgiquement exploitables; le plus connu est la greenokite (sulfure de cadmium); il révèle sa présence dans les minerais de zinc par des taches jaunâtres.

Dans la nature, le cadmium est un mélange de sept isotopes stables et un radioactif (tableau 1).

Tableau 01: les isotopes de Cadmium et leurs abondances

Isotope	106	108	110	111	112	114	116	113*
Abondance	1,3	0,9	12,0	13,0	24,0	29,0	7,5	12,3

* Isotope radioactif

2- Propriétés physicochimiques

Les plus importantes propriétés physicochimiques du cadmium sont résumées dans le tableau 02 ci-dessous:

Tableau 02: Propriétés physicochimiques du Cadmium

Informations générales	Nom: Cadmium, Symbole: Cd, Z: 48
Série chimique	métaux de transition
Période, Famille, Bloc	5, II _B , d
Densité	8,65 à 20 °C
Couleur	blanc argenté
Masse atomique	112,42 g/mole
Rayon atomique	1,71 Å
Rayon de covalence	1,48 Å
Configuration électronique	[Ar] 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰
Etat d'oxydation	+2
Système de cristallisation	Hexagonal
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	765 °C
Energie de fusion	1,53 kcal·mol ⁻¹
Energie de vaporisation	23,82 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	13,1 cm ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	1 mm Hg à 394 °C
Electronégativité (pauling)	1.69
Chaleur massique	0.23 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
Conductivité électrique	0,134 10 ⁶ Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹
Conductivité thermique	0,968 W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹
Energie d'ionisation	8,993 ev

3- Principales sources d'exposition

Le cadmium présent dans la croûte terrestre, peut être dispersé dans l'air par entraînement des particules provenant du sol. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet atmosphérique. Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et des effluents industriels et des mines.

4- Comportement chimique

Le cadmium dans l'environnement n'existe pas à l'état métallique, mais très souvent dans son état d'oxydation +2. Les principaux composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium, le chlorure de cadmium, le sulfure de cadmium. Le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique.

5- Hydrolyse du cadmium

Dans le cas du cadmium, le nombre de coordination n vaut 6, on parle de complexe hexa-aqua $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de symétrie octaédrique [3,4]. Les cations solvatés sont associés aux molécules d'eau par l'atome d'oxygène. D'après Zachara et al [5] le cadmium a une énergie d'hydratation assez faible et perd facilement sa première couche d'hydratation au profit d'une liaison forte de surface. Du point de vue de la chimie de coordination ceci peut être expliqué par le fait que le cadmium est considéré comme un cation mou qui a tendance formé des liaisons covalentes [4].

6- Production

Le cadmium est principalement extrait des minerais de sulfure de zinc (blendes), mais, comme il est souvent associé au plomb, zinc et au cuivre, le cadmium provient également de quelques usines métallurgiques où la production du zinc et/ou du cuivre est principale (Alzinc de Ghazaouet-Tlemcen).

La métallurgie du cadmium est intégrée à celle du zinc. Dans tous les cas, une partie du cadmium est récupérée par filtration du gaz provenant du grillage.

Deux cas sont à étudier:

❖ Lors de la pyro-métallurgie du zinc: le cadmium est récupéré lors du raffinage du zinc. L'éponge ainsi obtenue est raffinée thermiquement par fusion (à 450 °C) en présence de

soude pour éliminer le zinc et le plomb sous forme de zincate et plombate puis par distillation à 770 °C.

❖ Lors de l'hydrométallurgie du zinc, le cadmium est en solution (de 0,2 à 0,3 g/L) dans le bain d'électrolyse. Il est récupéré, après épuisement de Zn^{2+} , par cémentation à l'aide de zinc. On obtient des boues bleues contenant environ 6% de cadmium et 15% de cuivre qui sont ensuite attaquées à l'aide d'acide sulfurique. Les ions Cd^{2+} sont à nouveau réduits en métal par cémentation par le zinc. Le raffinage a lieu par lixiviation à l'acide sulfurique et électrolyse (anode en plomb et cathode en aluminium). Actuellement, environ 10 à 15% de la production mondiale du cadmium se fait à partir de matériaux recyclés.

7- Impact sur l'environnement

Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de trace, malgré ses faibles teneurs, il est considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible et toxique [6].

Les principales sources de cadmium dans l'environnement sont: La métallurgie du zinc, l'extraction du cadmium à partir des résidus des minerais de Zn, Pb et Cu, les pigments, les engrais phosphatés, la combustion des hydrocarbures fossiles, les boues de traitements des eaux usées et d'incinération [7,8].

Dans le sol, on le trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique qui lui permet d'être absorbé par les plantes, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ainsi, il peut soit passé dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques [9,6].

En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [10], il est absorbé par les algues et les poissons.

Dans l'air, le cadmium est présent sous forme particulaire, la principale forme étant l'oxyde de cadmium [10], qui résulte des émissions de la métallurgie du zinc, cuivre et plomb [11].

8- Impact sur la santé

Le cadmium est un produit:

✓ **Irritant:** Le cadmium n'est pas corrosif, mais par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau, il peut provoquer une réaction inflammatoire.

✓ **Nocif:** L'inhalation, l'ingestion ou la pénétration cutanée peut nuire à la santé de manière aiguë ou chronique, entraîner des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter leurs fréquence (mutagène), peut induire des cancers ou en augmenter leurs fréquences. Chez l'homme, le cadmium est principalement stocké dans le foie et les reins.

Le cadmium a été désigné comme cancérogène par l'Organisation de la Santé Mondiale et par le programme de la toxicologie national des États Unis, il peut produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture (substances tératogènes) ou porter atteinte aux fonctions et/ou capacités reproductives mâles ou femelles.

Peut aussi par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, même en très petites quantités, provoquer des irritations dans l'estomac conduisant à des vomissements et des diarrhées, des insuffisances rénales et, à fortes doses, des bronchites chroniques, des fibroses, des emphysèmes, des atteintes au système osseux, des calculs rénaux et des augmentations dans la pression artérielle [6,8,12,13].

9- Domaines d'utilisations

Le cadmium est principalement utilisé dans:

❖ la métallisation des surfaces par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) [10,8],

❖ la fabrication des accumulateurs électriques où entre 75 et 80 % de la production mondiale sert à la production de piles et d'accumulateurs (NiCd) portables et le reste entre dans la composition des piles et accumulateurs industriels. On estime que les piles et les accumulateurs portables contiennent en moyenne 13 % de cadmium en poids et les accumulateurs industriels 8 % [10,14],

❖ des pigments de couleur rouge et jaune dans la fabrication de peintures, de verres, d'émaux ou de matières plastiques. Pigments jaune à base de sulfure de cadmium (CdS), rouge avec Cd(S, Se), orange par mélange des deux précédents [8,10,12],

❖ des stabilisants pour des matières plastiques et certains polymères comme le polychlorure de vinyle, afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets [8,10],

❖ la soudure ou la brasure des alliages,

❖ additive pour certains verres [12],

❖ la production des métaux non-ferreux,

❖ la production des engrais phosphatés [14].

Techniques d'extraction

I- Introduction

L'intérêt et/ou la toxicité des métaux lourds rejetés par diverses sources dans l'environnement font que leur récupération est indispensable. Les savants et les chercheurs sont de plus impliqués dans le développement des procédés de recyclages existants et l'élaboration de nouvelles méthodes et techniques de pré-concentrations, séparations et de purifications. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite la séparation par précipitation, par distillation, par échangeur d'ions, par chromatographies par partage ou par adsorption, par électrolyse, par électrophorèse, par membrane...etc.

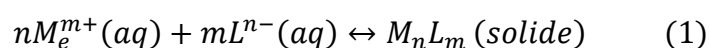
1- Séparation par électrolyse

Le terme électrolyse signifie étymologiquement décomposition par électricité. L'opération est basée sur l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique et qui crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement. Quand la tension appliquée est suffisante, les réactions d'oxydation et de réduction se produisent aux interfaces électrolyte - électrode de l'anode et de la cathode respectivement [15].

2- Séparation par précipitation

La précipitation est considérée comme le phénomène le plus important parmi l'ensemble des processus de rétention des métaux lourds par les particules solides. Elle conduit à la formation d'une phase tridimensionnelle.

La précipitation, à l'inverse de la dissolution, correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide selon l'équilibre général:



3- Séparation par membrane

Les techniques membranaires sont des procédés de séparation physique mettant en œuvre des pellicules minces (film) semi-perméables et synthétisées à base de produits minéraux ou organiques. Cette pellicule, appelée membrane constitue une barrière sélective, qui selon le diamètre des pores qu'elle contient, permet de séparer les constituants d'un fluide en fonction

de leur taille. Le transfert d'un élément d'une phase vers une autre est effectué sous l'impulsion d'une force motrice qui peut être: la pression, un gradient de température ou un champ électrique. La séparation par membrane peut être classée suivant différents critères. Par exemple, selon le mode de séparation on distingue:

- la microfiltration,
- l'ultrafiltration,
- la nano-filtration,
- l'osmose inverse.

4- Séparation par extraction

L'extraction est un procédé qui permet d'obtenir une espèce chimique à partir d'une substance naturelle qui la contient. Cette technique utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction est pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange alors que le composé à extraire possède plus d'affinités avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange. On distingue plusieurs techniques d'extraction, les plus utilisées sont:

❖ Extraction liquide – liquide

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physicochimique de séparation et de concentration des composés ou des éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelée solvant. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, tels que [16,17]:

- ✓ La séparation des constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- ✓ La séparation azéotropique,
- ✓ La séparation des composés thermosensibles ou instables (antibiotiques),
- ✓ La concentration et la purification des solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

Les inconvénients d'une extraction liquide - liquide sont bien connus tel que la consommation d'énormes quantités de solvants organiques potentiellement toxiques, perte de

solvants organiques et extractant (dans la phase aqueuse), la lenteur de la séparation des deux phases par décantation et/ou la formation d'émulsion stable [18].

❖ Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un constituant solide ou piégé dans le solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [19].

II- Extraction liquide–solide

1- Introduction

L'extraction liquide–solide ou l'extraction en phase solide (Solid Phase Extraction, SPE) est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle est apparue à la fin des années 1960 et connaît un essor considérable. Aujourd'hui, elle représente une part importante à l'échelle de laboratoire et industriel dans le cadre de développement des technologies de séparation et de purification.

Comme pour l'extraction liquide-liquide, le soluté A se partage entre deux phases, liquide et solide, et l'équilibre suivant s'établit:

$$A_{\text{liquide}} \leftrightarrow A_{\text{solide}} \quad (2)$$

A_{liquide} et A_{solide} représentent, respectivement, les concentrations du soluté A dans la phase liquide et dans la phase solide.

Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation 3 suivante [20]:

$$D = \frac{A_{\text{solide}}}{A_{\text{liquide}}} \quad (3)$$

2- Principe

Le principe d'une extraction liquide - solide est similaire à celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que 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 ou adsorbées sur une phase solide organique (résines) ou minérale (zéolithe).

3- Choix de la phase solide

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

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

4- Etapes d'une extraction liquide-solide

Généralement, l'extraction en phase solide se déroule en quatre étapes:

❖ La première étape est le conditionnement par des lavages préliminaires de la résine (support) afin d'éliminer les contaminants (impuretés et produits résiduels de synthèse) piégés dans les pores. Elle permet d'activer les sites de rétention et la solvataion des groupements fonctionnels pour favoriser les échanges entre le soluté et la phase solide.

❖ La seconde étape est la fixation de l'analyte (sorption en surface et en profondeur) de l'échantillon sur la phase solide. Le but est de provoquer une rétention quantitative des analytes d'intérêts sur le solide, pour un maximum d'efficacité, le contact entre la phase solide et l'échantillon doit être optimal.

❖ L'étape suivante est le lavage de la phase solide afin d'éliminer les interférents faiblement retenus. Un choix du solvant de faibles forces éluantes est conseillé pour n'éluer que les interférents et de conserver la structure et la morphologie de la phase solide.

❖ La dernière étape est celle de l'éluion. Il est préférable d'utiliser un éluant modérée capable d'entraîner la totalité du soluté et en évitant la dégradation de la matrice solide. Le choix de l'éluant est aussi guidé par sa facilité d'évaporation, son effet sur l'environnement et sa comptabilité avec la technique de récupération de l'analyte qui suivra.

5- Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide

La rétention d'ions métalliques dans une extraction liquide-solide peut se faire par un ou une combinaison des mécanismes suivants:

- Adsorption,
- Partage,
- Echange d'ion,

- Complexation,
- Chélation

a- Adsorption

La technologie de séparation par adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption: adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

➤ **La physisorption** est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par le biais des forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

➤ **La chimisorption** est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun d'un transfert d'électrons. Dans cette adsorption, il y a des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

b- Partage d'ions

Elle est basée sur l'utilisation des phases greffées obtenues par synthèse. Sur un noyau tel que la silice, le polystyrène, les polyméthanés ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer; on greffe des groupements actifs. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile. Elle dépend donc des différences d'interactions des solutés avec les motifs organiques greffés.

Les phases greffées peuvent être polaires ou apolaires. Le mécanisme de partage est réversible et le mécanisme principal de rétention des corps organiques est dû aux interactions de type Van Der-Waals [21].

c- Complexation

Les interactions complexantes ou interactions métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (liaison de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de

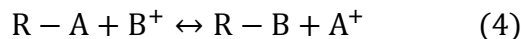
complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et/ou covalentes.

d- Chélation

Les hétéroatomes des groupes fonctionnels sont capables de chélater les métaux. Les atomes les plus fréquemment utilisés sont l'azote, l'oxygène et le soufre. La nature du groupe fonctionnel donnera une idée sur la sélectivité du ligand vers les métaux. Différents ligands immobilisés sur une variété de matrices solides ont été utilisés avec succès pour la pré-concentration, la séparation et la quantification des ions métalliques en traces [22].

e- Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par sorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives.



Avec R le squelette de la résine

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

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales: substitution, séparation et élimination. [23]

➤ Substitution

L'ion à extraire (par exemple le cadmium) présent dans une solution est récupéré sur l'échangeur d'ion et on libère l'ion de l'échangeur. Donc, un ion est retiré de la solution et il est remplacé par un autre

➤ Séparation

Une solution contenant un certain nombre d'ions différents est passée au travers d'une colonne de billes de résine. Les ions sont séparés par ordre croissant d'affinité pour la résine.

➤ **Élimination**

En utilisant une combinaison de résine échangeuse de cations (sous forme H^+) et de résine échangeuse d'anions (sous forme OH^-), tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau (H^+/OH^-). La solution est ainsi déminéralisée. Ceci est en réalité une variante particulière de la substitution.

6- Avantages de l'extraction liquide-solide

Par rapport à l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide-solide présente plusieurs avantages notables [24,20]:

- La rapidité (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par simple filtration),
- Haute sélectivité par un choix large d'échangeurs d'ions,
- Economique et moins polluante (pas de consommation de solvants organiques),
- Facilité de la régénération de la phase solide (par un lavage adéquat acide ou basique).

7- Domaines d'applications

La principale application de l'extraction liquide-solide est dans le domaine analytique, c'est une méthode préliminaire très utile pour la préparation des échantillons selon les besoins suivants:

- ✓ Enrichissement de l'analyte: généralement les composés ciblés sont en trop faible quantité pour être détectés ou quantifiés, par conséquent une étape de pré-concentration est nécessaire afin de dépasser les limites de détections des techniques d'analyses,
- ✓ Élimination des espèces indésirables: la présence des espèces interférentes peut perturber l'analyse. L'extraction en phase solide permet d'éliminer l'excès de contaminants,
- ✓ Conservation des échantillons: la plupart des méthodes de dosage se font en solution ou l'environnement chimique de l'analyte est perturbé. L'extraction en phase solide permet de conserver l'analyte en solution, dans son milieu d'origine ou dans une nouvelle matrice (éluant).

8- Equilibre d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents composants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre

adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

9- Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations en masse, nombre de mole ou en volume du substrat adsorbé (gaz, liquide ou solide dissout dans un solvant) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration du substrat en phase liquide ou de la pression du substrat en phase gazeuse à l'équilibre. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques [25]. Les isothermes d'adsorption les plus utilisées sont:

a- Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption des molécules de gaz sur des surfaces métalliques. L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

Cette isotherme est représentée par l'équation 5 suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Avec:

q_e : mg de substance adsorbée à l'équilibre par 1 g de l'adsorbant,

q_m : quantité maximale de substance adsorbée par 1 g d'adsorbant,

C_e : concentration du substrat en phase aqueuse à l'équilibre (mg/g),

K_L : constante de Langmuir (L/g).

Des développements de l'équation 5 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, une est très utilisée:

Langmuir I:

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

b- Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_F et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par

une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que ce modèle ne s'applique que dans le cas de solutions diluées et peut être décrit par l'équation 7 suivante:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (7)$$

Avec:

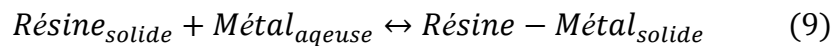
q_e et C_e étant respectivement la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

K_F et n : constantes de Freundlich, ils sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Ces deux constantes peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression 7 pour donner l'équation 8 suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (8)$$

10- Approche thermodynamique

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin. Pour l'équilibre de sorption suivant:



La constante d'équilibre K prend l'expression suivante:

$$K = \frac{[\text{Résine} - \text{Métal}_{\text{solide}}]}{[\text{Métal}_{\text{aqueux}}][\text{Résine}_{\text{solide}}]} \quad (10)$$

Et vu que la quantité de résine est constante et insoluble dans la phase aqueuse, on peut écrire K comme suit:

$$K = \frac{[\text{Résine} - \text{Métal}_{\text{solide}}]}{[\text{Métal}_{\text{aqueux}}]} \quad (11)$$

Dans ce type d'équilibre K est égale au coefficient de partage D (L de la phase aqueuse/g de résine).

La sorption est une réaction à l'équilibre. L'enthalpie libre de sorption est donnée par les relations 12 et 13 suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

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

Des deux équations 12 et 13, on peut déduire que:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} = -\frac{1}{RT}\Delta H + \frac{1}{R}\Delta S \quad (14)$$

Donc:

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{1}{R}\Delta S \quad (15)$$

Où:

K est la constante d'équilibre de l'extraction,

ΔH et ΔS sont respectivement les variations dans l'enthalpie et l'entropie du processus,

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

T: température en kelvin (K).

La courbe qui exprime l'évolution de $\ln K$ en fonction de $1/T$, permettra de calculer ΔH , ΔS et ΔG à n'importe quelle température dans le domaine où le ΔH et le ΔS sont supposés constants.

11- Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide et l'adsorbat restant en phase liquide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat [26].

L'étude cinétique d'adsorption est importante car elle nous fixe le temps d'équilibre, temps nécessaire pour réaliser les isothermes dans des conditions satisfaisantes [27]. Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption [28].

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait de la détermination de la sorption selon les trois situations suivantes [29]:

- ❖ La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules (ions) de solutés et les surfaces.

- ❖ La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination «driving force models», ce sont des modèles basés sur la composition des milieux,

❖ La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire (ionique), il s'agit des modèles de diffusion.

a- Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Dans ce modèle (modèle de Lagergren), on suppose que 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 et que l'adsorption peut être réversible [29].

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{d q_t}{d t} = K_1(q_e - q_t) \quad (16)$$

Où k_1 (mn^{-1}) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (16) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (17)$$

b- Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimie-sorption, un échange d'électrons par exemple, entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [29].

Il est représenté par l'équation (18) suivante:

$$\frac{d q_t}{d t} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (18)$$

Où k_2 (mg/g.mn) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (18) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 K_2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (19)$$

12- Modèles de diffusion

L'adsorption des ions métalliques sur des supports solides, à partir de solutions aqueuse, doit être considérée comme une réaction en phase liquide-solide qui comprend plusieurs étapes [30]:

- ❖ La diffusion des ions de la solution à la surface du solide (résine),
- ❖ La diffusion des ions dans le solide,
- ❖ La réaction chimique entre les ions et les groupes fonctionnels du solide.

Ces étapes de diffusion peuvent être schématisées par la figure 1 suivante:

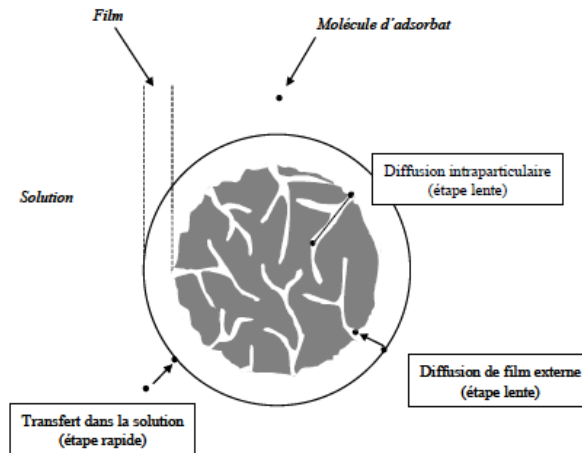


Figure 1: Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide

L'adsorption du métal est régie par l'étape la plus lente. Les modèles diffusionnelles ont été établis pour les trois cas décrits ci-dessus.

a- Diffusion à travers le film liquide

Si la diffusion à travers le film liquide contrôle le processus d'adsorption, la relation suivante est utilisée:

$$- \ln(1 - F) = kt \quad (20)$$

b- Diffusion à travers le solide

Si la diffusion des ions dans le solide (résine) contrôle le processus, l'équation utilisée est:

$$- \ln(1 - F^2) = kt \quad (21)$$

Dans les deux équations (20) et (21), k est le coefficient cinétique (constante de vitesse). k est donné par l'expression 22:

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (22)$$

Où:

D_r est le coefficient de diffusion dans la phase solide,

r_0 est le rayon moyen des particules de solide (résine) supposée sphérique ($\approx 0,5$ 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 diffusion est donnée par la relation 23:

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = Kt \quad (23)$$

Où F est donné par la relation

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (24)$$

III- Résine échangeuse d'ions

1- Introduction

L'échange ionique est un phénomène chimique superficiel qui intervient entre un solide ionique et une solution d'électrolyte sans modification substantielle de la structure du solide. Dans la plupart des cas, le matériel utilisé est un produit synthétique avec un pouvoir élevé d'échange ionique. Les résines échangeuses d'ions peuvent être classées en deux grands groupes:

- ✓ Résine d'échange cationique
- ✓ Résine d'échange anionique

En utilisant les techniques de polymérisation et d'activation, on peut greffer sur un polymère donné une grande variété de groupements fonctionnels, parmi lesquels ceux qui permettent la fixation sélective des métaux.

- Le groupe thiol, qui forme des liaisons très stables avec certains métaux, en particulier le mercure,
- Les groupes iminodiacétiques, aminophosphonique et amidoxime qui forment avec les métaux des complexes dont la stabilité dépend du pH de la solution. En faisant varier celui-ci, on peut donc fixer sélectivement certains métaux (on les appelle résines chélatantes ou complexantes).

2- Définition

Les résines sont des matériaux organiques et synthétiques, constitués d'un squelette (matrice) et des groupements fonctionnels greffés sur ce squelette [31].

❖ La matrice

La matrice des résines est un squelette polymérique réticulé. Différents types de matrice existent: polystyréniques, polyacryliques, formophénoliques ou polyalkylamines [32].

Par exemple, les résines polystyréniques sont issues de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène [33]. Cette polymérisation, représentée sur la Figure 2, conduit à un polymère réticulé, insoluble, possédant une excellente résistance physique et n'étant pas facilement sujet à la dégradation par l'oxydation, l'hydrolyse ou l'utilisation de températures élevées [34].

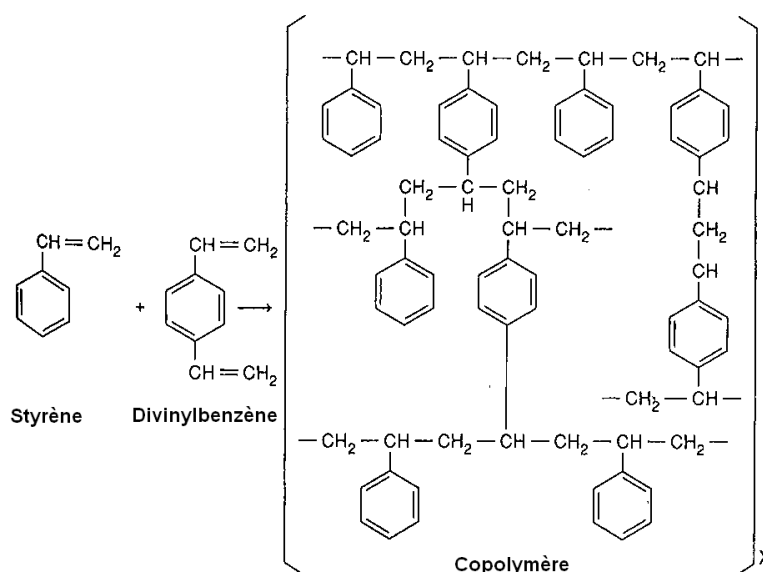


Figure 2: La copolymérisation du styrène et du divinylbenzène

❖ Groupements fonctionnels

La nature des ions échangés est déterminée par la charge des groupements fonctionnels greffés sur la matrice de la résine. Si la résine est une résine échangeuse d'anions, le polymère attire les ions chargés négativement (anions) par la présence de groupes fonctionnels chargés positivement. Et inversement, si la résine est une résine échangeuse de cations, le polymère attire les ions chargés positivement (cations) par la présence de groupes fonctionnels chargés négativement. Les groupements fonctionnels des résines échangeuses d'anions sont généralement des ammoniums secondaires, tertiaires ou quaternaires.

❖ Contre-ions mobiles

Les ions mobiles associés aux groupements fonctionnels sont appelés les contre-ions et possèdent une charge opposée à ce groupement, pour préserver la neutralité électronique de la résine. Les résines échangeuses d'anions présentent des contre-ions négatifs (ion hydroxyde, chlorure, nitrate ou sulfate,.....).

Une bille de résine peut être représentée par la Figure 3. Cette bille est poreuse et contient de l'eau d'hydratation. En générale, environ la moitié de la masse d'une résine est constituée d'eau. L'eau entoure les groupements fonctionnels et remplit les pores de la résine. Il est habituel de travailler avec des résines sèches, pour s'affranchir de la variation du taux d'hydratation.

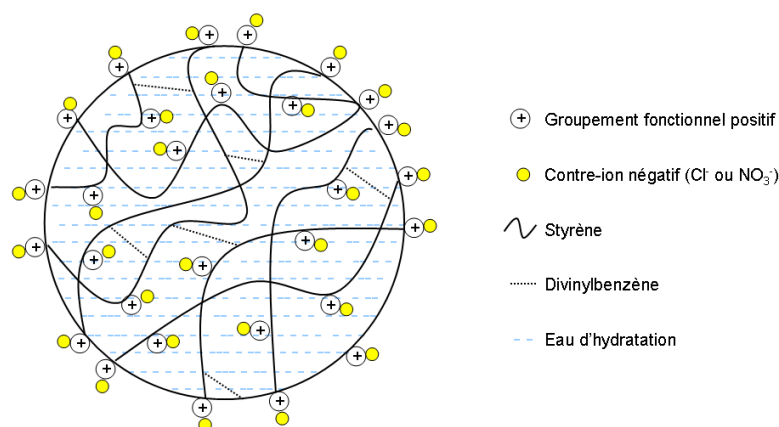


Figure 3: Représentation schématique d'une bille de résines échangeuses d'anions, constituée d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

3- Propriétés générales

Une résine est définie par les propriétés générales suivantes [35,36,37]:

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

volume. Elle est généralement exprimée en équivalents gramme d'ions par kilogramme de résine (échangeur d'ions) sèche.

4- Aperçu bibliographique sur la résine Lewatit TP 208

a- Généralité

La Lewatit TP 208 est une résine échangeuse de cations faiblement acide macroporeuse, avec des groupes actifs iminodiacétique chélatant pour l'extraction sélective de cations alcalino-terreux. La Lewatit TP 208 est une résine hétérodispersée. En comparaison avec la Lewatit TP 207 et la Lewatit MonoPlus TP 207, cette résine a une structure polymérique modifiée ainsi qu'un niveau de substitution des groupes imino-diacétate modifié qui la rend spécialement adaptée pour l'adsorption des ions alcalino-terreux en présence d'ions alcalins. La réaction entre le métal et la résine Lewatit TP 208 est comme suite:

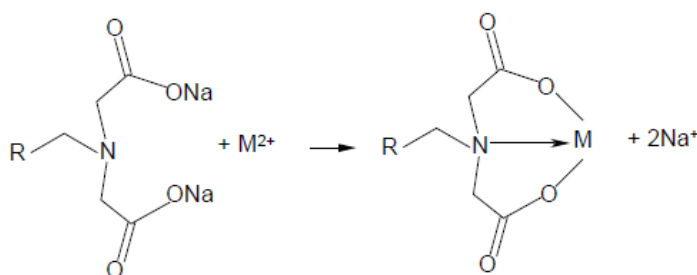


Figure 4: Réaction d'échange cationique de la Lewatit TP 208

Les tableaux 3 et 4 résument l'essentiel des propriétés physico-chimiques de la résine Lewatit TP 208 et les conditions à respecter pour une meilleure utilisation.

Tableau 3: Propriétés physico-chimiques de la résine Lewatit TP 208

Forme ionique à la livraison	Na ⁺
Groupes fonctionnels	Acide iminodiacétique
Matrice	Polystyrène réticulé
Structure	Macroporeuse
Aspect	Beige, opaque
Capacité totale (forme H ⁺) minimale, eq/L	2,9
Coefficient d'uniformité maximal	1,8
Granulométrie (> 90 %), mm	0,4 – 1,25
Taille effective, mm	0,55 (± 0,05)
Densité apparente, g/L	740 (± 5%)
Densité approximative, g/mL	1,17
Teneur en eau, % masse	55 – 60
Variation de volume (Na ⁺ → H ⁺) maximal, %	-35
Stabilité, pH	0 – 14
Limite de stockage du produit maximale, années	2
Limite de stockage à la température, °C	-20 - +40

Tableau 4: Conditions recommandées pour une bonne utilisation

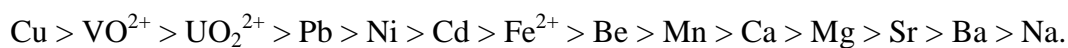
Température maximale, °C	80
pH de travail	2 – 12
Régénérateur	HCl

b- Utilisation

Le peu d'étude effectuée a montré que cette résine est particulièrement adaptée à :

❖ La purification des bains de saumure des cellules à membranes pour l'électrolyse chlore-soude,

❖ L'élimination ou la récupération de métaux lourds dans les eaux usées spécialement en absence d'ions calcium et magnésium. L'ordre de sélectivité est comme suit:



La Lewatit TP 208 ne retient pas les ions de métaux lourds dans des solutions contenant de l'EDTA et du NTA. Seul le cadmium est extrait de solutions contenant des cyanures.

Techniques d'analyse

I- Introduction

Le cadmium comme d'autres éléments métalliques est facilement dosable au moyen de plusieurs techniques analytiques soit par des méthodes chimiques (volumétriques et gravimétriques) soit par des méthodes instrumentales telles que les 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 [38].

Les techniques les plus importantes pour l'analyse de l'élément Cadmium en phase aqueuse se divisent en deux classes: techniques classiques et techniques modernes (spectroscopiques et électrochimiques).

1- Les techniques classiques

Les techniques classiques les plus utilisées dans l'analyse de l'élément Cadmium sont:

- ❖ Dosage par complexométrie [39],
- ❖ Dosage par Colorimétrie visuelle [40],
- ❖ Dosage par potentiomètre [40],
- ❖ Dosage par volumétrie.

2- Les techniques modernes

Les techniques spectroscopiques et électrochimiques les plus utilisées dans l'analyse de l'élément Cadmium sont:

- ❖ Spectroscopie UV-visible [40],
- ❖ Spectroscopie optogalvanique [41],
- ❖ ICP/AES: spectrométrie d'émission atomique à plasma induit [42],
- ❖ ICP/MS: spectrométrie de masse à source plasma [42],
- ❖ NAA: analyse par activation neutronique [40],
- ❖ DPACSV: voltampérométrie d'adsorption impulsionnelle à re-dissolution cathodique [42],

- ❖ SAAE: spectrométrie d'absorption atomique électrothermique [43],
- ❖ SAAF: spectrométrie d'absorption atomique à flamme [43].

Lors de notre étude, la technique d'analyse utilisée est la spectrométrie d'absorption dans le domaine ultraviolet-visible

II- Spectrométrie UV-Visible

1- Introduction

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. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV ainsi que dans le visible est exploitée en analyse quantitative par l'application de la loi de Beer-Lambert. Cette Méthode s'applique d'une part, aux composés qui présentent une absorption dans ce domaine et, d'autre part, aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption [44].

2- Principe

L'absorption des rayonnements par les molécules est due au passage d'électrons d'un niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement. Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre, correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.

3- Loi de Beer-Lambert

Les spectres dans l'UV-Visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement (λ) ou parfois du nombre d'onde ($1/\lambda$). La transmittance, notée T, est donnée par:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (25)$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I, l'intensité transmise. L'absorbance est définie par:

$$A = -\log T \quad (26)$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl \quad (27)$$

Avec:

A: Absorbance,

C: Concentration molaire de l'analyte (mol/.L),

L: Epaisseur de la cuve à échantillon (cm),

ϵ : Coefficient d'absorbance molaire ou d'extinction (L/mol.cm).

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

D'après la loi de Beer-Lambert, ϵ est indépendant de la concentration. Dans le cas des solutions, il dépend du corps dissous, de la longueur d'onde, de la température et il est indépendant du solvant. ϵ peut varier considérablement, les plus hautes valeurs connues en analyse sont voisines de 10^5 . Il est important de noter que ϵ est une fonction de la longueur d'onde et donc que la loi de Beer-Lambert est seulement vraie en lumière monochromatique.

4- Appareillage

a- Introduction

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible à double faisceau.

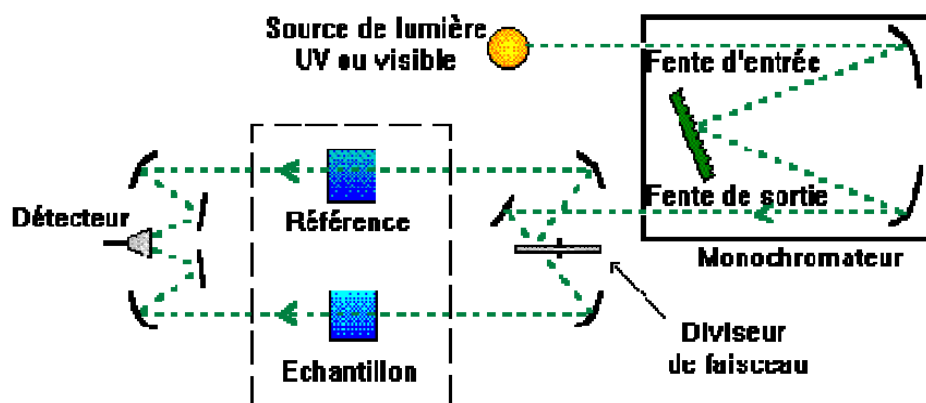


Figure 5: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau

Les principaux constituants sont:

❖ Source

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm (visible).

❖ Monochromateur

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie.

L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

❖ Diviseur de faisceau

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux identiques, l'un traverse le compartiment de l'échantillon, l'autre la référence.

❖ Détecteur

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus sensibles.

Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

5- Applications

La spectrophotométrie UV-visible est appliquée principalement dans deux cas:

- En laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- En analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

6- Avantages

Les avantages de la spectroscopie UV-visible sont nombreux:

- Un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, ...), 90% des analyses médicales reposent sur la spectrophotométrie UV-visible,
- Une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} M et jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications,
- Une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants,

- Une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes pour-cent sous certaines précautions,
- La simplicité et la rapidité d'utilisation.

7- Utilisation du PAN comme agent chromogénique

Durant la dernière décennie, l'utilisation des dérivés pyridylazo a connu plusieurs applications dans les dosages spectrophotométriques des métaux. Le 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN), de structure développée présentée dans la figure 5, est un ligand largement utilisés dans la complexation des cations métalliques. Il réagit comme agent complexant par le groupement hydroxyde et par l'atome d'azote de la pyridine et il forme un complexe rouge avec le Zn(II), le Cu(II) et le Cd(II). Quelques propriétés physiques du PAN sont représentées dans le tableau 5 ci-dessous:

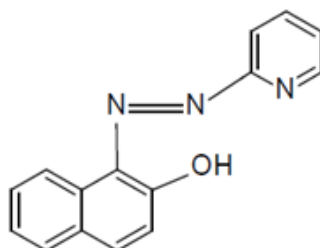
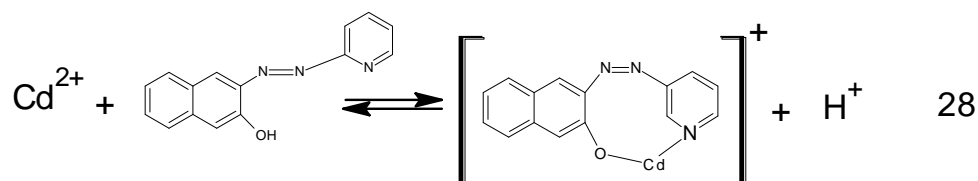


Figure 6: Structure chimique de 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN)

Tableau 5: Quelques propriétés physiques du PAN

Apparence	Poudre cristallin orange
Formule moléculaire	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O
Poids moléculaire	249,27
Point de fusion	138 – 141 °C
Solubilité dans l'eau	insoluble

Le PAN, solubilisé dans l'éthanol, réagit rapidement avec le cadmium selon la réaction 28 pour donner un complexe de couleur rouge et de stœchiométrie 1:1.



8- Les limites de la spectrophotométrie UV-Visible

a- Domaine spectral

Le premier handicap de cette technique est qu'elle n'est applicable que dans un domaine très restreint (entre 190 et 800 nm) dans le spectre électromagnétique (figure 7).

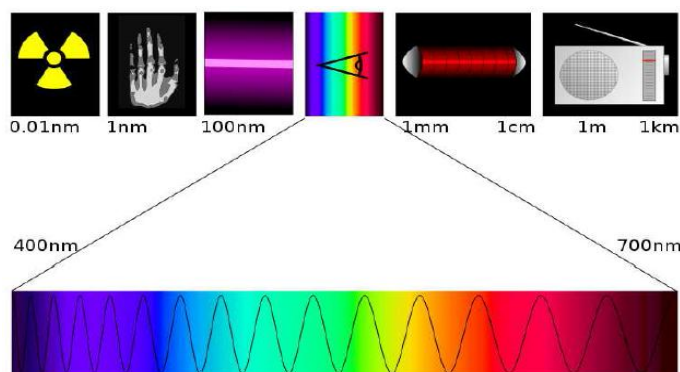


Figure 7: Schéma montrant l'étendu du domaine UV-Visible sur une partie du spectre électromagnétique.

b- Interférences avec d'autres composés

Pour obtenir des résultats fiables, il faut s'assurer que l'on analyse bien l'échantillon souhaité. Cette remarque est une évidence: elle constitue pourtant une des principales limitations de la spectrométrie. Le faisceau incident peut en effet être absorbé par des constituants autres que ceux de l'analyte tels que:

- ❖ La cuve: le verre absorbe la plus grande partie du spectre IR et le lointain UV,
- ❖ Des fibres optiques (si l'appareil en comporte) à cœur silice,
- ❖ L'oxygène de l'air: en dessous de 190 nm l'absorption par l'oxygène trouble systématiquement toutes les mesures,
- ❖ Les impuretés sur le trajet de la lumière: la vapeur d'eau parasite la mesure sur les appareils à simple faisceau,
- ❖ Le solvant sur les appareils à simple faisceau.

c- Déviation de la loi de Beer-Lambert

De nombreux paramètres peuvent provoquer une déviation de la loi de Beer-Lambert. Celle-ci n'est plus vraie quand la concentration devient trop élevée, quand une réaction modifie la composition ou le pH, ou quand il reste des impuretés. En outre elle doit être adaptée en cas de liaisons hydrogène avec le solvant, de solvatation, d'interactions molécule-molécule aux fortes concentrations, ou de fluorescence. Le calibrage doit alors faire appel à des méthodes non linéaires.

Chapitre II

Partie Expérimentale

Partie expérimentale

I- Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Celles-ci concernent l'extraction liquide-solide de Cd(II) par la Lewatit TP 208.

Plusieurs tests d'extractions ont été réalisés pour étudier les effets des paramètres opératoires suivants:

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

La quantité de Cd(II) extraite est mesurée par analyse spectrophotométrique UV-visible.

II- Produits chimiques utilisés

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

- Nitrate de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pure, (Merck),
- Acide chlorhydrique (HCl), 36%, (Reidel de Haen),
- Hydroxyde de sodium (NaOH), 80 %, Fluka,
- Acide nitrique (HNO_3), 60%, Panreac,
- Acide acétique (CH_3COOH), $\geq 99\%$, Riedel-de Haën,
- Acétate de sodium (CH_3COONa), Riedel-de Haën,
- Chlorure de sodium (NaCl), Panreac,
- 1-(2-pyridylazo)-2- naphthol (PAN), 99%, Fluka,
- Nitrate de sodium (NaNO_3), Merck,
- Chlorure de potassium (KCl), Fluka
- Résine Lewatit TP 208, Fluka,

III- Appareils et verreries utilisés

Les appareils et verreries utilisés pour réaliser ce travail sont:

- 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 μL (Accumax),
- Spectrophotomètre UV-visible (Perkin-Elmer, Lambda 800),
- Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température, (KIKA-werke),
- Verreries ordinaires (bêchers, erlenmeyers,) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées,

IV- Préparation des solutions

1- Préparation d'une solution de Cd(II) à 10^{-2} mol/L

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 0,7712 g de nitrate de Cadmium tétra-hydraté ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), on le dissout dans un minimum d'eau distillée puis on complète, avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère ou d'une solution déjà diluée.

2- Préparation de la solution du 1-(2-pyridylazo)-2- naphthol (PAN) à 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 0,0250 g de PAN, on le dissout dans un minimum d'éthanol puis on complète, avec l'éthanol, jusqu'au trait de jauge.

3- Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 13$

Dans un bêcher on introduit 5,32 g de NaOH (0,133 M), on dilue avec un peu d'eau distillée puis on ajoute 5 mL d'acide acétique (99%). Le pH est ajusté à 13 avec une solution de NaOH ou du CH_3COOH , puis le mélange est introduit dans une fiole jaugée de 1 litre et on complète, avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

V- Procédé d'extraction

L'extraction liquide-solide de Cd(II) est réalisée dans des erlenmeyers de 25 mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5mL) est mis en contact avec une quantité de la résine Lewatit TP 208 (environ 0,1000 g) pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées. A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées et la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

Les étapes de l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208 sont résumées dans le schéma suivant:

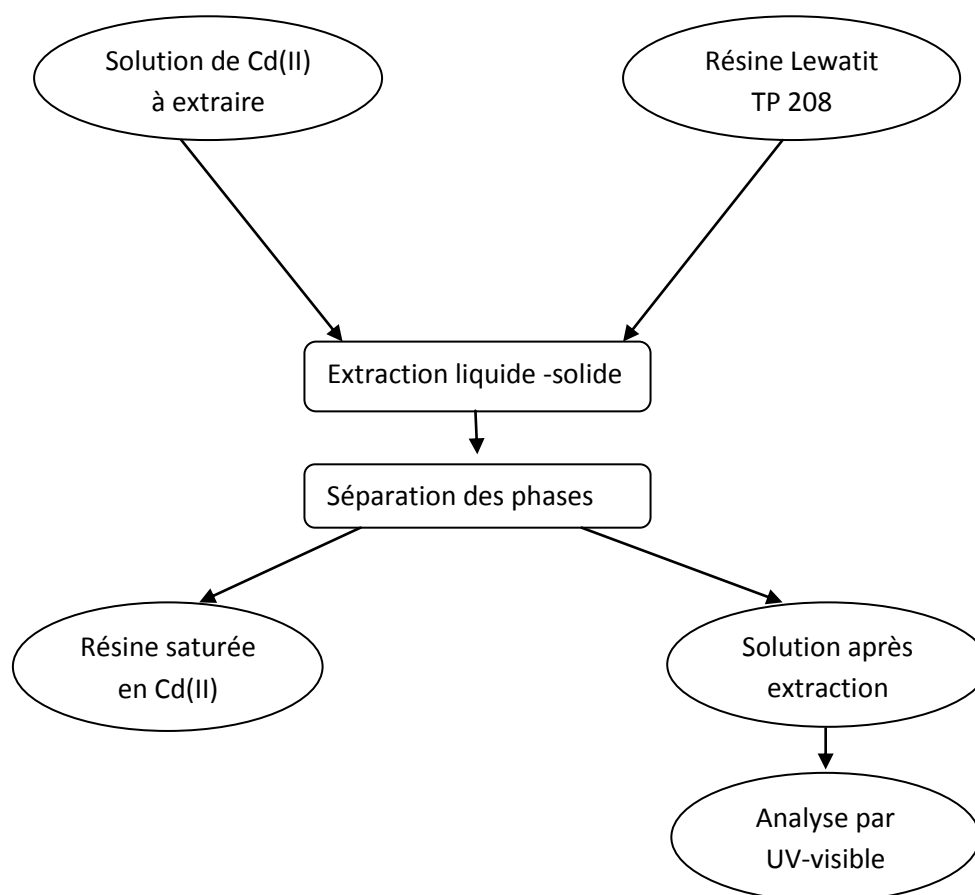


Figure 8: Procédé d'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208

VI- Dosage de Cd(II) en phase aqueuse

Le dosage de l'ion Cd^{2+} est effectué par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde $\lambda = 570 \text{ nm}$, qui correspond à λ_{max} . Pour cela, on met dans des tubes à essais 3 mL de la solution tampon préparée ($\text{pH} = 13$), 200 μL de PAN ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) et 100 μL de la solution aqueuse de Cd(II) à doser. Pour la référence, on introduit dans un tube à essais les mêmes quantités des solutions de PAN et du tampon et on remplace la solution de Cd(II) par de l'eau distillée.

VII- Etude paramétrique

1- Effet de temps d'agitation

L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'extraction. Pour cela, on prend des erlenmeyers dans lesquels on introduit la même quantité de résine Lewatit TP 208 (0,1000 g) et 5mL d'une solution de cadmium $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. On met les erlenmeyers sous agitation sur un banc vibrant pendant une durée de temps déterminée et différente (allant de 3 à 180 minutes). Après la

séparation des deux phases, la teneur en Cd(II) dans phase aqueuse est analysée par UV-Visible.

2- Effet du pH

Dans des tubes à essais, on introduit 5 mL de la solution aqueuse de cadmium de concentration légèrement supérieure à $1,0 \cdot 10^{-3}$ M et on ajuste le pH par l'ajout d'une solution d'acide nitrique (HNO_3) ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH). On ajoute des quantités mesurées de solution acide ou de base de telle manière que la concentration de Cd(II) soit la même dans tous les erlenmeyers. Dans chaque erlenmeyer on introduit environ 0,1000 g de la résine Lewatit TP 208. Les deux phases sont soumises à une agitation sur un banc vibrant durant 30 minutes. Après, les deux phases sont séparées et des prélèvements sont effectués pour une analyse quantitative de Cd(II) avec un spectrophotomètre UV-Visible.

3- Effet de la concentration en cadmium

Des masses de la résine Lewatit TP 208 = 0,1000g sont introduites dans des erlenmeyers de 25 mL auxquelles on a ajouté des volumes égaux (5 mL) de solutions de cadmium à différentes concentrations. Les mélanges sont agités durant 30 minutes sur un banc vibrant. Après la séparation des deux phases, la teneur en Cd(II) dans phase aqueuse est analysée par UV-Visible.

4- Effet de l'ajout d'un sel dans la phase aqueuse

a- Effet de la nature du sel ajouté

Dans plusieurs erlenmeyers, de 25 mL, contenant 5 mL de la solution cadmium $1,0 \cdot 10^{-3}$ M et 0,1000 g de la résine, on ajoute des masses des sels KCl, KNO_3 , NaNO_3 , NaCl et CH_3COONa de telle manière à les avoir, en solution aqueuse, à la même concentration 0,1 M. Chaque mélange est soumis à une agitation sur un banc vibrant pendant 30 minutes. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées et la teneur en Cd(II), dans la phase aqueuse, est analysée par UV-visible.

b- Effet de la force ionique de la phase aqueuse

Dans plusieurs erlenmeyers, de 25 mL, contenant 5 mL de la solution cadmium $1,0 \cdot 10^{-3}$ M et 0,1000 g de la résine, on ajoute des masses de NaNO_3 , de telle manière à l'avoir, en solution aqueuse, à différentes concentrations (0,05, 0,10, 0,50, 1,0, 1,50 et 3 M). Chaque

mélange est soumis à une agitation sur un banc vibrant pendant 30 minutes. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées et la teneur en Cd(II), dans la phase aqueuse, est analysée par UV-visible.

5- Effet de la température

Dans quatre erlenmeyers, de 25 mL, contenant 5 mL de la solution cadmium $7,2 \cdot 10^{-2}$ M et 0,1000 g de la résine. Chaque mélange est soumis à une agitation, dans un bain marie de température fixée (291, 298, 308 et 318 ± 2 K), sur un agitateur magnétique munit d'un régulateur de température pendant 30 minutes. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées et la teneur en Cd(II), dans la phase aqueuse, est analysée par UV-visible.

Chapitre III

Partie Résultats et Discussions

Résultats et discussion

I- Introduction

Notre travail porte sur l'extraction de Cd(II) à partir d'une solution aqueuse du sel Cd(NO₃)₂. L'extraction est faite par la résine Lewatit TP 208. Pour doser le Cd (II) on a choisis la technique spectrophotométrique dans l'UV-visible.

II- Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) de couleur orange réagit avec le Cd(II) rapidement pour former un complexe de couleur rouge brique, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$). La courbe d'étalonnage est réalisée par la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de Cd(II) à des concentrations connues avec précisions ($4,0 \cdot 10^{-4}$, $6,0 \cdot 10^{-4}$, $8,0 \cdot 10^{-4}$ et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) et sous les conditions opératoires suivantes:

- ❖ Volume de la solution de cadmium à analyser = 100 μL ,
- ❖ Volume de la solution de PAN $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ à ajouter = 200 μL ,
- ❖ Volume de la solution tampon, de pH = 13, à ajouter = 3 mL,
- ❖ La mesure de l'absorbance est faite à $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 1 et représentés sur la figure 1 suivante:

Tableau 1: Evolution de l'absorbance des solutions de Cd(II)-PAN en fonction de leurs concentrations

[Cd(II)], mol/L	0,0004	0,0006	0,0008	0,001
Absorbance	0,27	0,34	0,42	0,47

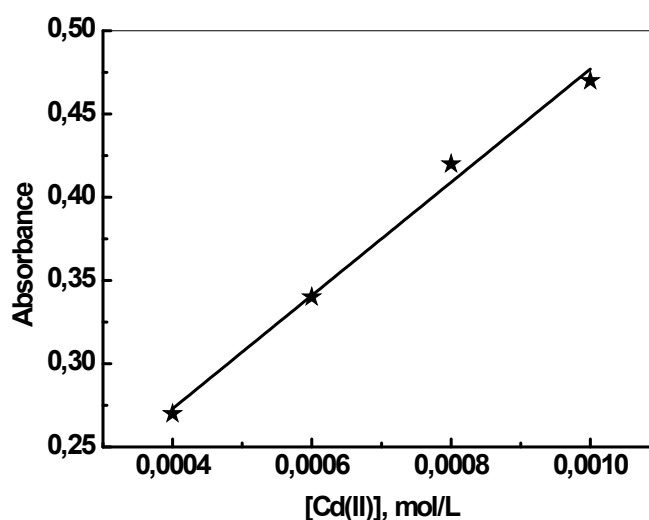


Figure 1: Evolution de l'absorbance des solutions de Cd(II) en fonction de leurs concentrations en présence d'un excès de PAN

La courbe de la figure 1 ci-dessus est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis. La relation mathématique qui régit cette droite est de la forme:

$$\text{Absorbance} = 340[\text{Cd(II)}] + 0,137 \quad (1)$$

Avec un coefficient de corrélation (R) = 0,996.

D'où l'expression qui donne, directement, la concentration en cadmium pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle de concentration $[4,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}]$.

$$[\text{Cd(II)}] = \frac{\text{Absorbance} - 0,137}{340} \quad \text{en mol/L} \quad (2)$$

III- Extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208

L'extraction du Cd(II), à partir d'une solution aqueuse nitratée, est réalisée dans des erlenmeyers (discontinue), sous agitation sur un banc vibrant à une vitesse () égale à 250 tours par minute (tpm) de 0,1000 g de résine Lewatit TP 208 et 5 mL de solution de cadmium sous différentes conditions opératoires.

A fin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction en phase solide de cadmium(II) par la résine Lewatit TP 208, l'étude expérimentale suivante est menée.

1- Etude cinétique

a- Détermination du temps d'équilibre

La sorption (extraction liquide-solide) est un procédé de transfert d'un soluté (matière) d'une phase liquide vers une phase solide. Le temps du contact intime entre les deux phases est un facteur limitant. La recherche du temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint est nécessaire. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 3 à 180 minutes (mn). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2, alors que l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption sont représentés dans les figures 2 et 3.

Le calcul du rendement d'extraction et de la capacité de sorption est effectué par l'utilisation respective des relations 3 et 4 suivantes:

$$\text{rendement d'extraction, \%} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$q \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = (C_0 - C_e) \times V \times \frac{M}{m} \quad (4)$$

Où :

C_0 , C_f et C_e sont respectivement les concentrations des ions Cd^{2+} dans la phase aqueuse à l'état initial, à $t < t_{\text{équilibre}}$ et à l'équilibre en mol/L,

V est le volume de la solution de cadmium traitée (5 mL),

M est la masse molaire du cadmium (112,41 g/mol),

m est la masse de la résine Lewatit TP 208 utilisée ($\approx 0,1000$ g).

Tableau 2: Résultats de l'étude de l'effet du temps d'agitation sur le rendement et sur la capacité de sorption de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208

Temps, mn	0	3	6	10	15	30	60	120	180
Rdt, %	0,0	43.5	61.5	84.6	93.0	91.9	92.3	90.6	90.7
q, mg/g	0,0	2.4	3.4	4.7	4.9	4.9	4.8	4.9	5.0

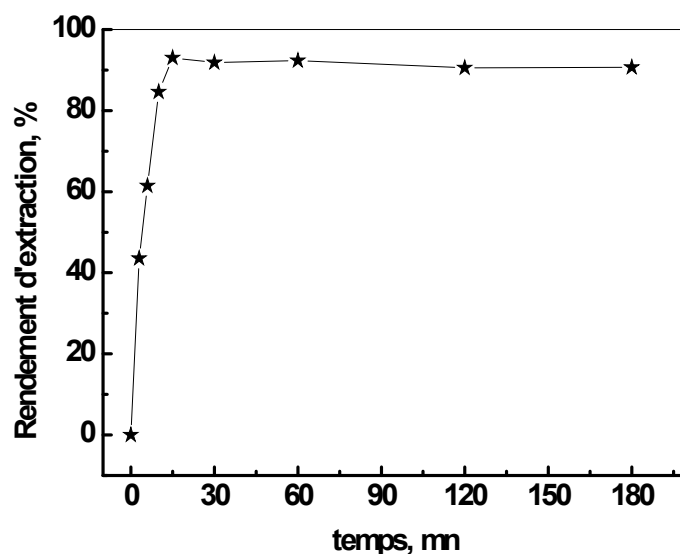


Figure 2: Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 208, $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$, $m = 0,1000 g$, $V_{sol} = 5 mL$; $pH_{initial} = 6.2$

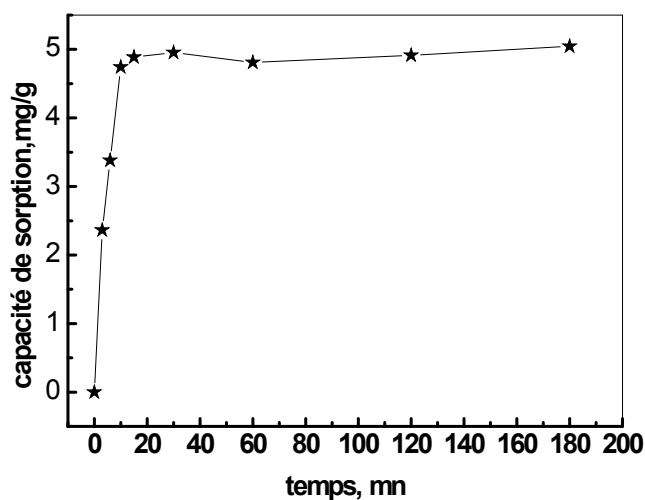


Figure 3: Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de Cd(II) par la Lewatit TP 208, $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$, $m = 0,1000 g$, $V_{sol} = 5 mL$; $pH_{initial} = 6.2$

Des figures 2 et 3, on remarque que la cinétique d'extraction est très rapide, le temps d'équilibre est atteint au bout de 15 minutes seulement alors que le temps de demi-extraction ($t_{1/2}$) ne dépasse pas 3 minutes. Sous les conditions opératoires adoptées pour cette étude, on voit que le rendement de rétention des ions Cd^{2+} est très élevé et que la capacité de sorption avoisine les 5 mg de Cd(II) par gramme de résine.

Les deux courbes peuvent être divisées en trois paliers:

- Durant le premier (de $t = 0$ à 10 mn), La vitesse de sorption est très rapide, (le rendement d'extraction passe de 0 à 84,6% et la capacité de sorption passe de 0 à 4,7 mg/g.) en seulement 10 mn d'agitation. Ce comportement peut être expliqué par:
 - ✓ La disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la résine pour la rétention de Cd^{2+} libre dans la solution,
 - ✓ La présence d'une phase aqueuse plus riche en cadmium.
- Durant le deuxième palier (t de 10 à 15 mn), la vitesse d'extraction diminue légèrement (le rendement d'extraction passe de 84,6 à 93,0% et la capacité de sorption passe de 4,7 à 4,9 mg/g). Ce comportement peut être expliqué par:
 - ✓ Avec l'avancement de l'extraction (augmentation du temps), les sites actifs sur la résine deviennent de plus en plus indisponibles (saturations),
 - ✓ La phase aqueuse est de plus en plus appauvrie en cadmium.
- Durant le troisième palier ($t \geq 15$ mn), la vitesse d'extraction s'annule est l'équilibre est atteint. Ce comportement peut être expliqué par:
 - ✓ La saturation de notre résine,
 - ✓ L'égalité entre le nombre de moles de cadmium qui passe de la phase aqueuse vers la phase solide (extraction) avec celui qui fait le chemin inverse (dissolution).

b- Application des modèles cinétique

A fin de voir quel est le modèle cinétique le plus adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux, nous avons testé les trois modèles suivants.

❖ Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est régi par la relation qui lie le logarithme népérien de la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur avec le temps d'agitation. La relation a pour formule:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

L'application de ce modèle sur nos résultats expérimentaux (tableau 2) de l'étude cinétique a donné la figure 4 suivante:

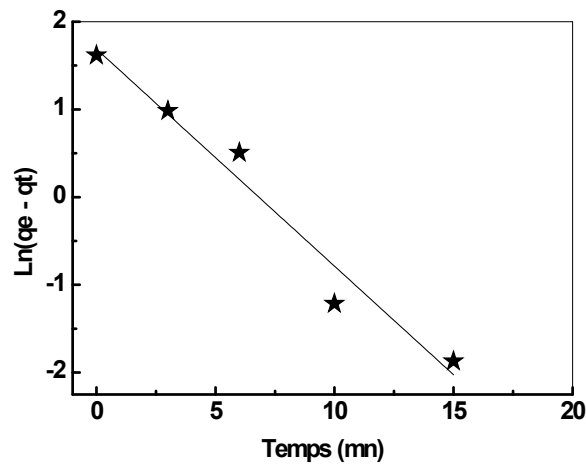


Figure 4: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208, $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $m = 0,1000 \text{ g}$, $V_{\text{sol}} = 5 \text{ mL}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 6.2$

❖ Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre est régi par la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, qui est inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et l'analyte suivant la formule 6:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 K_2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

L'application de ce modèle sur nos résultats expérimentaux (tableau 2) de l'étude cinétique a donné la figure 5 suivante:

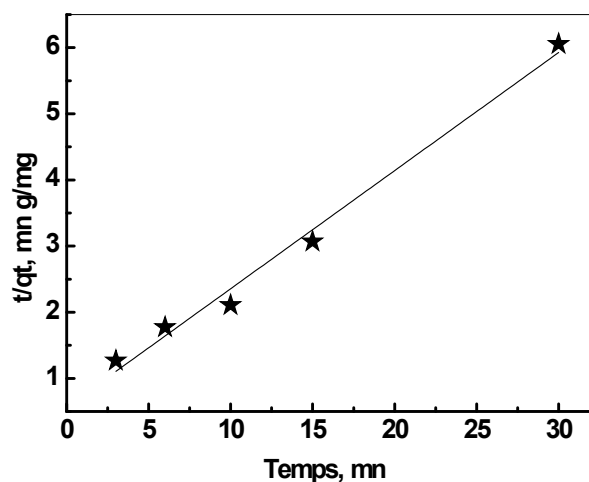


Figure 5: Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208, $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $m = 0,1000 \text{ g}$, $V_{\text{sol}} = 5 \text{ mL}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 6.2$

❖ Modèle du second ordre

Le troisième modèle testé est le modèle du second ordre qui a comme expression linéaire la relation 7 suivante:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_3 t \quad (7)$$

L'application de ce modèle sur nos résultats expérimentaux (tableau 2) de l'étude cinétique a donné la figure 6 suivante:

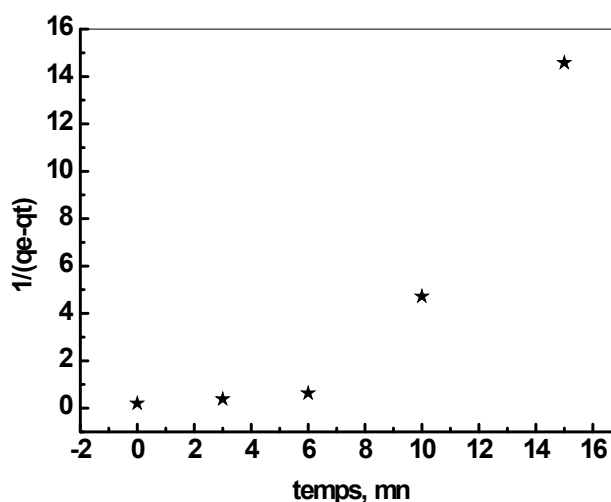


Figure 6: Courbe du second ordre pour l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208, $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$, $m = 0,1000 g$, $V_{sol} = 5 mL$; $pH_{initial} = 6.2$

Les résultats de cette étude (k (constante de la vitesse du processus d'extraction), q_e (capacité de rétention théorique) et R (coefficient de corrélation)) sont présentés dans le tableau 3. De ce tableau on observe que le modèle cinétique du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la sorption de Cd(II) sur la résine Lewatit TP 208. En effet, on remarque que le coefficient de corrélation est plus élevé par rapport aux deux autres et que la capacité de sorption théorique (tirée de la droite tracée) est proche de la valeur calculée expérimentalement.

Tableau 3: Les données cinétiques de sorption de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208

Paramètres	Modèles		
	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre	Second ordre
Constante de vitesse, K	$2,247 \text{ mn}^{-1}$	$0,0559 \text{ g mg}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	0.945
Coefficient de corrélation, R	0.9825	0.99469	0.9064
q_e théorique, mg/g	5,4	5,6	-
q_e expérimentale, mg/g	5.0	5,0	5.0

c- Etudes diffusionnelles

La sorption d'un analyte quelconque est régie par le modèle diffusionnelle le plus lent. A fin de voir quel est le modèle diffusionnelle adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux, nous avons testé les trois modèles suivants:

- Diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant (diffusion à travers le film liquide ou externe),
- Diffusion des ions de la surface des grains de l'extractant vers ces pores (diffusion intra-particule),
- Complexation des ions métalliques sur les sites actifs de l'extractant (diffusion par réactions chimiques).

❖ Cas d'une diffusion externe

Si la diffusion externe (à travers le film liquide) est l'étape limitante dans le processus de sorption, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation 8 suivante:

$$-\ln(1 - F) = Kt \quad (8)$$

Où F est la fraction q_t/q_e .

L'application de cette formule sur nos résultats expérimentaux donne les résultats représentés dans la figure 6 et dans le tableau 4 (Coefficient de régression et K)

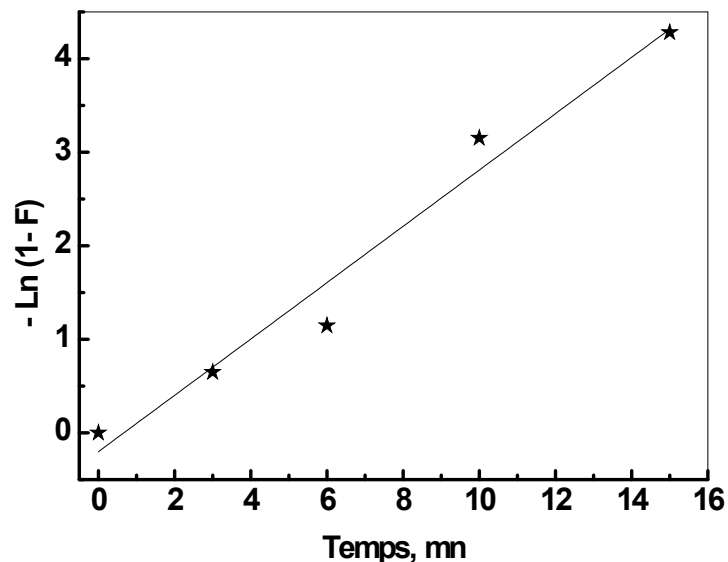


Figure 7: Le Tracé de l'expression de la diffusion externes des ions Cd(II) sur la résine Lewatit TP 208, $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$, $m = 0,1000 g$, $V_{sol} = 5 mL$; $pH_{initial} = 6.2$

❖ Cas d'une diffusion intra-particule

Si le processus de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particule, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation 9 suivante:

$$-\ln(1 - F^2) = Kt \quad (9)$$

L'application de cette formule sur nos résultats expérimentaux donne les résultats représentés dans la figure 8 et le tableau 4:

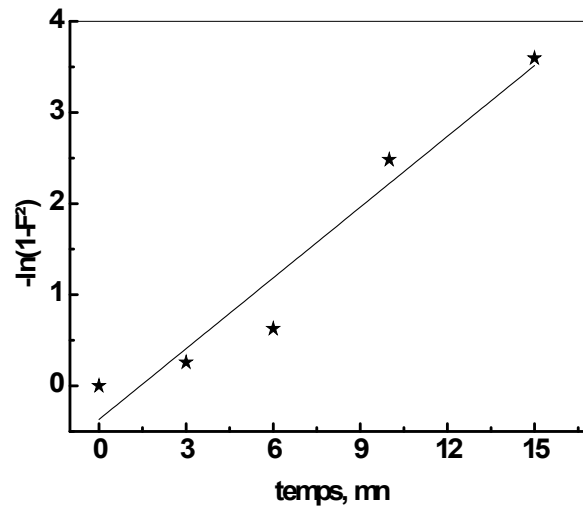


Figure 8: Le Tracé de l'expression de la diffusion intra-particulaire des ions Cd(II) sur la résine Lewatit TP 208, $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$, $m = 0,1000 g$, $V_{sol} = 5 mL$; $pH_{initial} = 6.2$

❖ Cas d'une diffusion par réactions chimiques

Si la réaction chimique avec les groupements fonctionnels de la résine Lewatit TP 208 contrôlent le processus de diffusion, l'expression 10 est envisagée:

$$3 - (1 - F^2)^{3/2} - 2F = Kt \quad (10)$$

L'application de cette formule sur nos résultats expérimentaux donne les résultats représentés dans la figure 9 et le tableau 4:

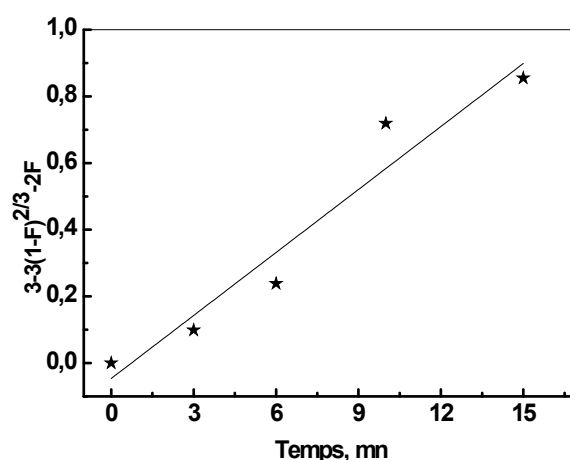


Figure 9: Diffusion par réaction chimique des ions Cd(II) sur la résine Lewatit TP 208, [Cd(II)] = $1,0 \cdot 10^{-3}$ M, $m = 0,1000$ g, $V_{\text{sol}} = 5$ mL; $\text{pH}_{\text{initial}} = 6.2$

Tableau 4: Paramètres cinétiques de la diffusion de Cd(II) dans la résine Lewatit TP 208

$-\ln(1-F) = Kt$		$-\ln(1-F^2) = Kt$		$3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F = Kt$	
K, (min^{-1})	R	K, (min^{-1})	R	K, (min^{-1})	R
0,301	0,985	0,258	0,972	0,062	0,971

Du tableau 4, on remarque que la diffusion externe est le modèle de diffusion le plus proche de nos résultats expérimentaux. En effet, c'est le modèle qui donne la droite avec le plus grand coefficient de corrélation. La sorption des ions de cadmium par la Lewatit TP 208 doit être considérée comme une réaction en phase liquide-solide qui se fait par diffusion des ions de la solution à la surface de la résine.

2- Effet du pH de la phase aqueuse

Le pH de la phase aqueuse est un facteur important dans le contrôle du mouvement d'une particule chargée positivement d'une phase à une autre. Le pH peut agir simultanément sur la prédominance des espèces de Cd(II) présentes en solution et sur la forme acide ou basique de notre échangeur de cation (Lewatit TP 208). L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de Cd(II) a été réalisée en faisant des extractions à des pH allant de 0,8 à 6,0.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5 et représentés sur les figures 10 et 11.

Tableau 5: Résultats de l'effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de Cd(II) par la Lewatit TP 208.

pH initial	0,8	2,6	3,5	4,5	5,3	6,0
Rdt, %	93,1	95,7	96,4	97,7	98,0	98,1
q, mg/g	5,2	5,3	5,4	5,5	5,5	5,5

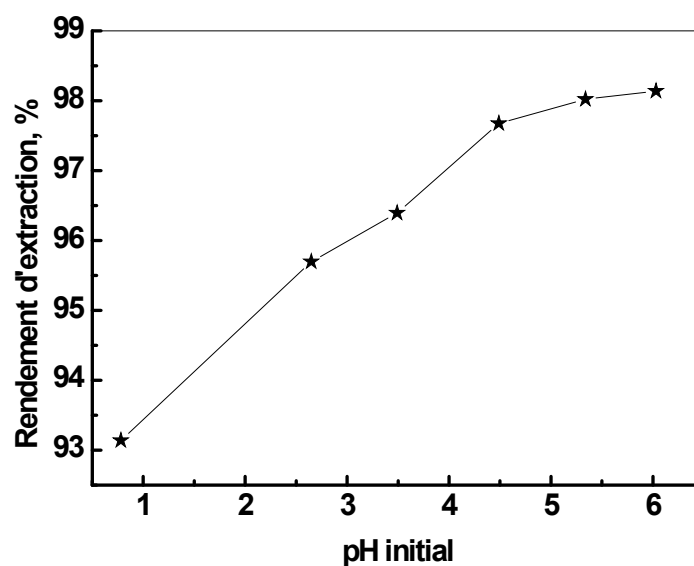


Figure 10: Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 208, $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$, $V_{sol} = 5 mL$, $m = 0.1000 g$ et $t = 30 mn$

La figure 10 montre que le rendement de l'extraction de Cd^{2+} par la résine Lewatit TP 208 augmente rapidement dans l'intervalle de pH [0,8 – 4,5], puis se stabilise et devient presque constant, à un maximum égal à 98%, à un pH compris entre 4,5 et 6,0.

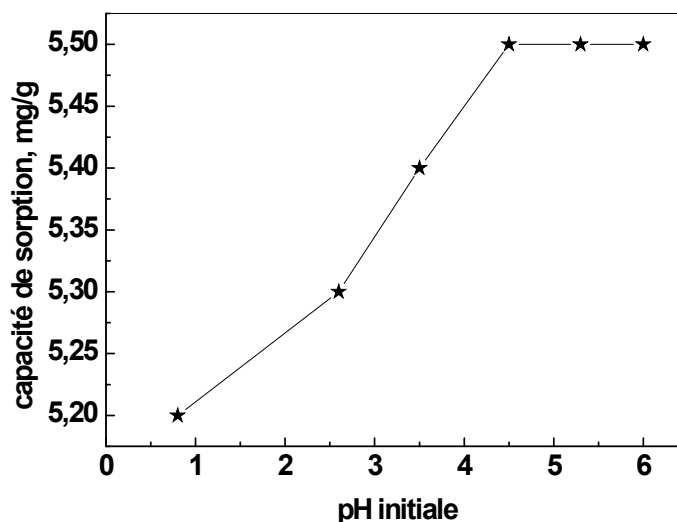


Figure 11: Effet du pH initial sur la capacité de sorption de Cd(II) par la Lewatit TP 208. $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$, $V_{sol} = 5 mL$, $m = 0.1000 g$ et $t = 30 mn$

De la figure 11, on remarque que la capacité de sorption de Cd^{2+} par la résine Lewatit TP 208 augmente rapidement dans l'intervalle de pH [0,8 - 4,5], puis elle devient constante à un maximum égal à 5,5 mg/g à un pH compris entre 4,5 et 6,0.

Ces constatations peuvent être attribuées soit au comportement de l'extractant vis-à-vis du changement du pH en phase aqueuse ou au comportement des cations Cd(II) (apparition et/ou disparition des espèces de Cd(II) en phase aqueuse) à des pH différents.

a- Comportement de l'extractant

A des pH faibles (pH < 4,5), une grande concentration, en phase aqueuse, des ions H^+ provoque:

- ✓ Une diminution du degré d'ionisation de l'extractant (-COONa) rendant ainsi l'échange ionique difficile,
- ✓ La protonation des atomes solvatants, de la résine Lewatit TP 208, tels que l'azote et l'oxygène des groupements amine tertiaire et acide carboxylique bloque toute possibilité de former des liaisons datives (coordination) avec l'ion Cd(II) en solution,
- ✓ La présence d'une compétition de sorption entre les cations de Cd^{2+} et les cations H^+ plus mobiles,
- ✓ L'apparition de charges positives sur l'extractant qui résultent de l'adsorption des cations H^+ sur sa surface solide, ce qui empêche l'approche des cations Cd^{2+} par répulsion électrostatique,
- ✓ L'acidité des groupements -COOH (acide faible) est bloquée par la présence d'un acide plus fort (HNO_3), rendant ainsi difficile tout échange cationique entre les H^+ de l'extractant et le Cd(II) de la phase aqueuse.

b- Comportement du cation Cd(II)

La spéciation du cation Cd(II), en phase aqueuse, dépend de l'acidité du milieu. Le diagramme de la prédominance des espèces de cation Cd (II) a été tracé à l'aide du logiciel MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), qui est une interface Windows aux programmes INPUT-SEDPREDOM de MS-DOS et 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 à Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Suède (www.kemi.kth.se). Ainsi on observe sur ce diagramme de prédominance (figure 12) qu'à pH $\leq 8,2$, une seule espèce est présente et

c'est le Cd^{2+} libre et qu'à $\text{pH} \geq 8,2$ commence la formation des cristaux de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ qui précipite (faible solubilité).

Dans nos conditions de travail ($0,8 \leq \text{pH} \leq 6,0$), le nitrate de cadmium en solution est entièrement sous forme de Cd^{2+} libre. Donc le comportement du cation métallique n'influe pas sur le rendement d'extraction et c'est surtout l'extractant qui est responsable de la variation du rendement d'extraction en fonction du pH initial.

Dans nos conditions de travail, à un $\text{pH} \geq 7,0$, le cadmium se présente sous la forme d'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$ très peu soluble.

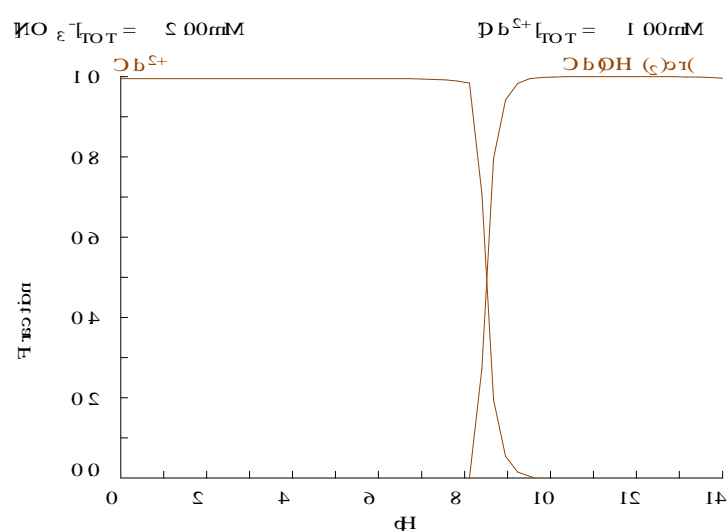


Figure 12: Diagramme de prédominance des espèces de Cd(II) en solution aqueuse

3- Mode de sorption

Les mesures des pH de la solution aqueuses avant (pH initial) et après extraction (pH à l'équilibre) sont données dans le tableau 6 suivant:

Tableau 6: Variation du pH de la solution aqueuse avant et après extraction

pH initiale	0,8	2,6	3,5	4,5	5,3	6,0
pH à l'équilibre	1,0	8,4	10,1	10,5	10,4	10,4

La mesure du pH de la phase aqueuse avant et après extraction de Cadmium, par la Lewatit TP 208, montre que l'acidité de la phase aqueuse diminue (pH augmente) avec l'avancement de l'extraction (tableau 6) ce qui est traduit par la migration des ions Na^+ des groupements fonctionnels de l'extractant vers la phase aqueuse. Ce constat apporte une preuve supplémentaire que l'extraction se fait, en plus de l'adsorption, par échange cationique entre la résine et la phase aqueuse riches en Cd^{2+} .

4- Effet de la concentration initiale en Cd(II)

a- Détermination de la capacité de sorption

L'influence de la concentration initiale en Cd(II) sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption a été étudiée en variant les concentrations de Cd(II) en phase aqueuse de $1,0 \cdot 10^{-4}$ à 0,25 M

Les résultats obtenus (rendement d'extraction et capacité de sorption) sont résumés dans le tableau 7 et représentés dans les figures 13 et 14.

Tableau 7: Résultats de l'effet de la concentration initiale en cadmium sur le rendement d'extraction et sur la capacité de sorption de Cd(II) par la Lewatit TP 208.

[Cd ²⁺], mol/L	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,03	0,07	0,1	0,25
Rdt, %	43,2	86,4	88,6	88,6	97,7	97,7	85,2	59,1	55,8	21,6
q, mg/g	0,4	2,4	4,9	14,8	27,3	54,4	142,9	231,5	308,6	303,1

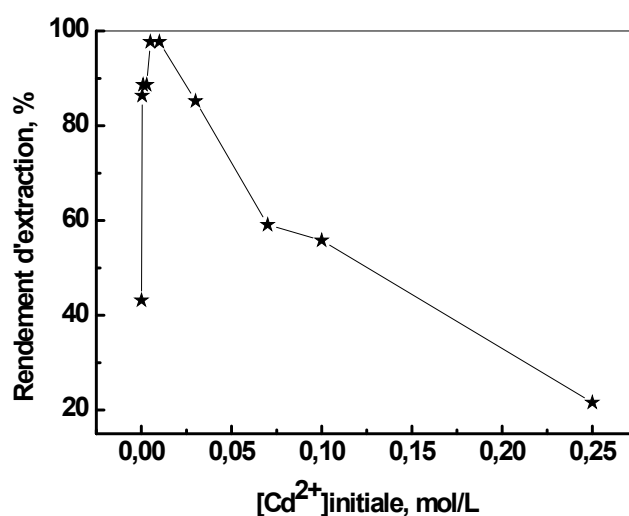


Figure 13: Effet de la concentration initiale de Cd(II) sur le rendement d'extraction, $V = 5 \text{ ml}$, $m = 0,1000 \text{ g}$, $\omega = 250 \text{ tpm}$, $t = 30 \text{ mn}$, $\text{pH}_i \approx 5,0$

La figure 13 montre que le rendement d'extraction croît avec la l'augmentation de la concentration en Cd(II) et atteint une valeur maximale de 97,7% pour une concentration en Cd(II) comprise entre 0,005 et 0,01M. Pour des concentrations plus élevées ($[\text{Cd(II)} > 0,01 \text{ M}]$) le rendement diminue et chute à 21,6% lorsque la concentration en cadmium devient égale à 0,25 M.

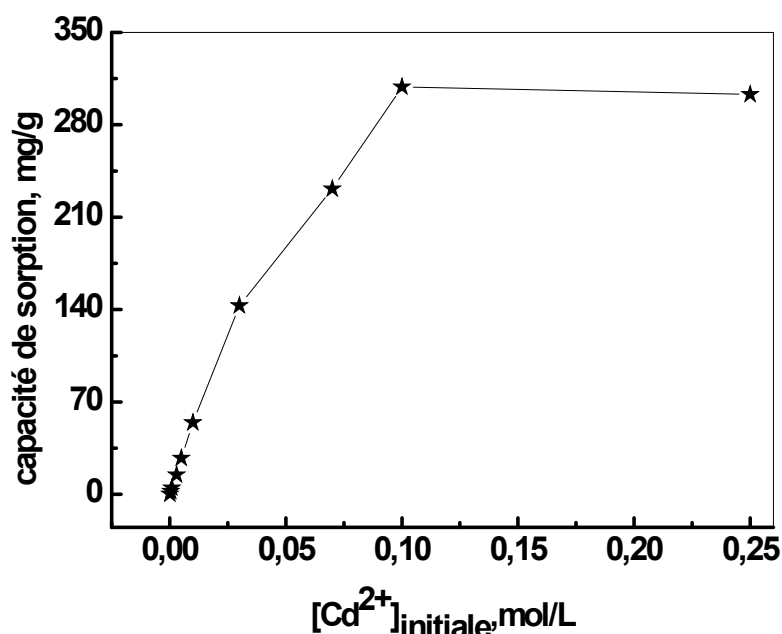


Figure 14: Effet de la concentration initiale de Cd(II) sur la capacité de sorption
 $V = 5 \text{ mL}$, $m = 0.1000 \text{ g}$, $V = 250 \text{ tpm}$, $t = 30 \text{ mn}$, $\text{pH}_i \approx 5,0$

La figure 14 montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en cadmium et atteint un maximum égal à 308,6 mg/g à une concentration supérieure ou égale à 0,10 mol/L. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre d'ions de cadmium en phase aqueuse ce qui pousse l'équilibre de l'extraction vers la formation de plus de complexes de cadmium dans la phase solide (principe de Le Chatelier). Cette capacité de rétention est très élevée par rapport à celles trouvées dans la littérature pour d'autres matériaux extractants (tableau 8). Ceci montre que cette résine a une grande affinité envers de cadmium.

Tableau 8: Capacités de sorption de quelques matériaux extractants

Matériaux extractants	q_e , mg/g	Réf.
2-aminothiophenole-XAD-2	21,4	[45]
imine diacétique	31,4	[46]
Merrifield RM-AP	37,9	[46]
PEIMPA	42,3	[46]
PEIPPA	62,5	[46]
Lewatit TP 260	71,5	[46]
Amberlite IR 120	201	[47]
Lewatit CNP 80	269,8	[47]
Lewatit TP 208	308,6	ce travail

b- Isotherme d'adsorption

A fin d'élucider le mode de sorption de Cd(II) sur la résine Lewatit TP 208, nous avons appliqué deux modèles d'adsorption, l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.

❖ Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est régi par l'équation 11 (Langmuir I) suivante:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \times \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad (11)$$

L'application de l'équation 11 à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en cadmium sur la capacité de sorption (tableau 7) a donné les résultats présentés dans la figure 15.

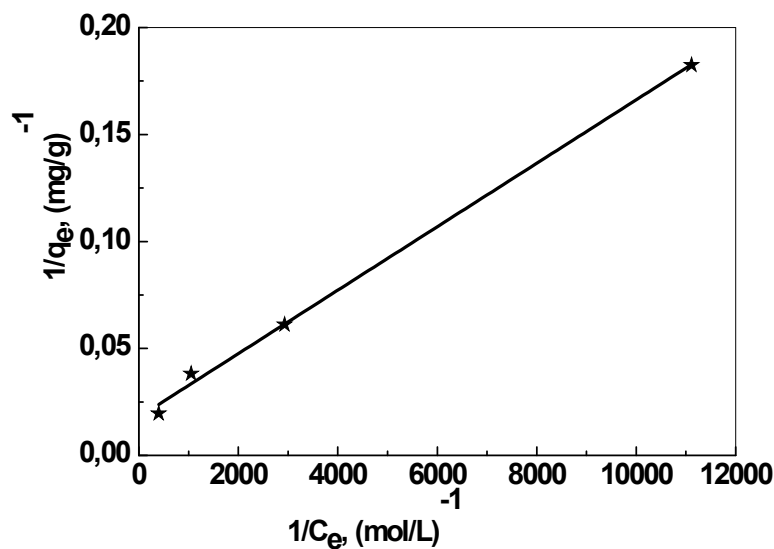


Figure 15: Isotherme de Langmuir pour l'extraction de cadmium, $V = 5$ mL, $m = 0.1000$ g, $\omega = 250$ tpm, $t = 30$ mn, $pH_i \approx 5,0$

La courbe de La figure 15 est une droite de coefficient de corrélation $R = 0,9988$ et a comme expression la relation:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1,48317 \cdot 10^{-5}}{C_e} + 0,01791 \quad (12)$$

Des expressions 11 et 12, on peut calculer la capacité de sorption maximale et théorique (q_m) et la constante de Langmuir (K_L). Ces deux constantes sont données dans le tableau 9.

❖ Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est régi par l'équation 13 suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (13)$$

L'application de l'équation 13 à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en cadmium sur la capacité de sorption (tableau 7) a donné les résultats présentés dans la figure 16.

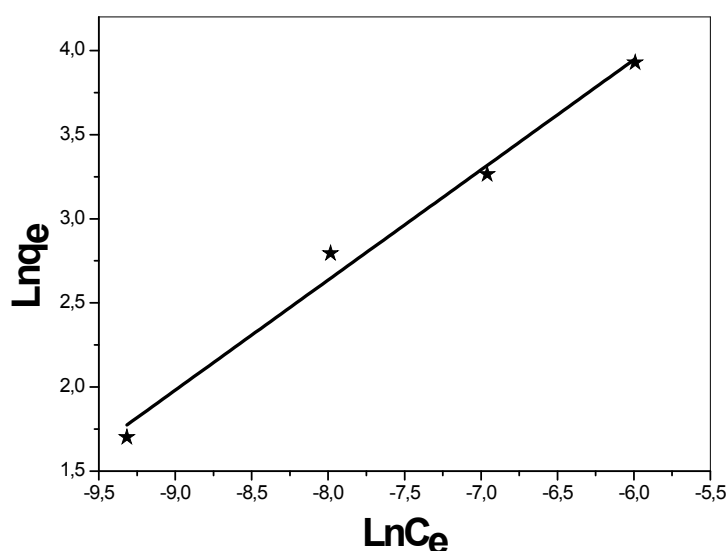


Figure 16: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de cadmium, $V = 5$ mL, $m = 0.1000$ g, $= 250$ tpm, $t = 30$ mn, $\text{pH}_i \approx 5,0$

La courbe de la figure 16 est une droite de coefficient de corrélation $R = 0,9942$ et a comme expression la relation:

$$\ln q_e = 0,65482 \ln C_e + 7,87458 \quad (14)$$

Des expressions 13 et 14, on peut calculer les deux constantes de Freundlich, K_F et n , qui sont données dans le tableau 9.

Tableau 9: Constantes de l'application des isothermes de Langmuir et Freundlich

Isotherme d'adsorption	R	K	q_m	n
Langmuir	0,9988	$1,277 \cdot 10^3$	55,83	-
Freundlich	0,9942	$2,629 \cdot 10^3$	-	0,65482

Du tableau 9, on peut conclure que l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption du Cd(II) sur la résine Lewatit TP 208.

5- Effet de la présence d'un sel dans la phase aqueuse

a- Effet de la nature du sel

L'extraction d'un ion métallique à partir d'une solution réelle est souvent influencée par la présence d'éléments interférents tels que les sels d'acides et de bases fortes. La présence des sels dans la phase aqueuse influe sur la force ionique de la solution.

L'effet de la nature du sel ajouté est étudié en faisant l'extraction de Cd(II) par la Lewatit TP 208 en présence des sels suivant: NaNO₃, KCl, NaCl, KNO₃ ou CH₃COONa à la même concentration 1,0 M.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 10 et dans les figures 17 et 18 suivantes:

Tableau 10: Résultats de l'effet de la nature du sel ajouté dans la phase aqueuse sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de Cd(II).

Nature du sel ajouté	CH ₃ COOH	KNO ₃	NaCl	KCl	NaNO ₃	0
Rendement d'extraction,%	11,2	13,5	15,7	20,2	23,6	88,6
Capacité de sorption, mg/g	0,6	0,7	0,9	1,1	1,3	4,9

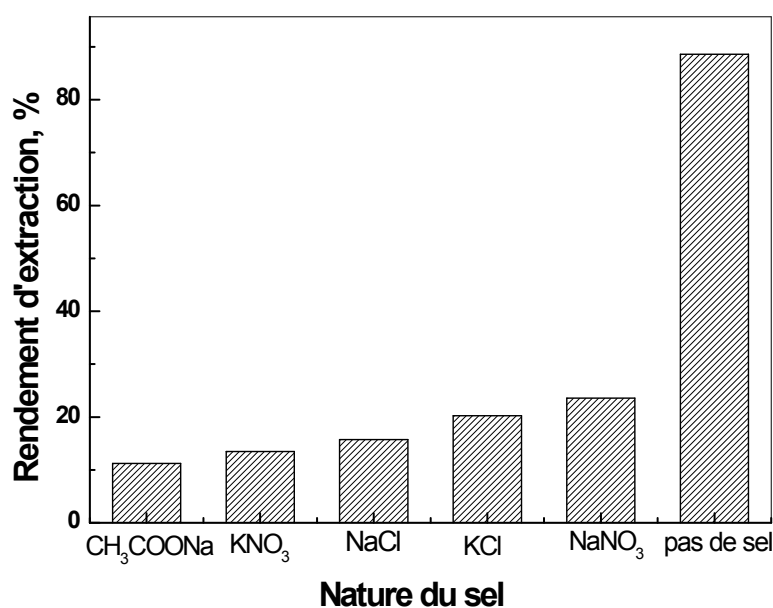


Figure 17 : Effet de la nature du sel ajouté dans la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, [Cd(II)] = 1,0 10⁻³ M, V = 5 mL, m = 0.1000 g, = 250 tpm, t = 30 mn

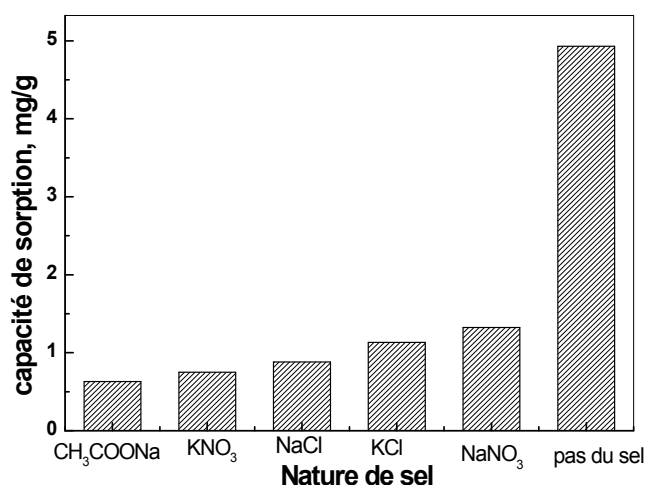
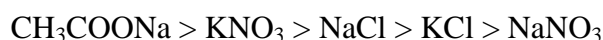


Figure 18: Effet de la nature du sel ajouté dans la phase aqueuse sur la capacité de sorption de Cd(II), $[Cd(II)] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $V = 5 \text{ mL}$, $m = 0,1000 \text{ g}$, $\omega = 250 \text{ tpm}$, $t = 30 \text{ mn}$

Les figures 17 et 18 montrent que l'ajout d'un sel des cinq sels, à la concentration 0,1 M, choisis pour cette étude à un effet négatif sur l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208. Ainsi on remarque que le rendement d'extraction chute de 88,6% (extraction en absence de sel) à 11,2% lors de l'ajout de CH₃COONa. De même, la capacité de sorption de Cd(II) diminue de 4,9 à 0,6 mg/g. L'impact des sels considérés, sur l'extraction de Cd(II) est différent selon le sel ajouté et l'effet négatif suit l'ordre décroissant suivant:



b- Effet de force ionique de la phase aqueuse

L'étude précédente a montré que le NaNO₃ est le sel qui influe le moins négativement sur l'extraction de Cd(II). Dans cette étude, ce sel est choisi pour suivre l'évolution de l'extraction de Cd(II) en fonction de sa concentration (effet de la force ionique). L'étude est réalisée en ajoutant le nitrate de sodium solide à la solution de Cd(II), à traiter (5 mL), de manière à l'avoir aux concentrations allant de 0,05 à 3,0 M.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 11 et dans les figures 19 et 20 suivantes:

Tableau 11: Résultats de l'effet de la force ionique de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de Cd(II).

[NaNO ₃], mol/L	0,00	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	3,00
Rdt, %	88,6	45,3	29,6	25,3	19,6	12,2	9,4
q, mg/g	4,9	2,5	1,7	1,4	1,1	0,7	0,5

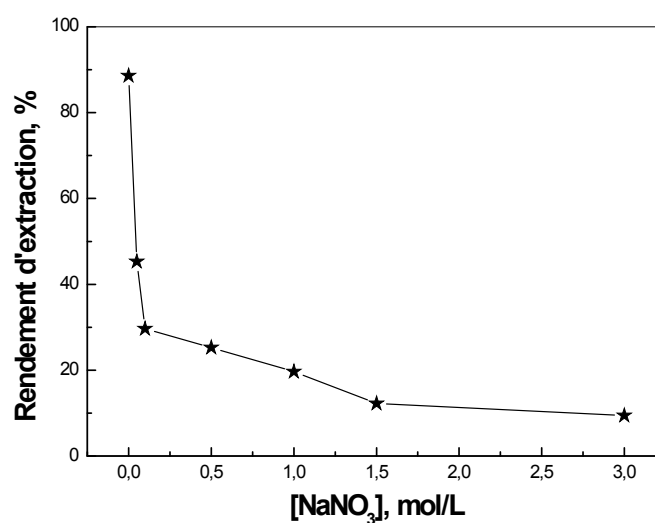


Figure 19: Evolution du rendement d'extraction de Cd(II) en fonction de la concentration en NaNO₃, m = 0,1000 g, V = 5mL, t = 30 mn, [Cd²⁺] = 1,0 10⁻³ mol/L, = 250 tpm

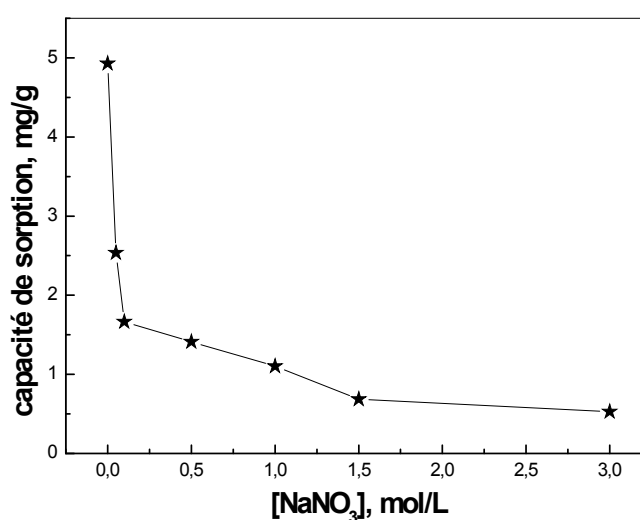


Figure 20: Variation de capacité de sorption de Cd(II) en fonction de la concentration de NaNO₃, m = 0,1000 g, V = 5mL, t = 30 mn, [Cd²⁺] = 1,0 10⁻³ mol/L, = 250 tpm

Les deux figures précédentes (19 et 20) montrent que, dans l'intervalle de concentration de NaNO₃ [0,05 - 3 mol/L], plus la concentration de NaNO₃ augmente plus l'extraction de Cd(II), par la résine Lewatit TP 208, est défavorisée. Cet effet peut être attribué à :

➤ Vu que l'extraction de Cd(II) se fait par échange cationique du Na⁺ de la résine avec le Cd²⁺ de la phase aqueuse, l'ajout de Na⁺ supplémentaire en phase aqueuse déplacera l'équilibre d'extraction dans le sens inverse (Loi de Le Chatelier, libération de Cd²⁺ et rétention de Na⁺), suivant l'équilibre 15 suivant:



➤ L'enrichissement de la phase aqueuse par des cations Na^+ pousse ces dernières à s'adsorber plus sur la résine solide, ce qui confère à la résine une charge positive. Ces charges positives sur la résine empêchent l'approche des cations Cd^{2+} par répulsion électrostatique.

➤ La présence de plus de cation Na^+ , dans la phase aqueuse avec les cations Cd^{2+} , les pousse à entrer en compétition avec les cations Cd^{2+} pour se lier avec les sites actifs de la résine pour être extrait au lieu du Cd(II). En effet, pour une concentration élevée en électrolyte (NaNO_3), les sites actifs sont stabilisés par les cations de l'électrolyte (Na^+) et par la suite les forces d'attractions électrostatiques deviennent faibles (envers le Cd^{2+}), et par conséquent le rendement d'extraction et la capacité de sorption diminuent.

6- Effet de la température

a- Effet de la température sur l'évolution de l'extraction de Cd(II)

L'effet de la température sur l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208 est étudié aux températures 18, 25, 35 et 45 °C. Pour cette étude l'agitation du mélange phase aqueuse-résine est assurée par agitation magnétique sur un bain marie pour pouvoir contrôler la température. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 12 et représentés sur les figures 21 et 22 suivantes:

Tableau 12: Effet de la température sur l'évolution du rendement d'extraction et sur la capacité de sorption

Température, K	291	298	308	318
Rdt, %	36,4	33,3	17,17	6,1
q_e , mg/g	143,1	131,1	67,5	23,8

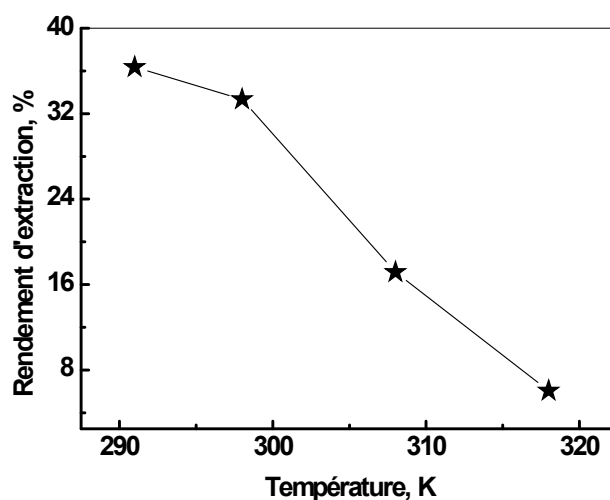


Figure 21: Effet de la température sur le rendement d'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208, $[Cd(II)]_i = 7,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $m = 0,1000$ g, $V = 5$ ml, $pH_i \approx 5,0$.

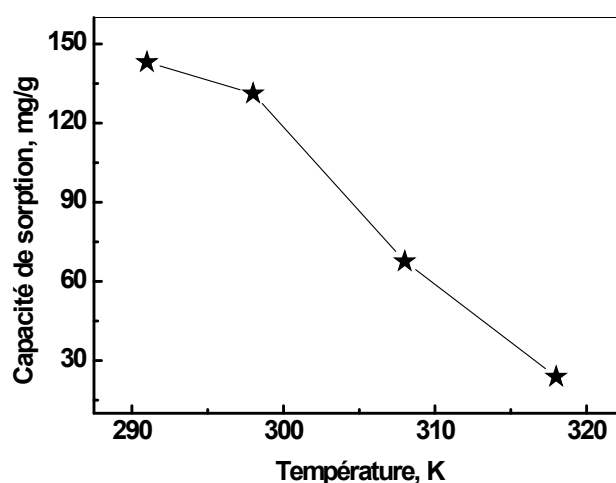


Figure 22: Effet de la température sur la capacité de sorption de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208, $[Cd(II)]_i = 7 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $m = 0,100$ g, $V = 5$ ml, $pH_i \approx 5,0$

Les courbes des figures 21 et 22 montrent que l'augmentation de la température du mélange phase aqueuse-résine de 18 à 45 °C fait diminuer le rendement d'extraction et la capacité de sorption. Ces résultats peuvent être attribués à :

- Une augmentation de l'hydrophobie de la résine avec le chauffage,
- Un gonflement des billes de la résine qui augmente la taille des pores et cavités rendant ainsi plus facile la libération des ions Cd(II) qui étaient piégés dans la résine dans la phase aqueuse,
- Une mobilité plus grande des ions ce qui les empêchera de mieux s'adsorber sur la surface de la résine,

- La destruction des billes par frottement avec le barreau magnétique change la morphologie de la résine (porosité et surface spécifique),
- la nature exothermique du processus d'extraction.

b- Calcul des paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques (l'enthalpie libre (G), l'enthalpie (H) et l'entropie (S)) est réalisée par méthode graphique. Les valeurs de H et S (tableau 13) sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln K$ en fonction de $1/T$ représenté sur la figure 23 suivante:

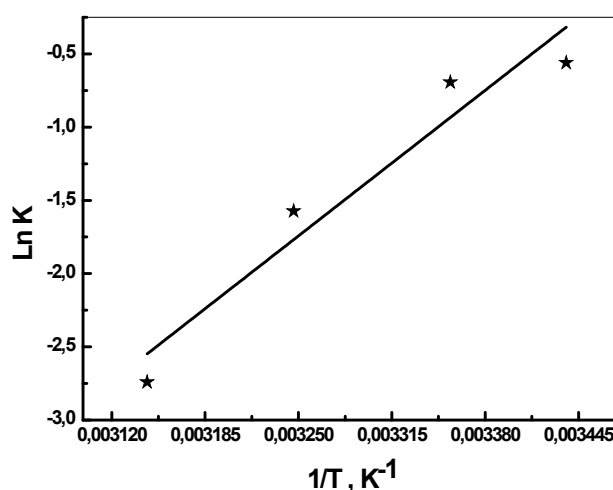


Figure 23: Evolution de $\ln K$ en fonction de $1/T$ lors de l'extraction du cadmium, $m = 0,1000$ g, $V = 5$ mL, $[Cd^{2+}] = 7,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $pH_i \approx 5,0$, $t = 30$ mn

Tableau 13: Grandeurs Thermodynamiques de l'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP208

H, (kJ/mol)	S, (J/mol.K)	G, (kJ/mol)			
		291 K	298 K	308 K	318 K
- 63,566	- 221,06	- 1,35	- 1,72	- 4,03	- 7,25

Le tableau 13 montre que l'enthalpie du processus est négative (processus exothermique), que l'entropie du milieu diminue probablement suite à la formation de complexes en phase solide plus stables et plus ordonnés que ceux formés en phase aqueuse, que l'enthalpie libre est négative et diminue avec l'augmentation de la température ce qui montre que le processus d'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit TP 208 est spontané.

Conclusion Générale

Conclusion générale

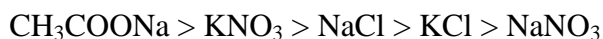
Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur l'extraction en phase solide de l'ion Cd(II) par la résine Lewatit TP 208. Les résultats les plus importants pour cette extraction, peut être résumé à:

- ❖ L'étude cinétique, à température constante, montre que le rendement d'extraction et la capacité de sorption de Cd(II) sur la résine Lewatit TP 208 augmentent rapidement avec le temps, l'équilibre est atteint au bout de 15 minutes seulement. On a trouvé aussi que le modèle cinétique du pseudo second ordre et le modèle de diffusion externe (film liquide) sont les plus adéquats pour décrire le processus de sorption de Cd(II).

- ❖ Le pH, de la phase aqueuse, optimal pour faire cette extraction se situe entre 4,5 et 6,0. L'augmentation du pH de la phase aqueuse après extraction montre que l'extraction se fait, en plus de l'adsorption, par échange cationique entre la résine et la phase aqueuse riches en Cd²⁺.

- ❖ la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en cadmium et atteint un maximum égal à 308,6 mg/g à une concentration supérieure ou égale à 0,10 mol/L. Cette capacité de rétention est très importante ce qui montre que cette résine a une grande affinité envers de cadmium. L'application des modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich a montré que l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption du Cd(II) sur la résine Lewatit TP 208.

- ❖ l'ajout d'un sel tel que le CH₃COONa, le KNO₃, le NaCl, le KCl ou le NaNO₃ à la concentration 0,1 M, induit un effet négatif sur l'extraction du Cd(II) par la résine Lewatit TP 208. L'impact des sels considérés est différent selon le sel ajouté et l'effet négatif suit l'ordre décroissant suivant:



Alors que l'ajout de NaNO₃ à différentes concentrations défavorise la rétention de Cd(II).

- ❖ L'augmentation de la température du mélange phase aqueuse-résine de 18 à 45 °C fait diminuer le rendement d'extraction et la capacité de sorption. Les calculs réalisés montre que l'enthalpie du processus est négative (processus exothermique), que l'entropie du milieu diminue et que l'enthalpie libre est négative et diminue avec l'augmentation de la température indiquant ainsi que le processus d'extraction de Cd(II) par la résine Lewatit 208 est spontané.

Références

- [1]. T. Lacoue-Labarthe, Incorporation des métaux dans les oeufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires, Thèse de doctorat Océanologie Biologique & Environnement Marin, 2007, p 200.
- [2]. C. Stello, Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen, Thèse de doctorat Océanologie biologique & Environnement marin, 2005, p 314.
- [3]. J.P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes", Paris, InterEditions / CNRS Editions, 1994, p 385.
- [4]. A.E. Martell and R.D, Hancock, "Metal complexes in aqueous solutions", "Modern Inorganic Chemistry", Jr. Jon P. Fackler, New York and London, Plenum, 1996.
- [5]. J.M. Zachara, C.E. Cowan and C.T. Resch. "Sorption of divalent metals on calcite", *Geochimica et cosmochimica Acta*, 55, 1991, p 1549.
- [6]. K.D. El-Djabine, Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique (El-Hadjar – Annaba – Est Algérien), Thèse de Magister, Constantine-Algérie, 2005.
- [7]. P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha, Intoxication aiguë et chronique au cadmium: Acute and chronic cadmium poisoning; *La revue de médecine interne*, Doi: 10.1016/j.revmed.2009.02.029.
- [8]. A. Villa: Intoxication par le cadmium; Centre antipoison de Paris; France; 2011.
- [9]. J.B. Sirven: Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser LIBS, Bordeaux, 2006.
- [10]. A. Pichard, Cadmium et ses dérivés, INERIS, Janvier 2004.
- [11]. V.M. Fthenakis, Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8, 303–334, 2004
- [12]. A. Damien, guide du traitement des déchets, 4^{ème} édition; DUNOD; Paris 2006.
- [13]. M.P. Waalkes, Cadmium carcinogenesis, *Mutation Research*, 533,107–120, 2003.
- [14]. J.M. Brignon, Cadmium et ses dérivés, INERIS–DRC–MECO, Mai 2005.
- [15]. T. Bernard, D. Gérard, *Électrochimie, Technique d'ingénieur*, J1600.
- [16]. G. COTE, Extraction liquide-liquide *Techniques de l'Ingénieur*, J 2760.
- [17]. J.M. Coulson, J.F. Richardson, *Chemical Engineering*, vol 2 ,3rd Edition, 1977, p 585.

- [18]. R.J. Dean, Extraction techniques in analytical sciences, 1^{ère} édition, UK, 2009.
- [19]. J. Leybros, P. Fremeaux, Extraction solide-liquide - Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédés), J 2780.
- [20]. R. S. Juang, Proc. Natl. Sci. Council. ROC(A), 23(3). 1999, p 353.
- [21]. F. Zaoui, Thèse de magister. Extraction liquide-solide de Zn(II) en milieu acétate par des résines amberlite XAD imprégnée d'extractant organophosphoré, Tlemcen-Algérie, 2002.
- [22]. V. Camel, Solid Phase Extraction of traces elements, Spectrochimica Acta Part B 58, 2003, 1177–1233.
- [23]. F. de DARDEL Ingénieur-chimiste de l'École Polytechnique Fédérale de Zürich Rohm and Haas France SA référence internet J2783
- [24]. G. D. Christian, Analytical chemistry, Ed John Willey and Sons, 1994.
- [25]. F. Almardini, Thèse de doctorat, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux, Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Poitier-France, 2008
- [26]. T. Abdellah, Thèse de doctorat, Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption, Rabat-Maroc, 2006.
- [27]. A. Alrajab, Thèse de doctorat, Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, université de Lorraine-France; 2007.
- [28]. N. Barka, Thèse de doctorat, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur les phosphates naturels et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Agadir-Maroc, 2008.
- [29]. N. Gherbi, Thèse de doctorat, étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Constantine-Algérie, 2008.
- [30]. N Ferrah, O Abderrahim, MA Didi , Villemin D Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent, polyethyleneiminemethylenephosphonicacid. Desalination 269, 2011, 17–24.
- [31]. E. Pislör, Extraction d'un acide organique à partir de co-produits issus de l'industrie de la canne à sucre, Thèse de doctorat d'université, Toulouse-France, 2011.
- [32]. J. Kammerer, R. Carle and D.R. Kammerer, Adsorption and ion exchange: basic principles and their application in food processing, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(1), 2011, 22-42.
- [33]. G.P. Simon, Ion exchange training manual, 1^{ère} édition, New York, Van Nostrand Reinhold, 1992.
- [34]. K. Dorfner, Synthetic ion exchange resins, edition: Walter de Gruyter, New-York, 1991.

- [35]. C. Yriex et col., Rev. Sci. Eau, 9(3), p. 280-281, 1996.
- [36]. M. P. Gonzales, I. Saucedo et col, Ind. Eng. Chem. Res. 40, p. 6004, 2001.
- [37]. D. Balou, E. Fabritius, A. Gilles; Chimie, Tome 2, Ed. Ellipses 1999.
- [38]. D. Baylocq-Ferrier, A. Baillet-Guffroy, F. Pellerin, Méthodes d'analyse quantitative – Complexométrie, Techniques de l'ingénieur, J320.
- [39]. T. Bernard, D. Gérard, Électrochimie, Présentation générale, technique d'ingénieur, J1600.
- [40]. F.W. Fifield, D. Kealey, Principals and practices of analytical chemistry, Fifth Edition, Blackwell Science, UK, 2000.
- [41]. M. Alain, Techniques et séparation à membrane, considération théoriques, technique d'ingénieur, J2790.
- [42]. E. Koller, traitement de pollutions industrielles, DUNOD, Paris, 2004.
- [43]. D. Baylocq-Ferrier, A. Baillet-Guffroy, F. Pellerin, Méthodes d'analyse quantitative – Titrage par précipitation, Techniques de l'ingénieur, J315.
- [44]. F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^{ème} édition, Dunod, Paris 2004.
- [45]. D. Kauspedienie, J. Snukiskis, A. Gefeniene. Kinetics of cadmium (II) sorption by an iminodiacetic ion exchanger in the presence of a nonionic surfactant. Desalination 154, 2003 67-77.
- [46]. N. Ferrah, Thèse de doctorat, Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), Tlemcen-Algérie, 2013.
- [47]. E. Pehlivan , T. Altun, Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, Journal of Hazardous Materials, 140, 2007, 299–307.

Résumé

La pollution par les métaux lourds constitue un problème de santé publique qui doit interpellier les autorités de la protection de l'environnement pour apporter des solutions appropriées. L'objectif de ce travail porte sur l'extraction liquide-solide du Cadmium par la résine Lewatit TP 208. L'étude expérimentale a permis de clarifier l'influence de certains paramètres opératoires. Les résultats ont montré que la rétention de Cd(II) est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 15 minute, le modèle cinétique du pseudo second ordre et le modèle de diffusion externe sont les plus adéquats pour décrire le processus de sorption et la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en cadmium et atteint un maximum égal à 308,6 mg/g. L'étude thermodynamique a montré que le processus de rétention est spontané et exothermique.

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

Abstract

Pollution by heavy metals is a public health problem that needs challenged the authorities of environmental protection to provide adequate solutions. The objective of this work focuses on the solid-liquid extraction of cadmium by the resin Lewatit TP 208. Experimental study has allowed clarifying the influence of some operating parameters. The results showed that the retention of Cd(II) is very fast when the equilibrium is reached after only 15 minutes, the kinetic of the pseudo second order and the film diffusion models are the most suitable to describe the sorption process. Sorption capacity increases with increasing initial concentration of cadmium and reaches a maximum equal to 308.6 mg/g. The thermodynamic study showed that the retention process is exothermic and spontaneous.

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

ملخص

إن ظاهرة التلوث بالمعادن الثقيلة من أهم مشاكل الصحة العامة و التي تحتاج إلى تدخل مصالح حماية البيئة لإيجاد الحلول المناسبة. الهدف من هذا البحث هو دراسة إمكانية استخدام عملية الفصل سائل-صلب للكاديوم بواسطة مركب راتنجي (Lewatit TP 208). سمحت الدراسة التجريبية بتوضيح تأثير بعض العوامل الفيزيو-كيميائية حيث أظهرت النتائج أن التخلص من الكاديوم (II) سريع جدا حيث الوصول إلى التوازن لا يتطلب أكثر من 15 دقيقة. كذلك بين تطبيق نماذج حركية التفاعل وانتشار الملوث Cd(II) أن استخلاص الكاديوم يتبع النموذج pseudo second ordre مع انتشار خارجي. كذلك الدراسة وضحت أن زيادة تركيز الكاديوم يؤدي إلى زيادة امتصاصه حيث تصل قدرة امتصاص المركب العضوي إلى 308.6 ملغ/غ كما تبين إن عملية الاستخلاص ناشرة للحرارة و لحظية.

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