



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

**UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEM**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**Mémoire**

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER**

**Option : Sciences Séparatives & Environnement**

**Thème**

***Etude de la sorption du Chrome(VI) par  
une résine faiblement basique***

**Présenté par**

**M<sup>r</sup>. KHELLAFI Ismail**

Soutenu le 18/06/2014

Devant les membres de jury:

**Président**

**M<sup>r</sup> DIDI MOHAMED Amine**

Professeur à l'Université de Tlemcen

**Examineurs**

**M<sup>r</sup> MAKHOUKHI Benamar**

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

**M<sup>r</sup> BELKHOUCHE Nasr-Eddine**

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

**M<sup>r</sup> FERRAH Nacer**

Maitre de conférences au C. Universitaire. de Naama

**Rapporteur**

**M<sup>r</sup> ABDERRAHIM Omar**

Maitre de Conférences à l'Université de Tlemcen

## Dédicace

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi*

*A mes chers frères et sœurs*

*A toute ma famille et mes amis (es) de l'étude et hors étude,*

*A tous ceux qui me sont chers.....*

## Remerciements

❖ *Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification "LTSP" de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, sous la direction de Monsieur **ABDERRAHIM Omar**, Maitre de Conférences classe « A », à l'Université de Tlemcen à qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoigné.*

❖ *Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **DIDI Mohamed Amine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette mémoire.*

❖ *Ma gratitude va à Monsieur **BELKHOUCHE Nasr-eddine**, Maitre de Conférences classe « A », à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

❖ *Ma gratitude va également à Monsieur **MAKHOUKHI Benamar**, Maitre de Conférences classe « A », à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

❖ *Ma gratitude va également à Monsieur **FERRAH Nacer**, Maitre de Conférences classe « B », au centre Universitaire de Naama, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

## Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Le Chrome</i>	3
<i>1- Historique et applications</i>	3
<i>2- Problèmes posés par le chrome (VI)</i>	3
<i>3- Propriétés</i>	4
<i>4- L'acide chromique</i>	5
<i>Les procédés d'élimination du chrome(VI)</i>	7
<i>1- Introduction</i>	7
<i>2- Procédés membranaires</i>	7
<i>3- Extraction par solvant</i>	8
<i>a- Extraction liquide-liquide</i>	8
<i>b- Membrane liquide</i>	8
<i>4- Electrocoagulation</i>	9
<i>5- Précipitation chimique</i>	9
<i>6- Précipitation électrochimique</i>	10
<i>7- Bio- réduction par les bactéries et les champignons</i>	10
<i>8- Bio-sorption et Bio-remédiation</i>	10
<i>9- Sorption</i>	11
<i>Adsorption</i>	11
<i>10- Procédés d'échange d'ions</i>	12
<i>Résine Lewatit VP OC 1065</i>	13
<i>a- Description</i>	13
<i>b- Applications</i>	14
<i>Modélisation de la sorption des métaux sur des supports solides</i>	15
<i>I- Isothermes d'adsorption</i>	15
<i>1- Modèle de Langmuir</i>	15
<i>2- Modèle de Freundlich</i>	16
<i>II- Approche thermodynamique</i>	16
<i>III- Cinétiques d'adsorption</i>	17
<i>1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren</i>	18
<i>2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre de Lagergren</i>	19

<i>IV- Etude de la diffusion des ions</i>	19
<i>Techniques d'analyse</i>	21
<i>I- Dosage des métaux</i>	21
<i>II- Spectrophotométrie UV-visible</i>	21
<i>1-Introduction</i>	21
<i>2- Les spectres dans l'UV-visible</i>	22
<i>3- Le matériel</i>	22
<i>- Spectrophotomètre à double faisceaux</i>	22
<i>4- Applications</i>	23
<i>a- Analyse qualitative</i>	23
<i>b- Analyse quantitative</i>	24
<i>Partie expérimentale</i>	25
<i>I- Matériels et verreries utilisés</i>	25
<i>II- produits chimiques</i>	25
<i>III- préparation des solutions</i>	26
<i>1)- Solution mère de bichromate de potassium 0,4 M</i>	26
<i>2)- préparation de solutions diluées de bichromate de potassium</i>	26
<i>IV- Dosage spectrophotométrique de Cr(VI)</i>	26
<i>- Mode opératoire</i>	26
<i>V- Etude paramétrique</i>	27
<i>1- Effet du temps d'agitation</i>	27
<i>2- Effet du pH de la phase aqueuse</i>	27
<i>3- Effet de la concentration en Cr(VI)</i>	27
<i>4- Effet de la force ionique de la phase aqueuse</i>	28
<i>a)- Effet de la nature du sel ajouté</i>	28
<i>b)- Effet de la concentration du sel KCl</i>	28
<i>5- Effet de la température</i>	28
<i>Extraction de l'ion Cr(VI) par la résine Lewatit VP OC 1065</i>	29
<i>Résultats et discussion</i>	29
<i>I- Introduction</i>	29
<i>II- Courbe d'étalonnage</i>	29
<i>1 Introduction</i>	29

2 Mode opératoire	30
III- Etude paramétrique	31
1. Effet du temps d'agitation	32
2. Effet du pH de la phase aqueuse	34
3- Effet de la concentration en Cr(VI)	36
a- Effet de la concentration en Cr(VI) sur le rendement d'extraction	36
b- Détermination de la capacité de sorption	37
4- Effet de l'ajout d'un sel dans la phase aqueuse	39
a- Effet de la nature du sel ajouté	39
b- Effet de la concentration du sel ajouté	41
5- Effet de la température	42
IV- Calcul des paramètres thermodynamique	44
V- Modélisation de la sorption de Cr(VI) par la résine VP OC 1065	46
1- Modèles cinétique	46
a- Model cinétique du pseudo premier ordre	46
b- Model cinétique de pseudo second ordre	46
2-.Modèles de diffusion	48
a- Cas d'une diffusion externe	48
b- Cas d'une diffusion interne	49
c- Cas d'une diffusion par Réaction chimique	50
3- Isotherme d'adsorption	51
a- Isotherme de Langmuir	51
b- Isotherme de Freundlich	52
Conclusion générale	54
Références bibliographiques	55

# Introduction Générale

## **Introduction générale**

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. 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.

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 de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles. Ces procédés ne nécessitent pas beaucoup d'énergie comparés aux procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma, électro-photon, photo-catalyse, etc. Ces derniers peuvent entraîner la formation de radicaux libres et même d'intermédiaires plus toxiques que le composé initial.

L'industrie utilise les métaux lourds dans divers domaines puisqu'ils présentent une conductivité électrique élevée, cependant ces métaux lourds présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des effets toxiques sur le système nerveux, des effets cancérigènes sur le sang et la moelle osseuse et des troubles rénaux. Le chrome est l'un des métaux lourds les plus largement utilisés dans l'industrie puisqu'il possède assez d'avantages pour les tanneries, le textile, le traitement du bois, l'agro-alimentaire. Le chrome (VI) est la forme la plus problématique du chrome puisque sous cette forme le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les rejets pollués par le chrome(VI)

visent généralement à récupérer ce métal, afin de le réutiliser et ainsi diminuer son impact éco toxicologique. En parallèle, des méthodes physico-chimiques tentent d'éliminer le Cr(VI) et des méthodes électrochimiques tentent de le réduire en Cr(III).

Dans ce travail, nous avons utilisé la résine fonctionnalisée par une amine primaire, la Lewatit VO OC 1065 afin de réduire les teneurs en chrome (VI) d'une solution aqueuse.

Ce travail est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre présente une bibliographie approfondie sur la chimie du chrome (VI) afin de comprendre le comportement de ces ions dans des différents milieux. Les principaux domaines d'application du chrome et son impact environnemental sont détaillés. Enfin, nous avons rappelé les principaux procédés d'élimination du chrome (VI).

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté l'ensemble des méthodes expérimentales des différents paramètres qui influent l'extraction, Le troisième chapitre résultats et discussions est consacré à l'étude de l'élimination du chrome (VI) par extraction sur résine Lewatit VP OC 1065.

Nous avons terminé notre recherche par donner une conclusion générale sur ce travail.

# Chapitre I

## Partie Théorique

## Le Chrome

### 1- Historique et applications

Le chrome est un métal de transition découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du 17<sup>ème</sup> siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du Cr(III). Le chrome fut utilisé au début du 19<sup>ème</sup> siècle dans les procédés de pigmentation aux bicarbonates. Le chrome, aujourd'hui, trouve plus d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs, sa solidité, sa dureté et sa résistance à la corrosion.

Actuellement, le chrome est utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux Cr(VI), le contrôle de la corrosion Cr(III), le tannage Cr(III) et la finition du cuir, le traitement du bois Cr(VI) et la production de pigments Cr(VI) et Cr(III) [1].

Compte tenu de ses qualités, de grandes quantités de chrome sont utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés sont produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé [2]. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes.

### 2- Problèmes posés par le chrome (VI)

La forme hexa-valente du chrome est la plus problématique, le chrome(VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexa-valent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé [3].

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome(VI) est beaucoup plus toxique que le chrome(III). Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [5]. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète.

L'absorption excessive de chrome(III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées [1,4]. Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées « pigeonneau » ou « rossignol ». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations. Outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, le développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné [2] L'ingestion d'un sel de chrome(VI) ou chrome(III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux. Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée. Les tests de toxicité effectués, sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr(VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme Le chrome(VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. Le chrome(VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaiblis, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoquer des cancers [1].

### 3- Propriétés

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 uma, il appartient à la famille chimique VI<sub>B</sub> du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe(III) = 0,067 nm, Cr(III) = 0,061 nm, Cr(VI) = 0,044 nm.

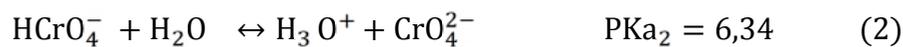
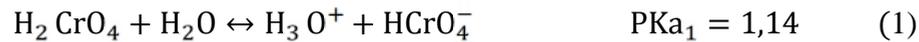
Sa température de fusion est située à 1875 °C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau 1.

**Tableau 1:** Divers propriétés physiques du chrome

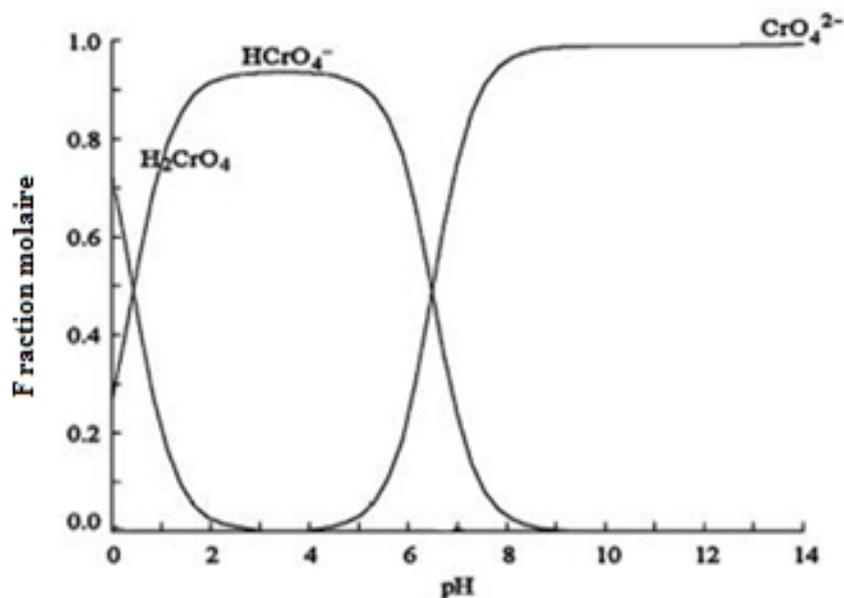
État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	$1,39 \pm 0,05 \text{ \AA}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	acide
Point de fusion	1875 °C
Point d'ébullition	2671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ/mol
Énergie de vaporisation	344,3 kJ/mol
Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85 °C

#### 4- L'acide chromique

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  qui se dissocie sous forme ionique ( $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) selon les équations suivantes :

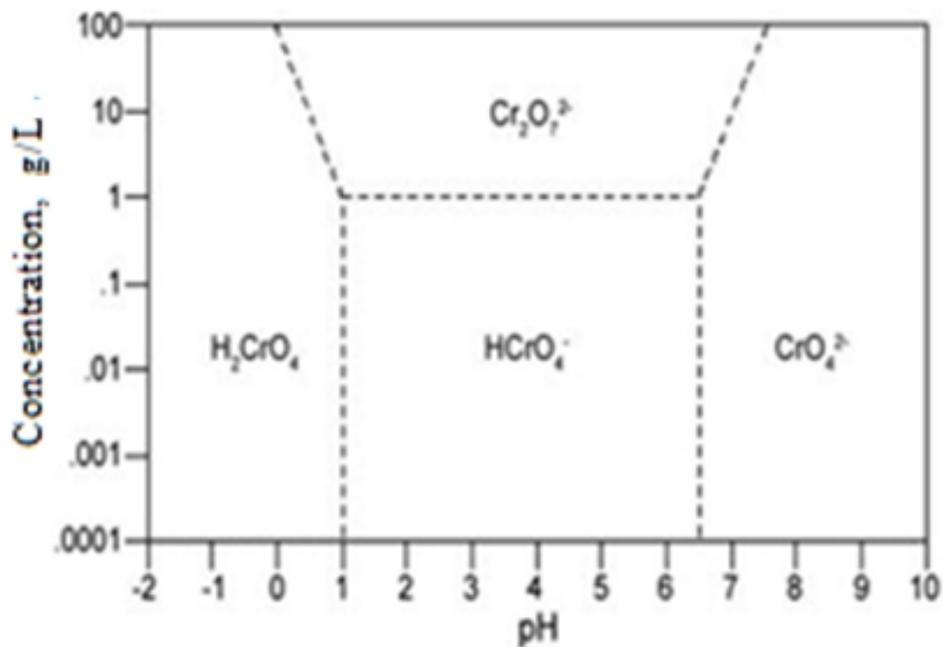


Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de 25° C, est donné par la figure 1.



**Figure 1:** Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques relatif à la concentration en fonction du pH, est donné par la figure 2.



**Figure 2:** Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH

## Les procédés d'élimination du chrome(VI)

### 1- Introduction

Dans la littérature, plusieurs procédés sont utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés [6,7]:

- ❖ Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nano-filtration et ultrafiltration).
- ❖ Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation et extraction par solvant).
- ❖ Les procédés biologiques (bio-réduction et bio-rémédiation).
- ❖ Les procédés d'adsorption (échangeurs d'ions et résines spécifiques).

### 2- Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets [8,9]. Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière.

- Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nano-filtration et l'ultrafiltration,
- Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse.
- Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre

L'application des procédés membranaires pour l'élimination du chrome a montré que les membranes d'osmose inverse rejettent facilement les formes ioniques du chrome à pH = 4 atteignant 90%. Par contre les membranes de nano-filtration rejettent le chrome hexa-valent à pH = 4 atteignant 75% et les membranes d'ultrafiltration le rejettent à 40% seulement au même pH. Ces pourcentages d'élimination peuvent s'améliorer à des pH plus élevés [3].

L'électrodialyse est un autre procédé membranaire qui a été utilisé pour l'élimination du chrome(VI) dans des rejets. L'électrodialyse permet d'atteindre des pourcentages d'élimination

du chrome de l'ordre de 45% à un pH acide avec densité de courant fixé à 30 mA/cm<sup>2</sup> et un débit de 10 mL/s avec une surface membranaire de 400 cm<sup>2</sup> [3].

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très chers. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme:

- ❖ Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité,
- ❖ La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage,
- ❖ La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer tangentiellement à la membrane à des vitesses relativement élevées (2 à 5 m/s), ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée.

### **3- Extraction par solvant**

L'extraction par solvant du chrome(VI) comporte trois types: la première extraction liquide-liquide par solvant et extraction à membrane liquide [10].

#### **a- Extraction liquide-liquide**

Un certain nombre d'extractants ont été utilisés pour l'extraction et l'élimination du chrome(VI) tels que le diéthyléther, l'iso-butyl cétone, l'acétate d'éthyle, le tri-n-butyl-phosphate (TBP), l'amine tertiaire Alamine, l'amine quaternaire (Aliquat) et l'oxyde de phosphine (Cyanex). Le méthylviolet et le diantipyrylméthane ont été également utilisés pour extraire le chrome(VI) quantitativement [3].

#### **b- Membrane liquide**

La membrane liquide est un système dans lequel une phase organique (non miscible à l'eau) composée d'un transporteur dissout dans un diluant organique, sépare les deux phases liquides aqueuses et homogènes appelées phase source et phase réceptrice.

Depuis quelques années, l'utilisation des membranes liquides pour la séparation et la récupération du chrome(VI) a suscité de l'intérêt grâce à ses caractéristiques très avantageuses comme le fait qu'elle permet de récupérer des métaux, la disponibilité commerciale des extracteurs sélectifs, etc.

Au cours de ces dernières années, un progrès remarquable a été observé concernant l'application des membranes liquides au niveau industriel. Les systèmes du transport des membranes inclus:

- ❖ Membranes liquides volumiques (MLV),
- ❖ Membranes liquides à émulsion (MLE),
- ❖ Membranes liquides supportées (MLS).

#### 4- Electrocoagulation

L'électrocoagulation est réalisée grâce à une électrode en Aluminium ou en Fer. L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) par oxydation à l'anode et des ions hydroxyle à la cathode. La formation des hydroxydes métalliques  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  favorisent la formation de floccs. Ces groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques ( $\text{M}(\text{OH})_n$ ) avec les ions métalliques ( $\text{Mn}^+$ ) contenus dans une solution à traiter. Dans le traitement des surfaces, cette technique peut être utilisée sur les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts électrolytiques. L'un des avantages de cette technique est un coût de fonctionnement plus faible que celui d'un procédé classique nécessitant l'ajout périodique de réactifs.

Dans le cas du Cr(VI) l'électrocoagulation permet d'atteindre des pourcentages d'élimination de l'ordre de 100 % à un  $\text{pH} = 11$  avec une intensité de courant fixée à 7,4 A, la concentration de l'électrolyte NaCl de 33,6 mM et un temps de contact de 70 mn. Toutefois une quantité importante de boues est générée en utilisant cette méthode. Ces boues ne sont pas dangereuses mais restent gênantes pour l'environnement [3].

#### 5- Précipitation chimique

La précipitation s'effectue en deux étapes:

- ❖ La première consiste à réduire le Cr(VI) en Cr(III), qui est moins toxique, moins soluble et moins mobile que le Cr(VI). La réduction du Cr(VI) se déroule habituellement dans des conditions acides ( $2 \leq \text{pH} \leq 3$ ).
- ❖ La deuxième correspond à la précipitation du Cr(III) dans un domaine de pH basique 8 à 10 pour former l'hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Généralement les agents réducteurs utilisés sont le dioxyde de soufre, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium et le sulfate ferreux. Dans le cas de l'utilisation de ce dernier réactif, on note que le fer(II), joue un double rôle du réducteur et du précipitant du Cr(VI). Les deux étapes se déroulent simultanément et donnent lieu à la formation d'hydroxyde ferrique insoluble qui est co-précipité avec l'hydroxyde de Cr(III). Cette technique n'est utilisable que dans le cas d'eaux faiblement minéralisées et à forte concentration en chrome.

## 6- Précipitation électrochimique

La précipitation électrochimique a été utilisée pour éliminer le chrome dans des eaux usées. Les taux d'élimination du chrome par ce procédé sont supérieurs à 99% et la concentration de chrome résiduel est inférieure à 0,5 mg/L. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible [3] Bien que l'efficacité de l'élimination du chrome par un tel procédé soit très élevée, la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle.

## 7- Bio- réduction par les bactéries et les champignons

La première étude sur la réduction du chrome(VI) par une culture bactérienne a été décrite par Romanenko et Korenkov [3] pour le traitement des effluents liquides et plus récemment des sols pollués. Différents paramètres ont été évalués par plusieurs types de bactéries pour accélérer le processus afin de développer des techniques efficaces de bio-rémediation exploitant ces micro-organismes. Le principal axe de recherche pour le traitement des effluents pollués est la mise au point de bio-réducteurs où se déroulerait une phase de réduction du Cr(VI) par des bactéries immobilisées sur des surfaces, suivi d'une phase de décantation ou de filtration des précipités de chrome trivalent.

Le principal avantage de ce système serait d'être moins coûteux et ne nécessiter que peu de produits chimiques. L'inconvénient majeur réside dans l'utilisation d'organismes vivants dans des conditions environnementales difficiles (toxicité du chrome présent et des autres polluants). De plus, si l'on considère que la réduction doit avoir lieu dans le sol, il faut tenir compte de la complexité de sa matrice et sa diversité. La réduction directe du chrome(VI) par bactéries représente un mécanisme naturel potentiellement utilisable pour la détoxification des eaux et sols contaminés par du chrome.

## 8- Bio-sorption et Bio-remédiation

Ce procédé est connu pour l'élimination des métaux lourds par des matériaux biologiques plutôt connu sous le nom de bio-sorption. Plusieurs comme les algues, les moisissures, les micro-algues, les champignons, les bactéries, le crabe, les coquilles, les lignocelluloses des déchets solides, la canne à sucre et de divers autres produits agricoles ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorber le chrome [3]. Les procédés de bioaccumulation (bio-sorption) ont d'autres avantages comparés aux méthodes conventionnelles.

- ❖ Ils ne produisent pas des boues chimiques.

- ❖ Ils peuvent être très sélectifs et plus efficaces et faciles à manipuler.
- ❖ Ils sont aussi efficaces pour le traitement de grands volumes d'eaux usées contenant de faibles concentrations polluantes que pour le traitement de petits volumes d'eaux usées.

## 9- Sorption

La sorption est le processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée sur ou dans une autre substance. Elle résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide, et qui adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorpore dans la totalité de son volume (absorption). Dans les deux cas, la molécule fixée n'est plus présente dans le solvant.

La désorption est la transformation inverse de la sorption, par laquelle les molécules sorbées se détachent du substrat.

### Adsorption

L'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 un adsorbant (figure 1). Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de 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).

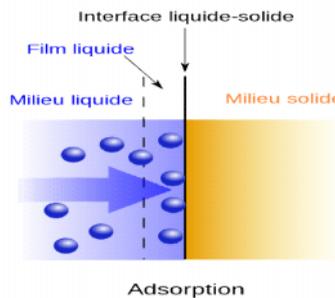
- ❖ **La physisorption** est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure 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 ou transfert d'électrons ; Il y a donc 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. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique.

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation à savoir :

- ❖ La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes,

- ❖ La rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité,
- ❖ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.



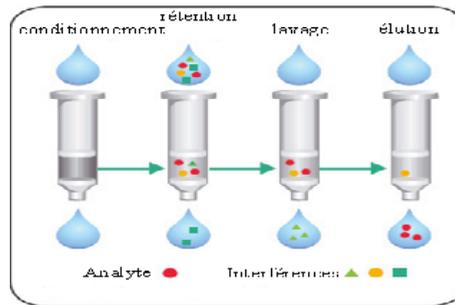
**Figure 1:** Schématisation d'une adsorption liquide-solide

## 10- Procédés d'échange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse. Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau. L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau: adoucissement, décarbonatation, déminéralisation.

Pour l'élimination du chrome, plusieurs résines spécifiques ont été utilisées dont on peut citer l'Amberlite IRA-96 et Dowex 1x8. Pour l'Amberlite IRA96, l'absorption diminue quand on augmente le pH alors que pour la Dowex 1x8, l'efficacité de la sorption de Cr(VI) augmente avec le pH du milieu jusqu'à atteindre une valeur optimale [3].

Les résines type Amberlite IR 120 (résine cationique acide forte), Amberlite IRA 420 (résine anionique base forte), Amberlite IR 67RF (résine anionique base faible), ont été utilisées pour éliminer le Cr(VI) à partir d'effluent industriel de platinage. On peut affirmer que le meilleur système pour le traitement des solutions contenant du chrome est un combiné, composé de résine cationique «forte» et résine anionique «faible». Cette combinaison permet d'avoir un taux d'élimination voisin de 95% qui ne reste valable que pour les solutions de faibles teneurs en chrome.



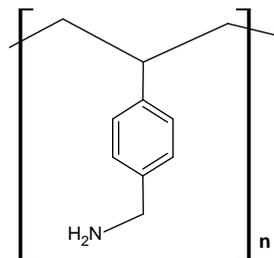
**Figure 2:** Les quatre étapes constituant une extraction en phase solide

Dans cette étude on utilise une résine anionique de faible basicité appelée résine Lewatit VP OC 1065

### Résine Lewatit VP OC 1065

#### a- Description

La Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065 est un polymère macroporeux de polystyrène réticulé par le DVB sous forme de billes sphériques opaque fonctionnalisé par des groupements de benzylamine. La Formule développée plane et les propriétés physico-chimiques les plus importantes de la résine Lewatit VP OC 1065 sont données dans la figure 3 et le tableau 1 suivants.



**Figure 3:** Formule développée plane de la résine Lewatit VP OC 1065

**Tableau 1:** Les plus importantes propriétés physico-chimiques de la résine Lewatit VP OC 1065

Propriétés physiques et chimiques	valeurs
Capacité totale, minimale en éq/L	2,2
Coefficient d'uniformité, max	1,8
Taille de bille, > 90% en mm	0,315 à 1,25
Taille effective, mm	0,47 au 0,57
Densité en vrac	630-710
Rétention d'eau, % en poids	65-70
Surface, BET en m <sup>2</sup> /g	50
Volume poreux moyen, cm <sup>3</sup> /g	0,27
Diamètre moyen des pores, nm	25
Stabilité, température en °C	-20 à 100
Stockage, temps en ans	2
Stockage, température en °C	-20 à 40

**b- Applications**

- ✓ Adsorption sélective de composés contenant des groupes acides,
- ✓ La décoloration de l'amidon en sucre et solutions de protéines,
- ✓ Adsorption du CO<sub>2</sub> atmosphérique,
- ✓ Adsorption d'aldéhydes.

## Modélisation de la sorption des métaux sur des supports solides

### I- Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques [11,12]. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

#### 1- Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir d'équation mathématique suivante [13]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (1)$$

Avec  $q_e$ : la quantité de substance adsorbée sur 1 g de solide à l'équilibre (mg/g),

$q_m$ : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg/g),

$C$ : concentration de la substance en phase liquide à l'équilibre (mg/L),

$b$ : constante d'énergie (L/mg) qui dépend de la température selon la relation suivante:

$$b = \frac{K_{ads}}{K_{dés}} \quad (2)$$

Avec  $K_{ads}$  et  $K_{dés}$ : les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption.

L'équation de Langmuir peut être linéarisée sous 5 formes:

Langmuir I

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \times \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

Langmuir II

$$\frac{C_e}{q_e} = C_e \times \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4)$$

Langmuir III

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

Langmuir VI

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

Langmuir V

$$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L \quad (7)$$

## 2- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est exprimé par l'équation suivante:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Linéarisée sous la forme:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

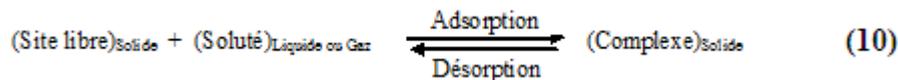
avec  $q_e$ : la quantité de substance adsorbée sur 1 g de solide (mg/g);

$C_e$  : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/L);

$K_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich reliée respectivement à la capacité et à l'intensité d'adsorption.

## II- Approche thermodynamique

La sorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par:



On définit la constante d'équilibre K par la relation suivante:

$$K = \frac{[\text{complexe}]_{\text{solide}}}{[\text{Soluté}]_{\text{liquide ou gaz}}} \quad (11)$$

Avec

$[\text{Complexe}]_{\text{solide}}$  est la concentration en phase solide à l'équilibre (mol/L) et  $[\text{Soluté}]_{\text{liquide ou gaz}}$  est la concentration de soluté à l'équilibre en solution liquide ou gazeuse (mol/L).

Cette dernière équation est égale au coefficient de partage notée D.

L'enthalpie libre d'adsorption est donnée par les deux relations suivantes:

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

Et

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

A partir de ces deux relations précédentes (12 et 13), nous pouvons extraire une relation qui lie la constante d'équilibre à la température.

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

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

où K est la constante d'équilibre de l'extraction,  $\Delta H$ : Variation de l'enthalpie, R: la constante des gaz parfaits (8,314 j/mol.K), T: la température en kelvin.

H et S ont été obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de LnK en fonction de 1/T.

### III- Cinétiques d'adsorption

Il est nécessaire de bien connaître la cinétique d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes sur les performances du procédé. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption des billes d'adsorbant peuvent être mesurées par des techniques microscopiques et/ou des techniques macroscopiques. Dans les deux cas, les mesures fiables des cinétiques et leurs interprétations

ne sont pas souvent évidentes en raison des difficultés expérimentales et de la complexité des phénomènes physiques.

De point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories:

- Les adsorbants de surface homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain,
- Les adsorbants de surface hétérogènes à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption s'effectue selon les étapes:

- Transfert de masse externe (film liquide): les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers,
- Transfert de masse interne macroporeux: les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macro-pores,
- Transfert de masse internes microporeux: les molécules adsorbées diffusent à travers les réseaux micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption),
- Cinétique d'adsorption intrinsèque: les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie.

D'une façon générale, on peut supposer que la vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent. Deux modèles ont été largement utilisées pour décrire la cinétique d'adsorption :

### 1. Modèle cinétique du premier ordre de Lagergren

L'expression mathématique de ce modèle est de la forme:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (15)$$

Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo-premier ordre global pour la réaction d'adsorption, avec un ordre partiel 1 par rapport à la concentration en sites libres et un ordre partiel 0 par rapport au soluté en solution.

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (16)$$

Avec  $q_e$  et  $q_t$ : quantité d'adsorbat adsorbée sur 1g d'adsorbant (mg/g) à l'équilibre et un temps  $t$ ,  $k_1$ : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1 ( $\text{mn}^{-1}$ ).

## 2. Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)^2 \quad (17)$$

Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre global pour l'adsorption, avec un ordre partiel 2 par rapport aux sites libres et ordre partiel 0 par rapport au soluté.

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (18)$$

Avec  $k_2$ : constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2 ( $\text{mg/g mn}$ ).

## IV- Etude de la diffusion des ions

La diffusion de l'adsorbat, dans le milieu vers le support solide (adsorbant), peut se faire suivant les procédés suivants [18].

- Diffusion a travers le film liquide (externe)

L'expression cinétique suivante ou toute expression similaire, est très souvent citée est utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase, notamment solide:

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (19)$$

avec  $F$  est le degré d'avancement de l'équilibre, donné par la relation  $F = \frac{q_t}{q_e}$

- Diffusion à travers le solide (interne)

L'expression cinétique suivante est utilisée pour modéliser la diffusion interne pour tout transfert de soluté à travers une phase solide:

$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (20)$$

Dans l'expression 19,  $K$  est donné aussi par la relation 21;

$$k = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (21)$$

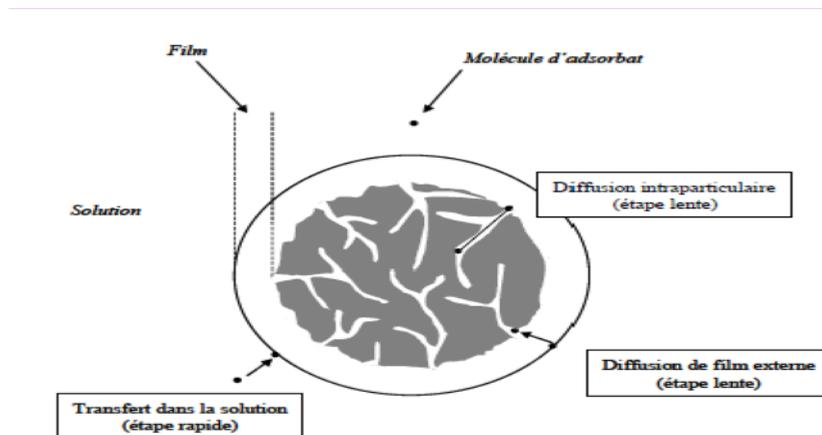
Avec  $D_r$  coefficient de diffusion et  $r_0$  le rayon moyen des grains du solide supposés sphériques

➤ Diffusion par réaction chimique

L'expression cinétique suivante ou toute expression similaire, est très souvent citée est utilisée pour modéliser la diffusion par réactions chimiques entre les sites actifs du solide avec l'adsorbat:

$$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = kt \quad (22)$$

Toutes ces diffusions sont schématisées dans la figure 1:



**Figure 1:** Les étapes de transfert de masse au cours d'une extraction en phase solide

## Techniques d'analyse

### I- Dosage des métaux

Le dosage des métaux est une science à part en chimie appelée chimie analytique. La méthode d'analyse dépend de plusieurs facteurs tels que: la nature de la matrice de l'analyte, la teneur en analyte, ....etc [19]. Le dosage de l'élément chrome peut se faire par:

- Volumétrie ((sensibilité 1%),
- Colorimétrie dans le visible (sensibilité 0,05 mg/L),
- Absorption atomique (sensibilité: 0,002 mg/L),
- Polarographie (sensibilité: 0,2 à 0,01 mg/L),
- ICP et autre.

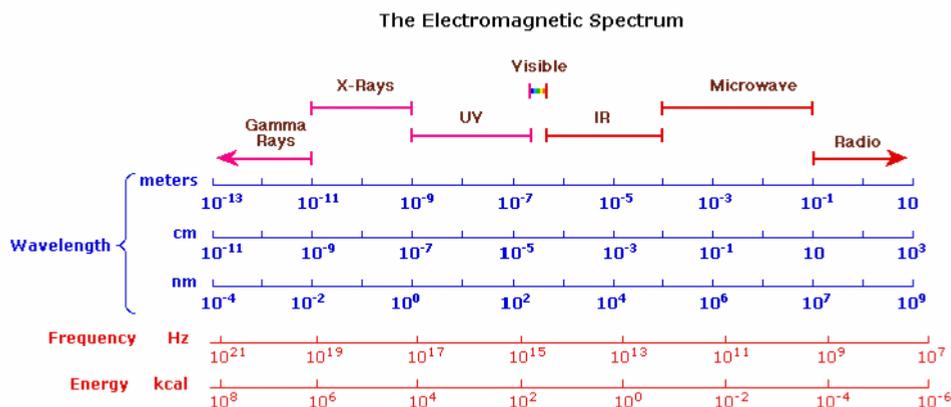
Dans ce travail, nous avons adopté la spectrophotométrie UV-Visible pour quantifier le Cr(VI) dans la phase aqueuse avant et après extraction.

### II- Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption [20,30].

#### 1-Introduction

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400, 400-800 et 800-1100 nm, Figure 1). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. 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.



**Figure 1:** Le spectre électromagnétique (source: Organic Chemistry on line).

## 2- Les spectres dans l'UV-visible

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 ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance, notée T, est donnée par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

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

$$A = -\log T \quad (2)$$

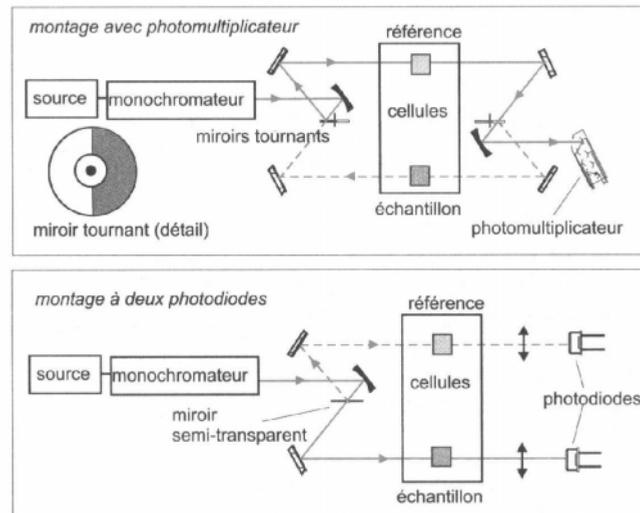
Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert que nous verrons plus loin. Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

## 3- Le matériel

Pour mesurer l'absorbance d'un analyte en solution, on dispose de deux types de spectrophotomètres, spectrophotomètres mono faisceau et spectrophotomètres à double faisceaux (spectrophotomètre moderne)

### - Spectrophotomètre à double faisceaux

Les composantes essentielles d'un spectrophotomètre à double faisceaux sont données dans la figure 2 suivante. Avec ce type de spectrophotomètres, il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement [30].



**Figure 2:** Représentations schématiques d'un spectrophotomètre à double faisceaux

#### 4- Applications

##### a- Analyse qualitative

Par définition, la spectrométrie UV-Visible s'applique à des produits contenant des groupements chromophores ayant une structure électronique susceptible, par absorption de rayonnement lumineux, de passer à des niveaux d'énergie excités.

En milieu organique, il s'agit principalement des molécules contenant:

- un ou plusieurs noyaux aromatiques,
- des groupements C=O (aldéhydes ; cétones),
- des groupements N=O,
- des groupements N=N,
- les doubles liaisons C=C uniques ont une absorption vers 180-200 nm et sont plus difficiles à observer. Mais dès que deux doubles liaisons sont conjuguées la bande d'absorption se déplace vers la plage 250-400 nm.

En analyse minérale, on caractérise aussi des ions, généralement en provoquant une absorbance très spécifique avec un réactif approprié. La connaissance du spectre d'absorption dans ce domaine de longueur d'onde n'est pas suffisante pour déterminer la nature et la structure des composés. Tout d'abord un spectre ne présente généralement que peu de bandes et ces bandes, par leur seule position, ne sont pas caractéristiques ; des groupements chromophores différents peuvent très bien absorber la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement.

### b- Analyse quantitative

En revanche dès que le spectre d'une molécule (d'un groupement chromophore) ou d'un ion dans un complexe adapté est connu, il est tout à fait possible de faire de l'analyse quantitative. On applique alors la loi de Beer-Lambert [20]:

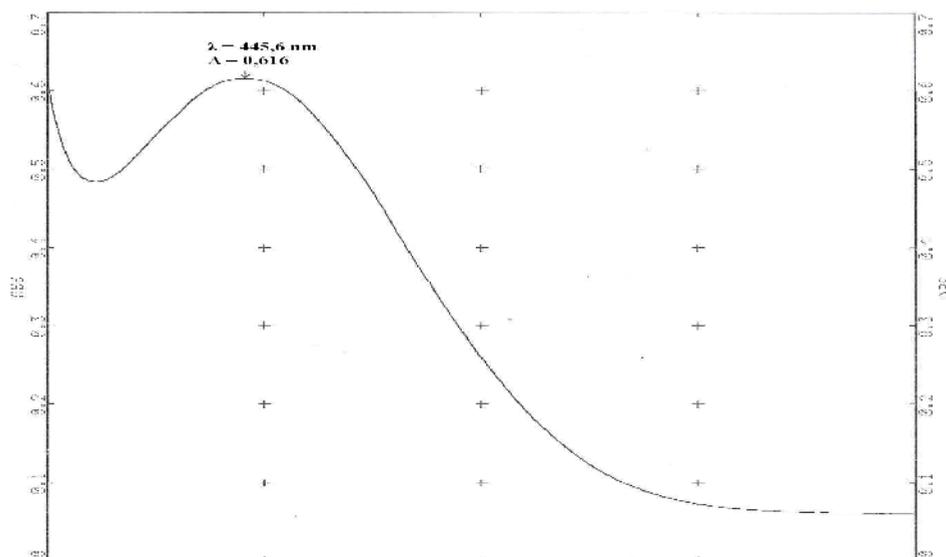
$$A = \epsilon CL \quad (3)$$

où  $A$  = absorbance,  $L$  = longueur du trajet optique dans la solution,  $C$  = concentration en espèce absorbante et  $\epsilon$  le coefficient d'absorption. L'absorbance est une grandeur sans dimension donc si la longueur du trajet optique est exprimée en cm alors le produit de la concentration et du coefficient d'absorption doit être exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

- Si  $C$  est exprimée en mol/L alors les unités de  $\epsilon$  sont des L/mol.cm:  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire.
- Si  $C$  est exprimée en g/L alors les unités de  $\epsilon$  sont des L/g.cm:  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption massique.

En analyse quantitative, la méthode la plus simple consiste à tracer une droite d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration) à l'aide de solutions parfaitement connues. La concentration en espèce absorbante d'un échantillon inconnu (mêmes conditions expérimentales) sera immédiatement déduite de son absorbance.

Les ions Cr(VI) en phase aqueuse très acide donne une couleur jaune claire à marron en fonction de la concentration. Le Spectre du bichromate de potassium en milieu acide sulfurique réalise entre 400 et 600 nanomètres est donné dans la figure 3 suivante:



**Figure 3:** Spectre du bichromate de potassium en milieu acide sulfurique

# Chapitre II

## Partie Expérimentale

## Partie expérimentale

Dans le chapitre partie expérimentale tous le matériel et les produits chimiques utilisés sont listés, sont aussi décrite toutes les manipulations effectuées pour rendre ce travail réalisable

### I- Matériels et verreries utilisés

- ✓ Spectrophotomètre UV-visible à double faisceaux de marque specord<sup>®</sup>210 plus, de AnalytikJena,
- ✓ balance analytique (précision 0,1 mg) de marque FA2004 B,
- ✓ pH-mètre doté d'une sonde de température et équipé d'une électrode combinée en verre de marque Adwa,
- ✓ plaque chauffante avec agitation magnétique de marque yellow line équipée d'un régulateur de température de marque KiKa<sup>®</sup>,
- ✓ banc vibrant avec un contrôleur de vitesse de rotation de marque Haier,
- ✓ étuve pour sécher la verrerie et les produits chimiques de marque redLINE by BINDER,
- ✓ -verreries de différents volumes et formes : béchers, erlenmeyers, fioles jugées, cristallisoir, pissette, tube à essais avec bouchon, pipettes et micropipettes, spatule, ....

### II- produits chimiques

- ✓ Lewatit<sup>®</sup> VP OC 1065 de Fluka
- ✓ sel de bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) 99.0%, cristaux de couleur orange-rougeâtre de Fluka,
- ✓ l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) 95-97%, l'acide chlorhydrique (HCl) 36,5-38%, la soude en pastille (NaOH), de SIGMA ALDRICH;
- ✓ le nitrate de potassium ( $KNO_3$ ), de Gerhard buchmann,
- ✓ le chlorure de potassium (KCl), de Merck
- ✓ le thiocyanate de potassium (KSCN), de Merck
- ✓ le sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ), de Merck

### III- préparation des solutions

#### 1)- Solution mère de bichromate de potassium 0,4 M

Pour préparer une solution de bichromate de potassium, de masse molaire 294,1878 g/mol, à la concentration 0,4 M ( $[\text{Cr(VI)}] = 0,8 \text{ M}$ ),

- on pèse 29.42g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,
- on solubilise, dans un bécher, cette quantité dans le minimum d'eau,
- on transvase toute la quantité (avec lavage) vers une fiole jaugée de 250 ml,
- on ajoute plus d'eau distillée,
- on agite la solution jusqu'à homogénéisation,
- on laisse reposée et on ajuste, avec l'eau distillée, au trait de jauge.

#### 2)- préparation de solutions diluées de bichromate de potassium

Des solutions de bichromate de potassium à des concentrations inférieures à 0,4 M ( $0,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $0,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $0,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $0,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $5,0 \cdot 10^{-2}$ , 0,1 et 0,2 M) sont préparées par la dilution de volume calculé de la solution mère ou de solution diluée de la solution mère.

Le calcul du volume à prélever d'une solution plus concentrée est fait par l'utilisation de la loi de dilution :

$$C_{\text{(cherché)}} \times V_{\text{(à préparer)}} = C_{\text{(solution plus concentrée)}} \times V_{\text{(à prélever)}}$$

Puis on introduit le volume à prélever dans la fiole jaugée ayant le volume à préparer et on complète au trait de jauge avec l'eau distillée (avec agitation).

### IV- Dosage spectrophotométrique de Cr(VI)

La technique utilisée pour doser l'ion Cr(VI) est la spectrophotométrie UV-visible. Pour cet ion, cette technique est assez sensible puis qu'on arrive à doser même des solutions à des concentrations voisines de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

#### - Mode opératoire

A fin de doser les solutions de Cr(VI), on prépare dans un tube à essai muni d'un bouchon un mélange de:

- 1mL de la solution de Cr(VI) à analyser,
- 1mL d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 16 M,
- après homogénéisation, on introduit le mélange dans une cuve en quartz,

- dans la cuve de référence, on met une solution d'1 mL d'acide sulfurique 16 M et 1 mL d'eau distillée,
- on mesure l'absorbance à  $\lambda_{\max} = 446 \text{ nm}$

## V- Etude paramétrique

A fin de définir expérimentalement les conditions physico-chimiques (temps d'agitation, pH de la phase aqueuse, concentration en métal, la force ionique de la phase aqueuse et la température) une étude paramétrique est menée.

### 1- Effet du temps d'agitation

Dans 10 petits erlenmeyers numéroté on introduit une masse de la résine Lewatit VPOC 1065 exactement pesée (environ 0.1000 g); à l'aide d'une pipette de 5 mL on ajoute 5 mL de la solution de Cr(VI) de concentration  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et chaque solution d'erlenmayer est agitée, sur un banc vibrant, pendant un temps bien déterminé (2, 4, 8, 15, 20, 30, 60, 120 et 240 minutes). A la fin de l'agitation, les deux phases sont séparées et la quantité de Cr(VI) dans la phase aqueuse est dosée par spectrophotométrie UV-visible.

### 2- Effet du pH de la phase aqueuse

Dans 8 petits erlenmeyers numéroté on introduit une masse de la résine Lewatit VPOC 1065 exactement pesée (environ 0.1000 g); a l'aide d'une pipette de 5 mL on ajoute 5 mL de la solution de Cr(VI) à différents pH et de concentrations constantes  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Chaque solution d'erlenmayer est agitée, sur un banc vibrant, pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment. A la fin de l'agitation, les deux phases sont séparées et la quantité de Cr(VI) dans la phase aqueuse est dosée par spectrophotométrie UV-visible.

Le réglage du pH des solutions de Cr(VI) est réalisé par l'ajout soit de solution de HCl concentré ou de solution de NaOH concentré.

### 3- Effet de la concentration en Cr(VI)

Dans 11 petits erlenmeyers numéroté on introduit une masse de la résine Lewatit VPOC 1065 exactement pesée (environ 0.1000 g); a l'aide d'une pipette de 5 mL on ajoute 5 mL de la solution de Cr(VI) à différentes ( $0,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $5,0 \cdot 10^{-2}$ , 0,1 , 0,2 , 0,4 et 0,8 M). Chaque solution d'erlenmayer est agitée, sur un banc vibrant, pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment. A la fin de l'agitation, les deux phases

sont séparées et la quantité de Cr(VI) dans la phase aqueuse est dosée par spectrophotométrie UV-visible.

Les différentes concentrations de Cr(VI) sont obtenues soit par dilution de la solution mère de Cr(VI) ou d'une solution déjà diluée.

#### **4- Effet de la force ionique de la phase aqueuse**

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

Dans 4 petits erlenmeyers numéroté on introduit une masse de la résine Lewatit VPOC 1065 exactement pesée (environ 0.1000 g); a l'aide d'une pipette de 5 mL on ajoute 5 mL de la solution de Cr(VI) à concentrations constantes  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M. Dans chaque solution d'erlenmayer on ajoute une masse pesée avec précision d'un sel différents ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KSCN}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) de telle manière à avoir le sel à la concentration 0,1 M. Les erlenmeyers sont agités, sur un banc vibrant, pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment. A la fin de l'agitation, les deux phases sont séparées et la quantité de Cr(VI) dans la phase aqueuse est dosée par spectrophotométrie UV-visible.

##### **b)- Effet de la concentration du sel KCl**

Dans 6 petits erlenmeyers numéroté on introduit une masse de la résine Lewatit VPOC 1065 exactement pesée (environ 0.1000 g); a l'aide d'une pipette de 5 mL on ajoute 5 mL de la solution de Cr(VI) à concentrations constantes  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M. Dans chaque solution d'erlenmayer on ajoute une masse pesée avec précision du sel KCl de telle manière à avoir le sel aux concentrations 0,01, 0,05, 0,1 0,5 1,0 et 2,0 M. Les erlenmeyers sont agités, sur un banc vibrant, pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment. A la fin de l'agitation, les deux phases sont séparées et la quantité de Cr(VI) dans la phase aqueuse est dosée par spectrophotométrie UV-visible.

#### **5- Effet de la température**

Dans 3 petits erlenmeyers numéroté on introduit une masse de la résine Lewatit VPOC 1065 exactement pesée (environ 0.1000 g); a l'aide d'une pipette de 5 mL on ajoute 5 mL de la solution de Cr(VI) de concentrations constantes  $2,0 \cdot 10^{-2}$  M. Chaque solution d'erlenmayer est agitée, sur un agitateur magnétique munit d'un régulateur de température à une température fixée ( $25 \pm 2$  °C,  $35 \pm 2$  °C et  $45 \pm 2$  °C) pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment. A la fin de l'agitation, les deux phases sont séparées et la quantité de Cr(VI) dans la phase aqueuse est dosée par spectrophotométrie UV-visible.

# **Chapitre III**

## **Partie résultats et discussion**

## Extraction de l'ion Cr(VI) par la résine Lewatit VP OC 1065

### Résultats et discussion

#### I- Introduction

Le Cr(VI) est parmi les principaux ions métalliques les plus toxiques et qui mettent en danger la vie humaine et en raison de l'utilisation intensive des chromates et de dichromates dans le placage des métaux, la fabrication de pigment, le tannage du cuir, les aciers inoxydables et comme agent de contrôle de la corrosion dans des eaux de refroidissement.

Le Cr(VI) est une espèce qui existe principalement, dans une phase aqueuse, sous les formes  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en fonction du pH de la phase aqueuse et de la concentration totale en Cr(VI) dans la solution.

Les procédés les plus utilisés pour éliminer cet élément sont:

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nano-filtration, ultrafiltration et autres),
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant),
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-remédiation),
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique et autres).

Dans cette étude notre choix est porté sur une résine commerciale échangeuse d'anion appelé Lewatit® VP OC 1065. L'étude de l'efficacité de cette résine à retenir le Cr(VI) est réalisée en explorant l'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que de temps d'agitation, la concentration initiale en Cr(VI), pH de la phase aqueuse seule, présence d'un sel dans la phase aqueuse et la température à laquelle le processus d'extraction est réalisé.

Le suivi de l'évolution de la concentration en Cr(VI), au cours de chaque étude, est réalisé par dosage spectrophotométriques UV-visible

#### II- Courbe d'étalonnage

##### 1 Introduction

L'appareil spectrophotomètre UV-visible mesure l'absorbance des solutions de Cr(VI) misent dans des cuves de verre de trajet optique égale à 1 cm. Le passage de l'absorbance mesurée à la concentration est fait par:

- ❖ tracer une courbe d'étalonnage qui donne l'évolution de l'absorbance de plusieurs solutions de Cr(VI) préparées à des concentrations très précises (par pesée),

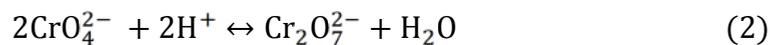
- ❖ identifier l'intervalle de concentration dont lequel la courbe est une droite (intervalle de concentration dans lequel la loi de Beer-Lambert est vérifiée),
- ❖ trouver la relation mathématique la plus proche qui décrit la droite obtenue:

$$\text{Absorbance} = 76,75817 [\text{Cr(VI)}] + 6,07669 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

De cette équation mathématique, qui exprime la variation de l'absorbance en fonction la concentration, tirer l'équation mathématique qui donne la concentration, en Cr(VI), de n'importe quelle solution d'absorbance mesurée.

## 2 Mode opératoire

En phase aqueuse, les anions de chromate et bichromate sont en équilibre chimique selon l'équation:



Dans un milieu aqueux plus acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  8 M et plus), l'équilibre 1 est plus déplacé vers la formation du bichromate la (en milieu acide les ions bichromate sont plus stables).

Les mesures de l'absorbance sont effectuées, dans des cuves en verre de trajet optique  $L = 1$  cm et de volume  $v = 4$  mL, sur le mélange constitué de:

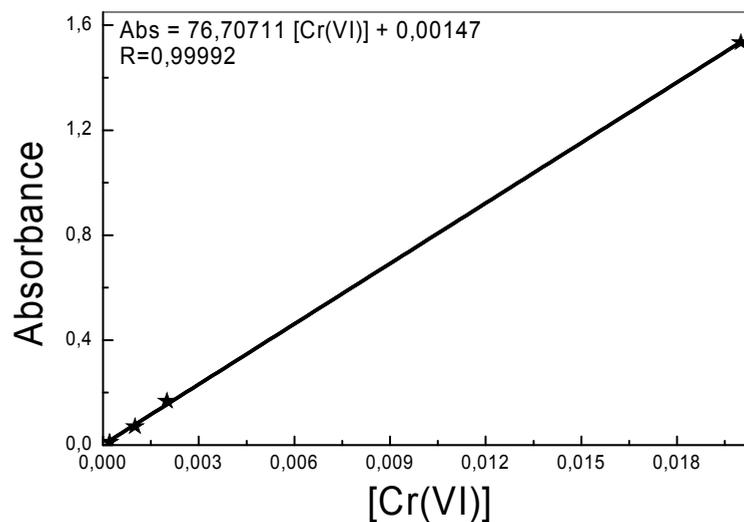
- ❖ 1 mL de la solution aqueuse de Cr(VI) à analyser,
- ❖ 1 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 16 M,
- ❖ Le mélange à une couleur jaune qui s'intensifiée avec l'augmentation de la concentration en Cr(VI),
- ❖ l'absorbance maximale correspond à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) = 446 nm

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant 1:

**Tableau 1:** Absorbance des solutions de bichromate de potassium en fonction de leurs concentrations

[Cr(VI)], M	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$
Abs	0,0117	0,0709	0,1682	1,5347

L'utilisation de ces valeurs pour tracer la courbe  $\text{Abs} = f([\text{Cr(VI)}])$  a donné la figure 1 suivante:



**Figure 1:** Variation de l'absorbance des solutions aqueuses de Cr(VI) étudiées en fonction de leurs concentrations

La courbe qui donne l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration des ions Cr(VI) est une droite décrite par l'équation 3 suivant:

$$\text{Absorbance} = 76,70711 [\text{Cr(VI)}] + 0.00147 \quad (3)$$

Avec un coefficient de corrélation  $R = 0.99992$

De l'équation 3, on tire l'expression (relation 4) qui donne la concentration de n'importe quelle solution de bichromate après la mesure de son absorbance et à condition que cette absorbance soit inférieure ou égale à 1,5347.

$$[\text{Cr(VI)}] = \frac{\text{Absorbance} - 0.00147}{76,70711} \text{ en mol/L} \quad (4)$$

### III- Etude paramétrique

A fin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction de l'ion Cr(VI), les effets des paramètres temps d'agitation, la concentration initiale en Cr(VI), pH de la phase aqueuse, présence d'un sel dans la phase aqueuse et la température à laquelle le processus d'extraction est réalisé sont étudiées.

### 1. Effet du temps d'agitation

Pour déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre de sorption du chrome (VI) sur la résine Lewatit VP OC 1065, nous avons suivi, au cours du temps et à la température ambiante, la variation du pourcentage d'élimination du chrome (VI). Une quantité de 0,1000 g de résine Lewatit a été mise en contact avec 5 mL d'une solution de chrome (VI) à une concentration initiale de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M (51,996 mg/L).

Le mélange est soumis à une forte agitation sur un banc vibrant. Le pourcentage du chrome éliminé (rendement d'extraction, %) est calculé à partir de l'équation suivante:

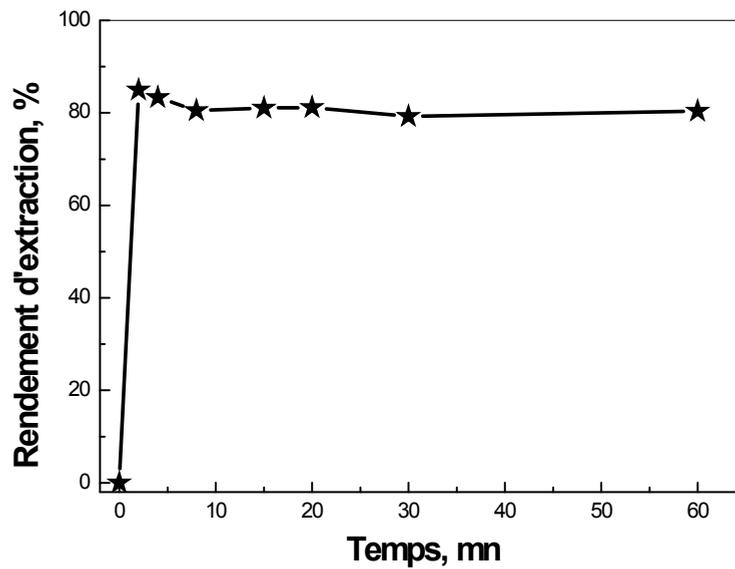
$$\text{Rendement d'extraction, (\%)} = \frac{\text{Abs}_0 - \text{Abs}_{\text{éq}}}{\text{Abs}_0} \times 100\% \quad (5)$$

Avec  $\text{Abs}_0$  et  $\text{Abs}_{\text{éq}}$  qui désigne respectivement les absorbances des solutions de Cr(VI) avant et après extraction.

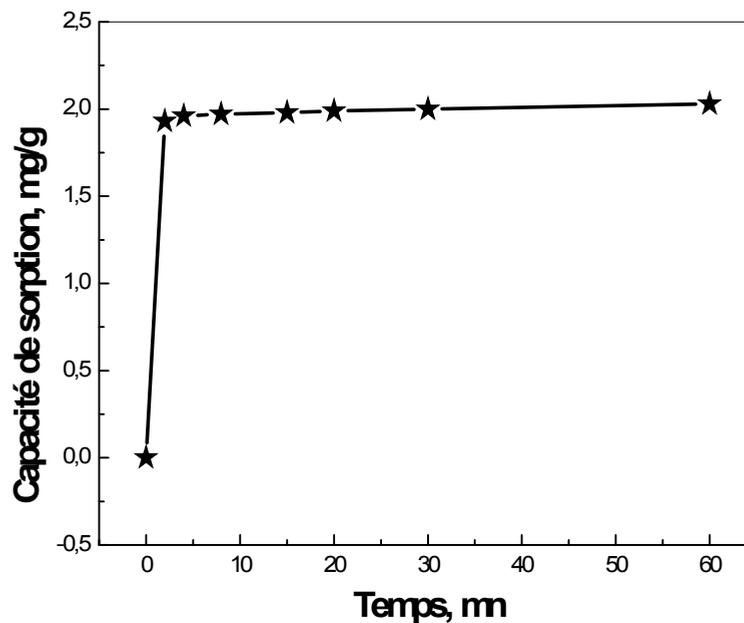
Les résultats obtenus de cette étude sont résumés dans le tableau 2 et dans les figures 2 et 3 suivantes:

**Tableau 2:** Evolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption du Cr(VI) sur la résine en fonction du temps d'agitation

Temps, (mn)	Rdt, %	$q_t$ , mg/g
0	0,00	0,00
2	84.96	1.93
4	83.33	1.96
8	80.48	1.97
15	81.02	1.98
20	81.16	1.99
30	79.26	2.00
60	80.35	2.03



**Figure 2:** Effet du temps d'agitation sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr(VI).  
 $[\text{Cr(VI)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $V = 5\text{mL}$ ,  $\text{pH}_i = 5,1$ ,  $m = 0,1000 \text{ g}$ ,  $\Theta = 250 \text{ tpm}$ .



**Figure 3:** Effet du temps d'agitation sur l'évolution de la capacité de sorption ( $q_e$ ) de Cr(VI),  
 $[\text{Cr(VI)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $V = 5\text{mL}$ ,  $\text{pH}_i = 5,1$ ,  $\Theta = 250 \text{ tpm}$ ,  $m = 0,1000 \text{ g}$ .

La variation du rendement d'extraction du chrome (VI) en fonction du temps montre que:

- La cinétique d'extraction de Cr(VI) est très rapide,
- L'équilibre de sorption sur la résine Lewatit VP OC 1065 est atteint au bout de 3

minutes,

- Le taux d'élimination est supérieur à 80 % après seulement 2 minutes d'agitation,
- Le temps de demi-extraction ( $t_{1/2}$ ) est égal à une (01) minute,
- La durée nécessaire pour atteindre l'équilibre et le taux d'élimination sont très satisfaisants.

La comparaison de ce temps d'équilibre avec les temps d'équilibre, dans l'extraction de Cr(VI), par d'autres résines citées dans la littérature montre que la Lewatit VP OC 1065 est plus efficace en considérant le rapport rendement d'extraction/temps d'équilibre (tableau 3).

**Tableau 3:** Comparaisons du temps d'équilibre de notre résine avec ceux d'autres matériaux sorbants

Matériaux sorbants	t d'équilibre, (mn)	Réf.	Conditions opératoire
Lewatit MP62 et M610	30	[25]	pH 5; 1.7 g resin /L; 25 °C; 2h
D301	90	[26]	pH = 4-5; 27 °C ; 2h
D314 et D354	60	[26]	pH = 4-5; 27 °C ; 2h
WNS	230	[27]	[Cr(VI)] <sub>i</sub> = 10 <sup>-3</sup> mol/L; m = 0.5 g; V = 20mL ; t = 25 °C
AS	240	[27]	[Cr(VI)] <sub>i</sub> = 10 <sup>-3</sup> mol/L; m = 0.5 g; V = 20 mL ; t = 25 °C
HNS	100	[27]	[Cr(VI)] <sub>i</sub> = 10 <sup>-3</sup> mol/L; m = 0.5 g; V = 20mL ; t = 25 °C
<b>Lewatit VP OC 1065</b>	<b>3</b>	<b>Cette étude</b>	[Cr(VI)] <sub>i</sub> = 1,0 10 <sup>-3</sup> M, V = 5mL, pH <sub>i</sub> = 5,1 , Θ = 250 tpm, m = 0,1000 g.

## 2. Effet du pH de la phase aqueuse

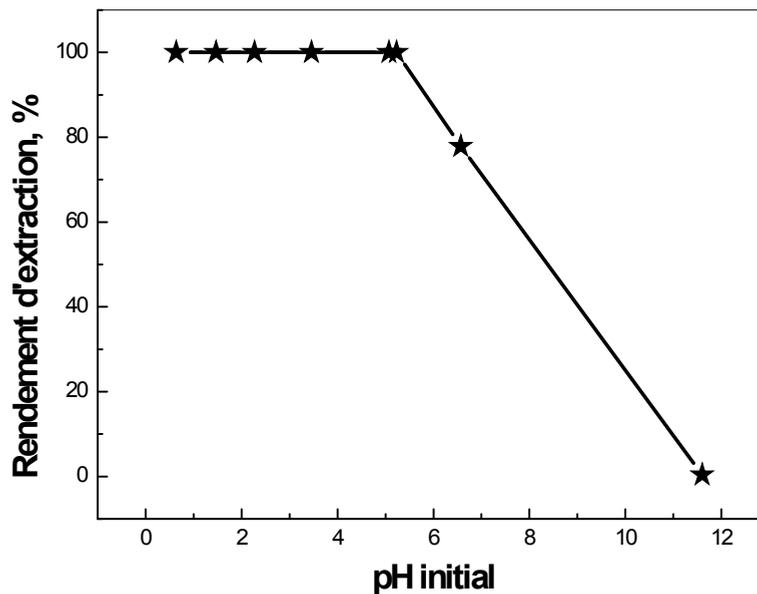
La capacité de sorption d'un matériau extractant dépend de nombreux facteurs, essentiellement le pH. Ce facteur peut influencer le comportement de l'extractant (équilibre acido-basique) et peut aussi agir sur le métal à extraire (espèces prédominantes en fonction du pH de la phase aqueuse). Nous avons donc étudié l'effet du pH sur la sorption du chrome (VI) par la résine Lewatit VP OC 1065.

L'étude de ce paramètre est réalisée par l'extraction du Cr(IV) de plusieurs solutions aqueuses à différents pH ([0,6 – 11,5]) et en gardant les autres paramètres constants.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 suivant et exploités sous formes de figures (figures 4 et 5).

**Tableau 4:** Evolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption en fonction du pH de la phase aqueuse

pH initiale	11,5	6,6	5,2	5,1	3,5	2,3	1,5	0,6
pH finale	11,2	8,6	7,3	7,6	7,7	6,7	2,8	0,8
Rdt, %	0,4	77,9	100	100	100	100	100	100
q <sub>e</sub> , mg/g	0,02	1,75	2,25	2,42	2,4	2,14	2,14	2,5



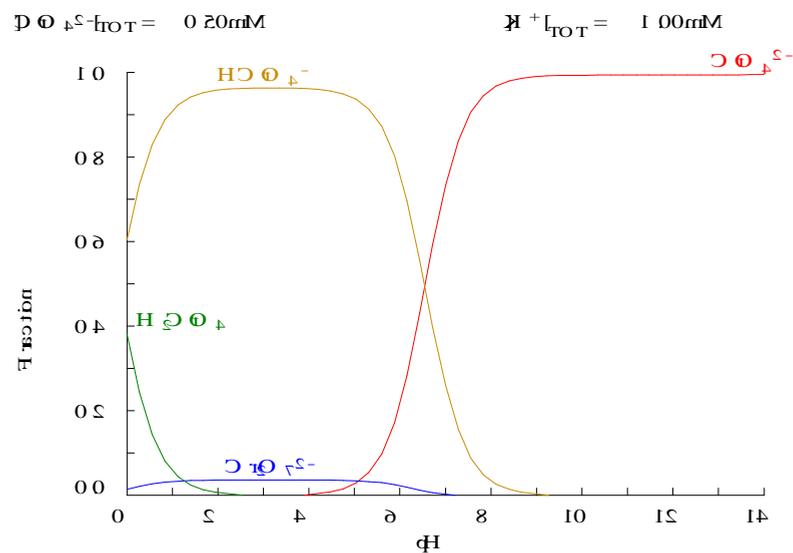
**Figure 4:** Effet du pH de la phase aqueuse sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr(VI). [Cr(VI)]<sub>i</sub> = 1,0.10<sup>-3</sup> M, V = 5mL, Θ = 250 tpm, t = 45 mn, m = 0,1000 g.

A une concentration de chrome (IV) égale à 1,0. 10<sup>-3</sup> M, le rendement d'extraction dépend peu de l'acidité du milieu lorsque le pH varie de 0,6 à 5,2 et L'extraction est quantitative (100%). Lorsque le pH initial augmente de 5,2 à 11,5, le rendement d'extraction chute de 100% à 0,4%.

A des concentrations en Cr(VI) inférieures à 1g/L la sorption à partir de milieu acide est meilleur que celle obtenue en milieu basique, car à faible pH l'espèce prédominante est le HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> (figure 5) qui permet de retenir plus de chrome par site complexant de résine que le CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qui prédominante à des pH basique (pH ≥ 6). A des pH supérieurs à 6, l'espèce prédominante est le CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (figure 6), la résine doit présenter deux sites actifs pour retenir un seul ion chromate [20].

En plus de l'effet de l'espèce de Cr(VI) prédominantes, à pH basique, le milieu est riche en OH<sup>-</sup> libre qui défavorise la rétention de CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> soit par:

- ❖ La compétition entre les chromates et les hydroxydes à se fixer sur la résine et vu que les ions hydroxydes sont plus petits (plus mobiles) leurs sorption est plus probable,
- ❖ La fixation par adsorption des OH<sup>-</sup> libres en solution donne à la surface de la résine une charge négative qui empêchera par la suite l'approche des ions chromates négatifs (répulsion électrostatique).



**Figure 5:** diagramme de prédominance des espèces du Cr(VI) en du pH de la phase aqueuse

### 3- Effet de la concentration en Cr(VI)

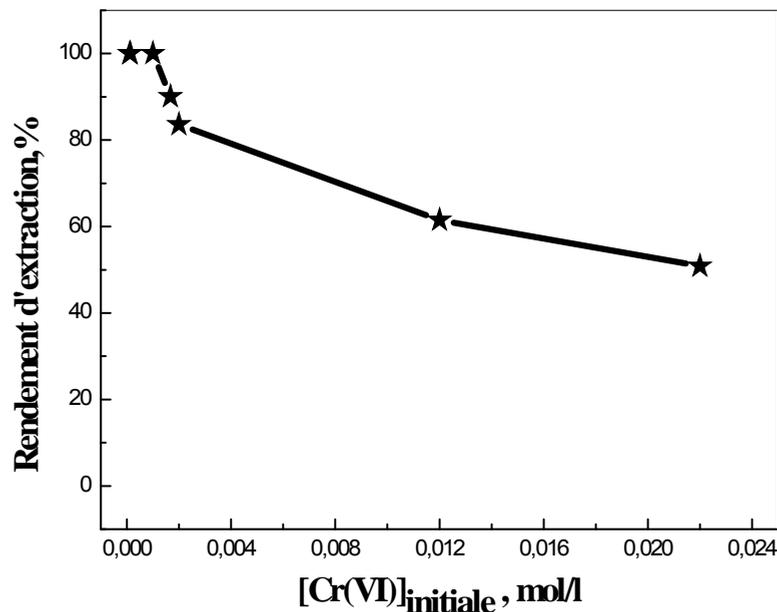
#### a- Effet de la concentration en Cr(VI) sur le rendement d'extraction

L'effet de la concentration en ions de chrome(VI) présent initialement dans la solution aqueuse a été étudié afin de déterminer la plage de concentration de chrome qui peut être traitée par une quantité donnée de cette résine. Pour une masse de résine égale à environ 0,1000 g, nous avons varié la concentration en Cr(VI) de  $1,2 \cdot 10^{-5}$  à 0,022 M

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5 et présentés sur la figure 6.

**Tableau 5:** Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en Cr(VI)

Cr(VI),mol/L	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,00167	0,002	0,012	0,022
Rdt, %	100	100	100	90,06	83,6	61,50	50,84



**Figure 6:** Effet de la concentration en Cr(VI) sur l'évolution du rendement d'extraction;  $V = 5\text{mL}$ ,  $\Theta = 250\text{ tpm}$ ,  $t = 45\text{ mn}$ ,  $\text{pH}_i = 3,4$ ,  $m = 0,1000\text{ g}$ .

De la figure 6, on remarque que l'augmentation de la concentration en Cr(VI) fait augmenter le rendement de son extraction jusqu'à un maximum égal à 100% pour des concentrations inférieures à 0,00167 M. Pour des concentrations en Cr(VI) supérieures, le rendement diminue jusqu'à atteindre la valeur 50,8% pour une concentration égale à 0,022 M. A des concentrations plus élevées le rendement d'extraction continue de baisser.

Ce comportement peut être attribué à:

- L'augmentation dans le rendement d'extraction est attribuée à une plus grande disponibilité de Cr(VI) en plus du déplacement de l'équilibre dans le sens de complexer le Cr(VI) dans la phase solide (principe de Le Chatelier).
- La diminution dans le rendement d'extraction est due à la saturation de la résine.

#### **b- Détermination de la capacité de sorption**

La capacité de sorption ( $q$ ) c'est un paramètre important qui définit un matériau extractant, il nous permet de classer les extractants en fonction de leur capacité à retenir un élément dans des conditions bien définies. Par définition la capacité de sorption est la quantité de l'ion métallique sorbée par unité de masse de la résine étudié et elle est donnée par l'expression (6) suivante:

$$q = \frac{(C_i - C_t)}{m} \times V \times M \quad \text{en mg/g} \quad (6)$$

Avec:

$C_i$  et  $C_t$ : respectivement la concentration initiale et à l'instant  $t$  de l'ion Cr(VI) en phase aqueuse,

$V$ : le volume de la solution de Cr(VI) traité par la résine (5 mL),

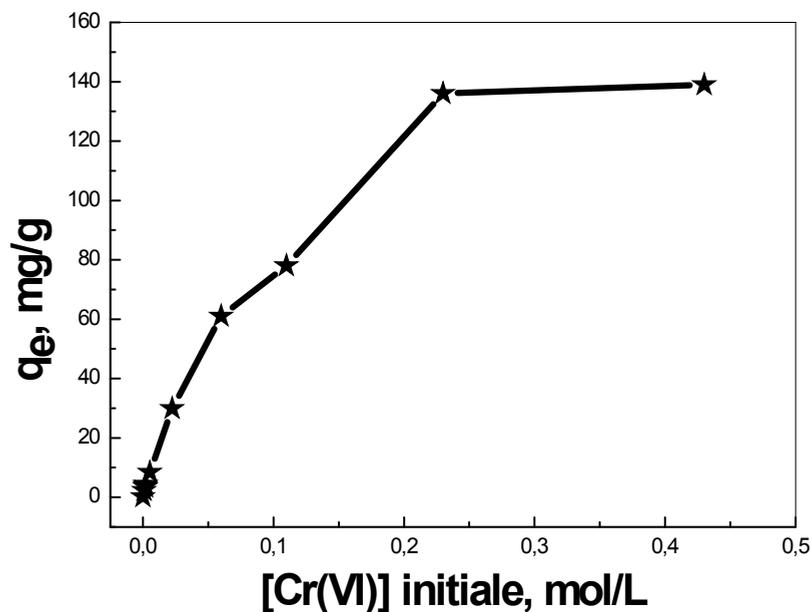
$M$ : la masse molaire de l'élément Cr (51,996 g/mol),

$m$ : la masse de la résine utilisée ( $\approx 0,1000$  g)

Les résultats obtenus de cette étude sont donnés dans le tableau 6 et présentés sur la figure 7.

**Tableau 6:** Evolution de la capacité de sorption en fonction de la concentration initiale en Cr(VI).

$[\text{Cr(VI)}]_i, \text{mol/L}$	$9,89 \cdot 10^{-5}$	0,00207	0,00225	0,06	0,11	0,23	0,43
$q_e, \text{mg/g}$	0,25	4,41	29,88	61,04	78	136	139



**Figure 7:** Effet de la concentration initiale en Cr(VI) sur l'évolution de la capacité de sorption,  $V = 5\text{mL}$ ,  $\Theta = 250$  tpm,  $t = 45$  mn,  $\text{pH}_i = 3,4$ ,  $m = 0,1000$  g.

De la figure 7, on remarque que dans nos conditions opératoires, la résine est saturée à une concentration de Cr(VI) en phase aqueuse supérieure ou égale à 0,43 M et la capacité de sorption de la résine est égale à 139 mg/g. La comparaison de cette valeur avec les capacités de sorption de certains matériaux extractants donnés dans la littérature (tableau 7) montre que la résine Lewatit VP OC 1065 est très efficace dans la sorption de Cr(VI).

**Tableau 7:** Comparaisons de la capacité de sorption d'ion Cr(VI) par des certains matériaux sorbantes

Sorbent	q <sub>e</sub> , mg/g	Réf.	Conditions expérimentale
Lewatit MP62;	20,80	[25]	pH 5; 1.7 g resin /L; 25 °C; 2h
Lewatit M610	21,32	[25]	
Amberlite IRA-96	23,92	[28]	pH=5; 1.6 g resin/L; 25° C; 50 min
Dowex 1x8	28,1	[29]	
D314	120.48	[26]	pH = 4-5; 27 °C ; 2h
PGME1-deta	132	[28]	pH 1.8; 25 °C; 10 g resin/L; 3h
PGME3-deta	25.6	[28]	
Magneticm-poly[DVB-VIM] microbeads	108.7	[28]	pH 2; 1 g resin/L; 25 °C
PGMA	132.5	[28]	pH 4; 25 °C
Purolite A-400	120.55	[28]	pH 5.3; 2 g resin/L; 20 °C; 24h
purolite A-850	95,82	[28]	
Natural sorbents (rice straw)	12,17	[28]	pH 1.5-2; 10 g sorbent/ L; 30 °C; 3-6 h
Natural sorbents (coconut shell)	18,69	[28]	
Natural sorbents (rice husk)	8,5	[28]	
Natural sorbents (hyacinth roots)	15,28	[28]	
<b>Lewatit VP OC 1065</b>	<b>139</b>	<b>Cette étude</b>	pH <sub>i</sub> = 3,4 ; m = 0,1g resin/5mL, Θ = 250 tpm, t = 45 mn.

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

La force ionique est un des facteurs importants qui influencent l'équilibre d'une extraction en phase aqueuse [23]. En règle générale, la sorption diminue avec l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse. Avant d'étudier l'effet de la force ionique, nous avons cherché parmi quatre sels lequel est favorise (ou défavorise le moins) le processus d'extraction.

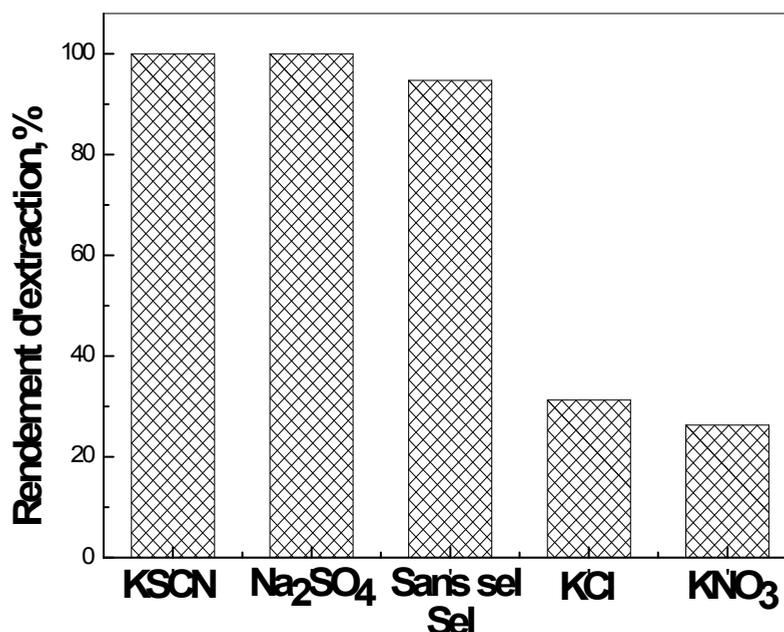
##### a- Effet de la nature du sel ajouté

Les sels choisis pour cette étude sont: KNO<sub>3</sub>, KCl, KSCN et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à la même concentration 0.1M. La concentration initiale en Cr (VI) est maintenue constante à 1,0.10<sup>-3</sup> M et de pH initiale = 5,1 (avant l'ajout du sel).

Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le tableau 8 et dans la figure 8.

**Tableau 8:** Evolution du rendement d'extraction en fonction de la nature du sel ajouté.

[Sels] <sub>i</sub> = 1,0 10 <sup>-1</sup> M	KSCN	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sans sel	KCl	KNO <sub>3</sub>
Rdt, %	100	100	94,71	31,29	26,29

**Figure 8:** Effet de l'ajout d'un sel (phase aqueuse) sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr(VI). [Cr(VI)]<sub>i</sub> = 1,0 10<sup>-3</sup> M, V = 5mL,  $\Theta$  = 250 tpm, t = 45 mn, m=0,1000 g.

De la figure 8 on remarque que:

➤ Les deux sels KCl et KNO<sub>3</sub> influent négativement sur l'extraction de Cr(VI) . le rendement d'extraction diminue de 94,7 (sans sel) à 31,3 et 26,3% avec, respectivement, le KCl et le KNO<sub>3</sub>. Ce comportement est du probablement à une compétition d'extraction entre l'anion HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> et les anions Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

➤ Les deux sels KSCN et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> influent positivement sur l'extraction de Cr(VI), le rendement d'extraction augmente de 94,7 (sans sel) à 100%. Ce comportement est du probablement à l'absence d'affinité entre la résine Lewatit VP OC 1065 et les anions SCN<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

➤ L'affinité que la résine Lewatit VP OC 1065 présente envers les anions Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> peut être attribuée à leurs volumes, car on voit que les deux derniers anions sont plus volumineux et on sait que l'adsorption des espèces dans les pores et les cavités d'un support est limitée par la taille de ces derniers et de l'adsorbat.

- La présence de plus de  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{SCN}^-$ , de charge négative, en solution aqueuse pousse le  $\text{HCrO}_4^-$  à s'adsorber plus sur la résine,
- La grande affinité entre la résine et le  $\text{Cl}^-$  et le  $\text{NO}_3^-$  par rapport à  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{SCN}^-$ , pousse  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$  à plus d'adsorption sur la résine ce qui confère à la résine une charge négative rendant ainsi l'approche des anions de Cr(VI) difficile.

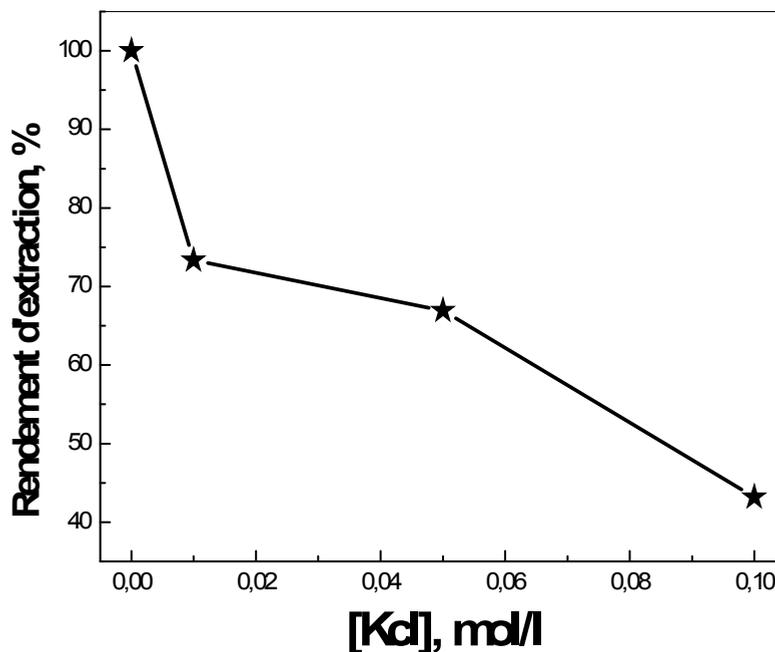
**b- Effet de la concentration du sel ajouté**

L'effet de la concentration du sel KCl ajouté (force ionique) est étudié à température ambiante et on prenant dans plusieurs erlenmeyers 5 mL de la solution de Cr(VI) à la concentration  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M et de pH initiale = 5,1, environ 0,1000 g de résine et des masses différentes de KCl nécessaire pour avoir les concentrations voulues (de 0,01 à 2,00 M).

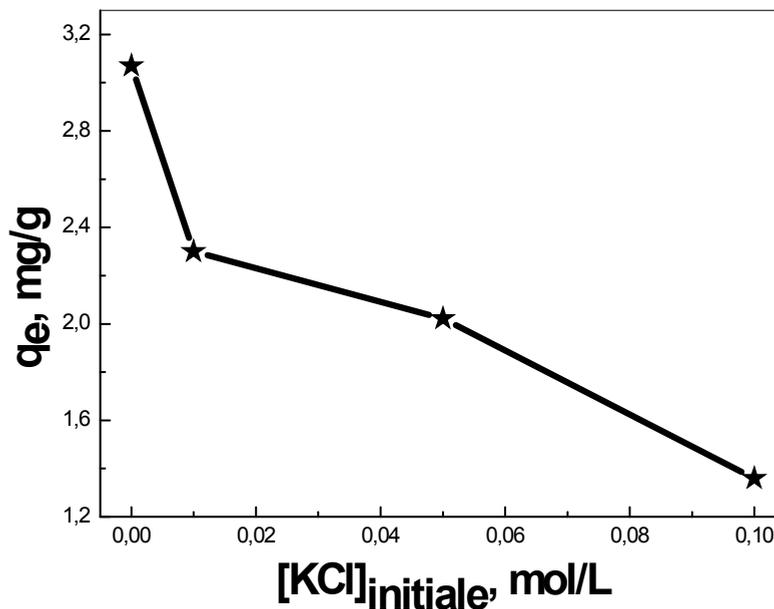
Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le tableau 9 et dans les figures 9 et 10.

**Tableau 9:** Evolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption en fonction de la concentration du KCl ajouté

[KCl] ,mol/l	0,00	0,01	0,05	0,10
Rdt,%	100	73,3	66,9	31,29
q <sub>e</sub> mg/g	3,07	2,30	2,02	1,36



**Figure 9 :** Effet de la concentration de KCl ajouté sur le rendement d'extraction du Cr(VI),  $[\text{Cr(VI)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M, V = 5mL,  $\Theta = 250$  tpm, t = 45 mn, m=0,1000 g.



**Figure 10 :** Effet de la concentration de KCl ajouté sur la capacité de sorption du Cr(VI),  $[\text{Cr(VI)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $V = 5\text{mL}$ ,  $\Theta = 250 \text{ tpm}$ ,  $t = 45 \text{ mn}$ ,  $m = 0,1000 \text{ g}$

Des deux figures 9 et 10, on remarque que plus la concentration en KCl augmente plus le rendement et la capacité de sorption diminuent. Ce comportement de la résine peut être attribué à une compétition dans l'extraction entre le  $\text{Cl}^-$  et le  $\text{HCrO}_4^-$  et sachant que le  $\text{Cl}^-$  est plus petit et plus mobile, la diminution du rendement d'extraction devient prévisible.

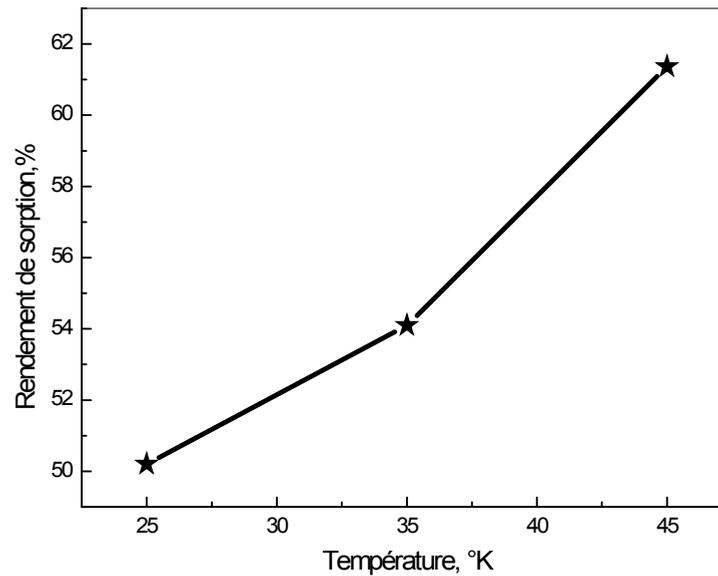
### 5- Effet de la température

La température est un paramètre qui peut beaucoup influencer une sorption en agissant sur la mobilité des analytes et sur la morphologie de la résine [23]. L'effet de la température sur la sorption a été étudié en effectuant des expériences de sorption aux températures 25, 35 et 45 °C ( $\pm 2$  °C) sur une solution de Cr(VI) à la concentration  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . L'étude de l'effet de la température est réalisé en faisant une agitation, dans un bain marie, sur un agitateur magnétique munit d'un régulateur de température

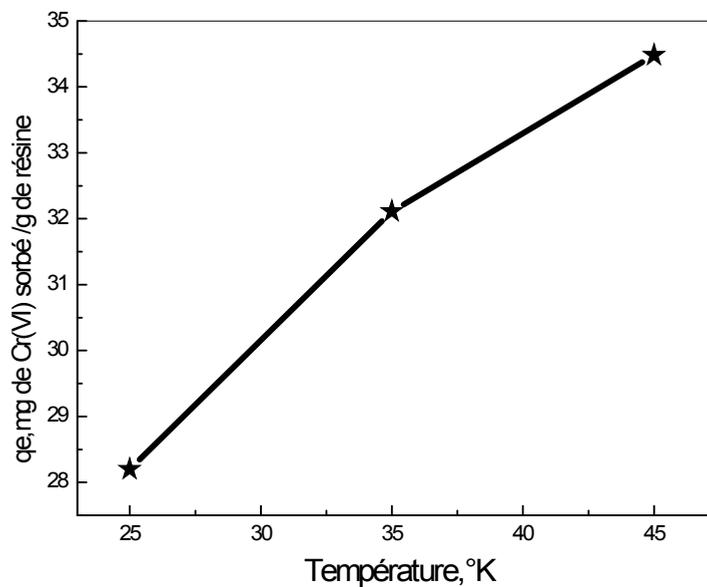
Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 10 et transformés sous forme de courbes dans les figures 11 et 12.

**Tableau 10:** Evolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption en fonction de la température

Température, °C ( $\pm 2$ °C)	Rdt, %	$q_e$ , mg/g
25	50.2	28.2
35	51.1	32.11
45	61.4	34.48



**Figure 11:** effet de la température sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr(VI),  $[\text{Cr(VI)}]_i = 2,0 \cdot 10^{-2}$  M,  $V = 5$  mL,  $t = 60$  mn,  $\text{pH}_i = 3,4$ ,  $m = 0,1000$  g.



**Figure 12;** effet de la température sur la variation de la capacité de sorption de Cr(VI),  $[\text{Cr(VI)}]_i = 2 \cdot 10^{-2}$  M,  $V = 5$  mL,  $t = 60$  mn,  $\text{pH}_i = 3,4$ ,  $m = 0,1000$  g.

Les deux figures 11 et 12 montrent que le chauffage du mélange réactionnel fait augmenter l'efficacité de la résine dans la sorption de Cr(VI), ainsi le rendement d'extraction et la capacité de sorption passent respectivement de 50,2% et de 28,2 mg/g à 61,4% et 34,48 mg/g lorsque la température passe de 25 à 45 °C. Ce résultats peut être attribué à:

- ❖ L'aspect endothermique du processus de sorption de Cr(VI) sur la Lewatit VP OC 1065,
- ❖ Une plus grande mobilité de Cr(VI) dans la phase aqueuse et résine,
- ❖ Un possible gonflement de la résine qui augmentera la taille et le nombre des pores et des cavités.

#### IV- Calcul des paramètres thermodynamique

L'étude réalisée pour suivre l'effet de la température sur l'efficacité de la résine anionique dans la sorption de Cr(VI) est utilisée dans le calcul des paramètres thermodynamique telle que la variation d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et la variation de l'entropie ( $\Delta S$ ) lors de la sorption de Cr(VI) [24]. Le calcul est fait par la méthode graphique et les équations suivantes sont utilisées:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

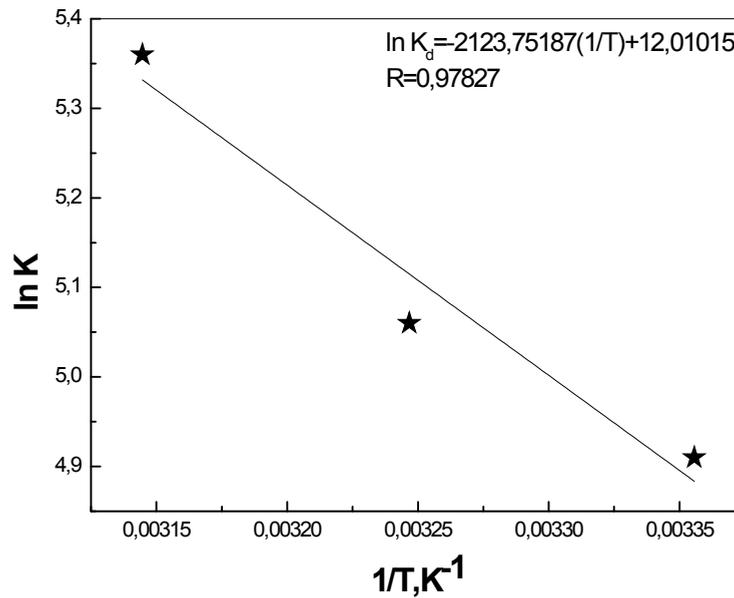
$$K, (L/g) = \frac{q_e}{[Cr(VI)]_{eq}} \quad (9)$$

A partir de ces deux équations (7 et 8) on peut tirer l'expression 10 suivante:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

Où

K est la constant d'équilibre de sorption exprimé en L/g,  $[Cr(VI)]_{eq}$  est la concentration de Cr(VI) dans la phase aqueuse à équilibre (mol/L),  $q_e$ , est la capacité de sorption de Cr(VI) à l'équilibre (mg/g), R est la constant des gaz parfaits (8,314 J/mol.K) et T la température en Kelvin.



**Figure 13:** Evolution de la logarithme népérien de la constant d'équilibre de Cr(VI) sur la Lewatit VP OC 1065 en fonction de la température,  $[Cr(VI)]_i = 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L,  $V = 5$  mL,  $pH_i = 3,4$ ,  $t = 60$  mn,  $m = 0,1000$  g

La courbe de la figure 13 est une droite d'équation 11 suivante:

$$\ln K = -\frac{2123,75187}{T} + 12,01015 \quad (11)$$

Avec un coefficient de corrélation R égale à 0.978

La comparaison entre l'équation 10 et l'équation 11 nous donne:

$$\begin{aligned} \diamond & \\ -\frac{\Delta H}{RT} &= -\frac{2123,75187}{T} \Rightarrow \Delta H = 8,314 \times 2123,75187 = 17656,87304718 \text{ J/mol} \\ \Rightarrow \Delta H &= 17,66 \text{ KJ/mol.} \end{aligned}$$

$$\diamond \\ \frac{\Delta S}{R} = 12,01015 \Rightarrow \Delta S = 99,8523871 \text{ j/mol.K}$$

Les grandeurs thermodynamiques calculées sont portées dans le tableau 11 suivant:

**Tableau11:** les paramètres thermodynamiques de sorption de Cr(VI) sur la lewatit.

H, KJ/mol	S, J/mol.K	K	G, KJ/ mol	T, K
17,66	99,85	135,80	-12,1	298
		157,52	-13,1	308
		213,46	-14,1	318

Du tableau 11, on peut remarquer que:

- La valeur de  $\Delta H$  calculée est positive prouvant que le processus d'extraction est endothermique,
- La valeur de  $\Delta S$  calculée est positive montrant que le processus d'extraction apporte plus de désordre dans le milieu (formation de complexes moins stables et/ou apparition, en phase aqueuse de nouvelles espèces moins stables).
  - La valeur négative de  $\Delta G$  indique que le processus d'extraction est spontané,
  - La diminution de la valeur de  $\Delta G$  avec l'augmentation de la température montre que le processus d'extraction est plus avancé à température élevée.

## V- Modélisation de la sorption de Cr(VI) par la résine VP OC 1065

### 1- Modèles cinétique

Pour l'étude cinétique de sorption des métaux sur des résines, deux modèles sont largement utilisés:

#### a- Model cinétique du pseudo premier ordre

Selon ce modèle la cinétique de sorption peut être exprimée par l'équation suivante:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous:

$$\log(q_e - q_t) = \frac{-k_1}{2,303} t + \log q_e \quad (13)$$

#### b- Model cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

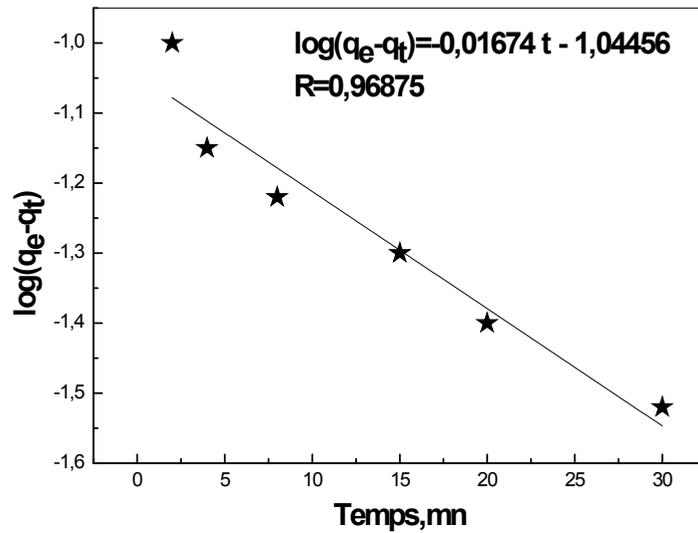
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

Avec  $q_e$  et  $q_t$  : quantité adsorbée en mg par 1g de résine à l'équilibre et à un temps  $t$  quelconque.

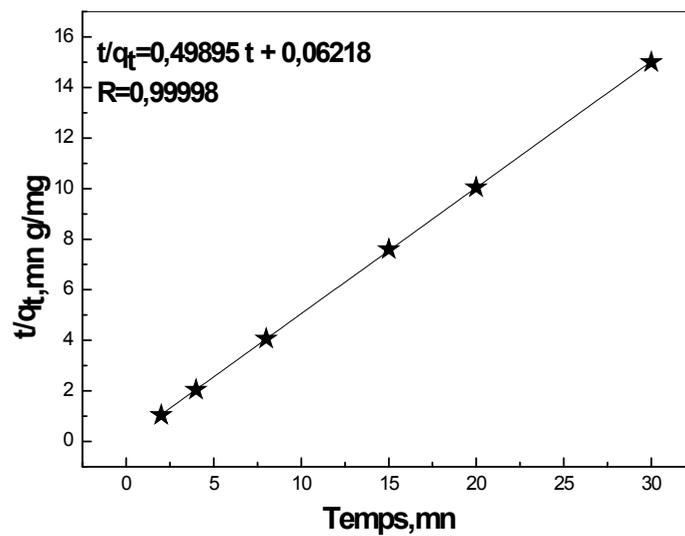
$k_1$  : constante de vitesse d'une cinétique pseudo premier ordre ( $mn^{-1}$ )

$k_2$  : constante de vitesse d'une cinétique pseudo second ordre ( $mg/g mn$ ).

L'application des ces deux modèles sur les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de la résine a donné les deux figures 14 et 15 suivants:



**Figure 14:** les traçages linéaires du modèle cinétique pseudo premier ordre,  $[\text{Cr(VI)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH}_i = 5,1$ ,  $V = 5$  mL,  $m = 0,1000$  g



**Figure 15:** les traçages linéaires du modèle cinétique pseudo second ordre,  $[\text{Cr(VI)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH}_i = 5,1$ ,  $V = 5$  mL,  $m = 0,1000$  g

Le calcul des différentes constantes, pour ces deux modèles, est fait par comparaison entre l'équation adoptée pour le modèle l'équation de régression linéaire de la courbe obtenue par l'application de nos résultats expérimentaux (tableau 12).

**Tableau 12:** Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren .

Modèle	$q_e$ , mg/g	K	R
Pseudo premier ordre	Calc.: 0,090 exp.: 2,03	0.0386 (mn <sup>-1</sup> )	0,968
Pseudo second ordre	Calc.: 2,004 Exp.: 2,03	4,004 (mg/g.mn)	0,999

Les valeurs de R et  $q_e$  calculées et théorique montrent que le modèle cinétique du pseudo second ordre est plus adéquat pour décrire le processus de sorption de Cr(VI) sur la résine Lewatit VP OC 1065 dans les conditions opératoires adoptées.

## 2-.Modèles de diffusion

Il est bien établi que la vitesse de l'extraction est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'analyte dans les différents compartiments (dans le film liquide qui entour la bille de résine solide, à travers les pores et les cavités de la bille de résine et par réactions chimiques entre les sites actifs de la résine et l'analyte) [18].

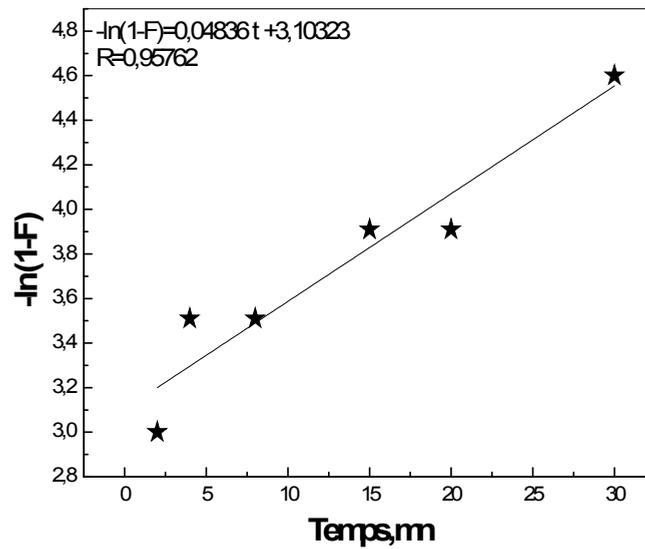
Pour identifier l'étape limitant de la diffusion de Cr(VI) pour se sorber la résine Lewatit VP OC 1065, nous avons testé les trois modèles les plus utilisés, modèle de diffusion externe, modèle de diffusion intra-résine et diffusion par réactions chimiques.

### a- Cas d'une diffusion externe

Si la diffusion à travers le film liquide est l'étape limitant, nos résultats expérimentaux doivent satisfaire à l'équation 16 suivante:

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

Les résultats obtenus par l'application de cette relation sur nos résultats expérimentaux a donné la figure 16 suivante:



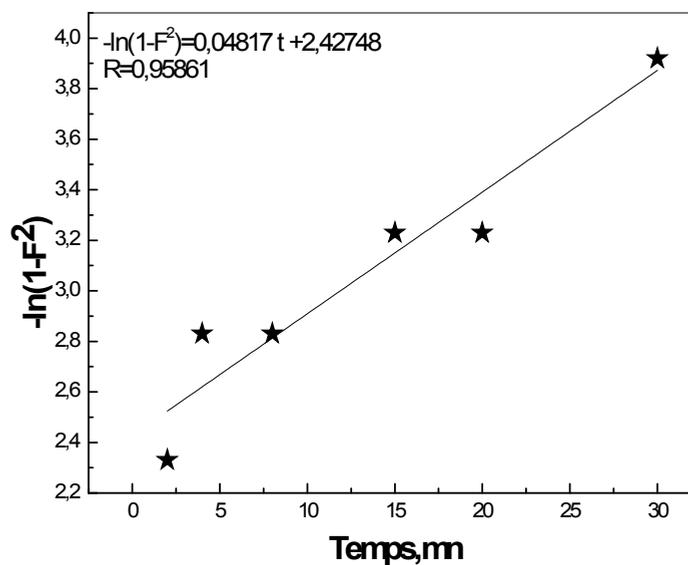
**Figure 16:** Evolution de  $\{-\ln(1-F)\}$  en fonction du temps,  $[\text{Cr(VI)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,1$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $m = 0,1000 \text{ g}$ .

**b- Cas d'une diffusion interne**

Si la diffusion à travers les pores et les cavités de la résine est l'étape limitant, nos résultats expérimentaux doivent satisfaire à l'équation 17 suivante:

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

Les résultats obtenus par l'application de cette relation sur nos résultats expérimentaux a donné la figure 17 suivante:



**Figure 17:** Evolution de  $\{-\ln(1-F^2)\}$  en fonction du temps,  $[\text{Cr(VI)}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,1$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $m = 0,1000 \text{ g}$ .

Dans les deux expressions 16 et 17, K est la constante de vitesse donnée par la relation 18 suivante:

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

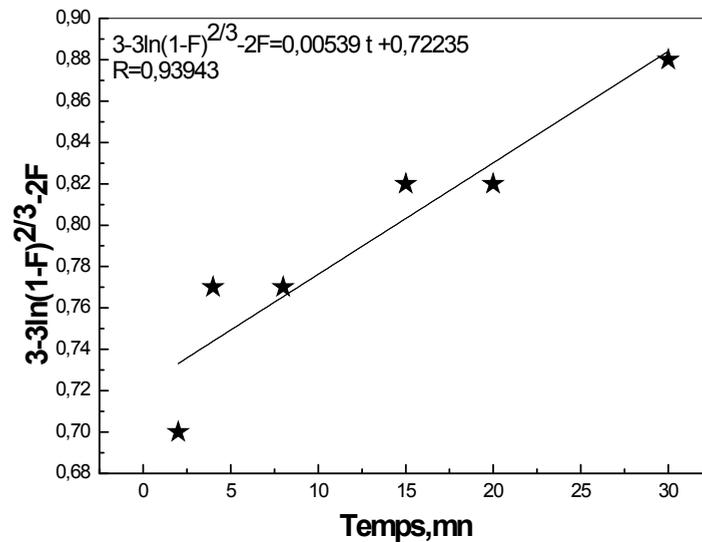
Où  $D_r$  est le coefficient de diffusion dans la phase résine et  $r_0$  le rayon moyen des billes de la résine ( $r_0 = 0,5 \text{ mm}$ )

### c- Cas d'une diffusion par Réaction chimique

Si la diffusion à travers les pores et les cavités de la résine est l'étape limitante, nos résultats expérimentaux doivent satisfaire à l'équation 19 suivante:

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (19)$$

Les résultats obtenus par l'application de cette relation sur nos résultats expérimentaux a donné la figure 18 suivante:



**Figure 18:** Evolution de  $\{3-3\ln(1-F)^{2/3}-2F\}$  en fonction du temps,  $[\text{Cr(VI)}]_i=1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{pH}_i = 5,1$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $m = 0.1000 \text{ g}$

Avec

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

Les constantes des différents modèles de diffusion sont résumées dans les tableaux 13 et 14 suivants:

**Tableau 13:** Les équations de régression des trois modèles de diffusion étudiés

	[Cr(VI)] = 1,0 10 <sup>-3</sup> mol/L
Diffusion externe	Y = 0,04836t + 3,10323 R = 0,95762
Diffusion interne	Y = 0,04817t + 2,42748 R = 0,95861
Diffusion par réactions chimiques	Y = 0,00539t + 0,72235 R = 0,93943

**Le tableau 14:** paramètres de diffusion des ions Cr(VI) lors de son extraction par la résine Lewatit VP OC 1065

Diffusion externe		Diffusion interne		Diffusion par réactions chimiques	
K, mn <sup>-1</sup>	R	K, mn <sup>-1</sup>	R	K, mn <sup>-1</sup>	R
0,04836	0,95762	0,04817	0,95861	0,00539	0,93943

**Tableau 15:** le coefficient de diffusion

Paramètres	[Cr(VI)] = 1,0 10 <sup>-3</sup> mol/L
K, mn <sup>-1</sup>	0,04817
D <sub>r</sub> 10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> .mn <sup>-1</sup>	1,22

L'analyse des valeurs données dans le tableau 14, montre que la diffusion des ions HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> à travers les pores et les cavités de la résine est l'étape la plus lente, étape qui impose sa vitesse au processus d'extraction avec un coefficient de diffusion égale à 1,22 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/mn (tableau 15).

### 3- Isotherme d'adsorption

Les isothermes expérimentales sont essentielles pour l'étude de n'importe quel système, les résultats obtenus facilitent l'optimisation du procédé. Pour cette étude on utilise les résultats trouvés lors de l'étude de l'effet de concentration sur l'efficacité de l'extraction. Les résultats expérimentaux sont utilisés pour tracer les droites des isothermes de Langmuir et Freundlich.

#### a- Isotherme de Langmuir

Dans Le modèle de Langmuir on suppose que la sorption se fait en monocouche sur une surface homogène contenant un nombre fini de sites actifs et identiques sans interactions entre les particules du soluté sorbé. L'isotherme est donnée par l'équation 21 suivante:

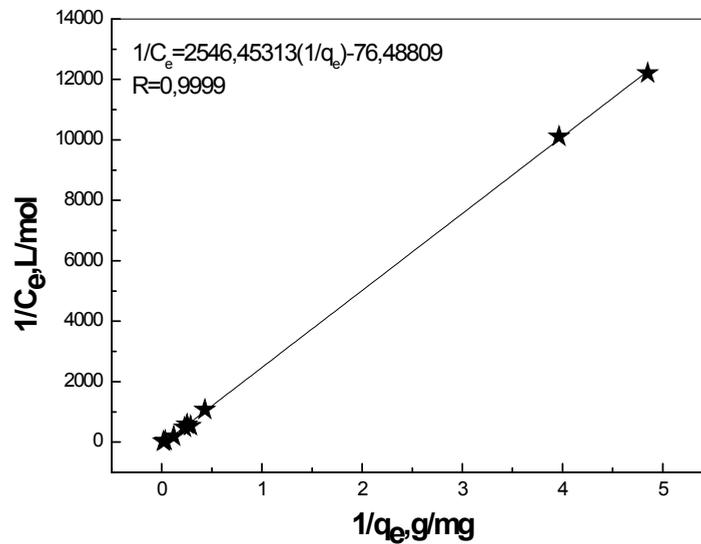
$$q_e = q_{max} \frac{C_e K_L}{1 + C_e K_L} \quad (21)$$

Cette équation peut être linéarisée de plusieurs manières (Langmuir1-5). Dans ce travail, on a choisit la forme linéaire V, d'expression 22 suivante:

$$\frac{1}{C_e} = q_{max} \cdot K_L \cdot \frac{1}{q_e} - K_L \quad (22)$$

Où  $q_{max}$  est la capacité maximale de sorption (mg/g), et  $K_L$  est la constante de Langmuir (L/mg).

L'application de ce modèle à nos résultats expérimentaux a donné la figure 19 suivante:



**Figure 19:** Application du modèle d'adsorption de Langmuir,  $pH_i = 3,4, t = 45mn, V = 5$  mL,  $m = 0.1000$  g

### b- Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle on suppose que la sorption se fait sur des surfaces hétérogènes avec des sites actifs de différentes énergies. Son expression est donnée par la relation 23 suivante :

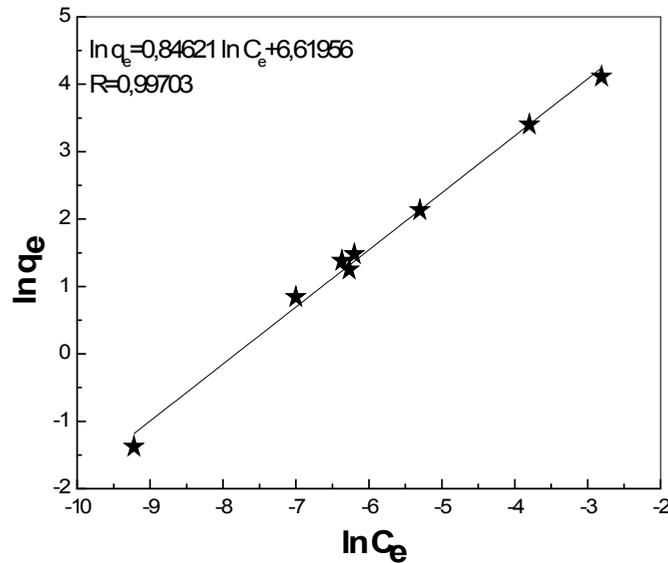
$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (23)$$

La forme linéaire de cette relation (relation 23) est:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (24)$$

Où  $K_F$  ( $mg L^{1/n}/g mg^{1/n}$ ) est une constante indicatrice de la capacité de sorption et  $n$  un paramètre empirique qui caractérise l'intensité de la sorption.

L'utilisation des résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la concentration initiale de Cr (VI) pour tracer la courbe  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est donnée dans la figure 20 suivante:



**Figure 20:** Application du modèle d'adsorption de Freundlich,  $pH_i = 3,4$ ,  $t = 45$  mn ,  $V = 5$  mL,  $m=0.1000$ g

Dans le but de voir quel modèle décrit mieux le processus d'extraction de Cr(VI) sur la résine Lewatit VP OC 1065, nous avons comparé les valeurs des coefficients de corrélation de et des autres paramètres déterminés expérimentalement ou graphiquement des droites des figures 19 et 20 (tableau 16)

**Tableau 16:** Les constantes des isothermes d'adsorption du chrome (VI) sur la Lewatit VP OC 1065

Freundlich			Langmuir V		
$\ln q_e = 0,84621 \ln C_e + 6,61956$			$1/C_e = 2546,45313(1/q_e) - 76,48809$		
R	n	$K_F$	R	$K_L$	$q_{max}, \text{mg/g}$
0,997	1,2	749,95	0,999	76,5	33,28

Du tableau 16, on remarque que c'est le modèle de Langmuir qui plus adapté pour décrire le mécanisme de sorption de Cr(VI) sur la résine Lewatit VP OC 1065 dans nos conditions de travail.

# Conclusion Générale

## Conclusion générale

A la fin de ce travail, qui avait pour objectif l'étude de l'élimination du chrome (VI) par sorption sur la résine Lewatit VP OC 1065, les conclusions suivantes peuvent être énoncées:

- ❖ Le temps d'agitation pour atteindre l'équilibre de sorption est de seulement trois minutes (3 mn),

Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est situé dans le domaine 0,6 – 5,2,

L'étude de l'effet de la nature d'un sel ajouté a montré que la sorption est:

- défavorisée par la présence des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et les ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ),
- favorisée par la présence des ions thio-cyanate ( $\text{SCN}^-$ ) et les ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ),
- une augmentation dans la concentration de KCl fait diminuer plus le rendement

d'extraction.

- ❖ A température constante, les résultats expérimentaux sont plus en accord avec l'isotherme de Langmuir
- ❖ L'étude thermodynamique a montré que le processus de sorption du chrome (VI), par la résine Lewatit VP OC 1065, est endothermique ( $\Delta H > 0$ ), apporte plus de désordre au milieu réactionnel ( $\Delta S > 0$ ) et que le processus est spontané ( $\Delta G < 0$ ).
- ❖ La cinétique de sorption du chrome (VI), par la résine Lewatit VP OC 1065, suit du pseudo second ordre.
- ❖ L'étude diffusionnelle montre que la diffusion des ions  $\text{Cr(VI)}$  à travers les pores et les cavités de la résine est l'étape limitante dans le processus d'extraction de  $\text{Cr(VI)}$  par la résine Lewatit VP OC 1065.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1]- USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency), 1984b. Health assessment document for chromium. Rapport final. EPA-600/8-83-104F. Environmental Criteria and Assessment Office, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- [2]- J.M. Haguenoer, G. Dubois, P. Frimat, A. Cantineau, H. Lefrancois, D. Furon, Colloque International sur la prévention du cancer professionnel. (1981) Helsinki, Finland.
- [3]- Thèse de doctorat de M<sup>r</sup> I.M. TRIFI, Etude de l'élimination du chrome(VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, université de Tunis almanar, 2012.
- [4]- T. Norseth, Environmental Health Perspectives, (1981) 40, 121- 130.
- [5]- B.J. Alloway, Heavy metals in soils. Second edition. Blackie Academic and Professional, London, 368 (1995).
- [6]- J. Humphrey, G.E. Keller, Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris, (2001).
- [7]- J.H. Harker, J.F Richardson, Backhurst, Chemical engineering vol 2: Particule technology and separation processes, 5ème édition, Edition Butter worth Heinemann, (2002).
- [8]- K. Scott and R. Hughes, Industrial membrane separation technology, Blackie A&P, (1996).
- [9]- J.P. Brun, Procédés de séparation par membranes, Masson, (1989).
- [10]- V.M. Rao and S.K Prasad, International Solvent Extraction Conference (ISEC 88), vol. 1, USSR, Academy of Sciences, Moscow (1988) 338–340.
- [11]- C. TIEN (1994), Adsorption calculations and modeling, Butterworth – Heinemann Series in Chemical Engineering, Newton, MA, USA.
- [12]- D.M. Ruthven, Principle of adsorption and adsorption processes. Wiley, New-york, (1984).
- [13]- K. Esumi, M. Gojono, Langmuir, 14 (1998) 4466-4470.
- [14]- H. Freundlich, J. Phys, Chem. Soc. 57 (1906) 385-470
- [15]- M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, Journal of Hazardous Materials 141, (2007), 77-85.
- [16]- S. AZIZIAN (2004), Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, Journal of Colloid and Interface Science, 267, 47-52.
- [17]- O. Abderrahim, M.A. Didi and D. Villemin, A new sorbent for uranium extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic acid. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 279 (1) (2009), 237–244.
- [18]- P. Vanysek, Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution, Handbook of chemistry and physics, Boca Raton, (1992).

- [19]- D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Chimie Analytique*, 7ème édition, De Boek & Larcier, Paris & Bruxelles (1997).
- [20]- J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, *Analyse chimique quantitative de Vogel*, 6ème édition, De Boeck Université (2005).
- [21]- T. Abdellah, thèse de doctorat, Etude de l'élimination de chrome et bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption, Rabat-Maroc, 2006.
- [22]- F. AL MARDINI, Thèse de doctorat, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Etude de l'adsorption du pesticide, Université de Poitiers, (2008).
- [23]- V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho and R.A.R. Boaventura, Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. *Process Biochemistry* 40, (2005) 3267–3275.
- [24]- J. Romero-Gonzalez, J.R. Peralta-Videa, E. Rodriguez, S.L. Ramirez, J.L. Gardea-Torresdey, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 343–347.
- [25]- F. Gode, E. Pehlivan, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials B119* (2005) 175–182.
- [26]- T. Shi, Z. Wang, Y. Liu, S. Jia, Du Changming, Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 900–906.
- [27]- E. Pehlivan, T. Altun, Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 378–384.
- [28]- C. Balan, I. Volf, D. Bilba, Chromium (VI) removal from aqueous solutions by Purolite base anion-exchange resins with gel structure, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 19 (4) 615–628 (2013).
- [29]- S. Kalidhasan, A. Santhana, K. Kumar, V. Rajesh, N. Rajesh, An efficient ultrasound assisted approach for the impregnation of room temperature ionic liquid onto Dowex 1×8 resin matrix and its application toward the enhanced adsorption of chromium (VI), *Journal of Hazardous Materials* 213–214 (2012) 249–257.
- [30]- F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6ème édition, Dunod, Paris (2004).

## Résumé

L'application de la résine macroporeuse, contenant des groupements amine primaire (Lewatit VP OC 1065), dans la sorption du chrome hexavalent, à partir de solutions aqueuses, est réalisée. Les effets des paramètres: pH, concentrations de Cr(VI), temps de contact, force ionique et la température ont été étudiés. La concentration du chrome dans la solution aqueuse a été déterminée par un spectrophotomètre UV-visible. Des extractions discontinues (in batch) ont été effectuées pour évaluer la performance de la Lewatit VP OC 1065 dans l'élimination de Cr(VI). La sorption de Cr(VI) est très rapide pendant les 2 premières minutes et l'équilibre est atteint au bout de 3 mn. Le processus d'extraction, qui est dépendant du pH, montre une élimination maximale de Cr(VI) dans l'intervalle de pH 0,6 - 5,2. La sorption augmente légèrement avec l'augmentation de la température et l'étude thermodynamique a montré que le processus de sorption est endothermique et spontané. Les données cinétiques sont bien décrites par l'équation cinétique du pseudo-second ordre et le procédé de sorption est contrôlé par diffusion à travers les pores et les cavités de la résine (interne).

### Mots clés:

Résine faiblement basique, Chrome(VI), isothermes et modèles cinétique.

### Abstract

The sorption of hexavalent chromium, from aqueous solutions, on macroporous resin containing primary amine groups (Lewatit VP OC 1065) was studied at varying Cr(VI) concentrations, pH, contact time, ionic strength, and temperatures. The concentration of chromium in aqueous solution was determined by UV-visible spectrophotometer. Batch shaking sorption experiments were carried out to evaluate the performance of Lewatit VP OC 1065 resin in the removal of Cr(VI) from aqueous solutions.

The sorption of Cr(VI) on the resin was rapid during the first 2 min and equilibrium was found to be attained within 3 min. The sorption process, which is pH dependent, shows maximum removal of Cr(VI) in the pH range 0,6–5,2. The sorption slightly increases with the increase in temperature. Thermodynamic studies were performed and the parameters namely,  $G$ ,  $H$  and  $S$  showed the spontaneous, and endothermic process of the adsorption of Cr(VI) on the Lewatit VP OC 1065 resin. The kinetic data were well described by the pseudo-second order kinetic equation and the sorption process is controlled by internal diffusion.

### Key words

Weakly basic resin, chromium(VI), isotherms, kinetic models,

هذه الدراسة تهتم باستخلاص Cr(VI)، من المحاليل المائية، على راتنجات أمينية أولية (Lewatit VP OC 1065). تمت دراسة تأثير عدة عوامل كتركيز الكروم، القوة الأيونية، البنفسجية المرئية. أجريت التجارب بطريقة غير مستمرة تقييم أداء سريع خلال دقيقتين الأوليتين (VI) من المحاليل المائية. بين 3 . الامتصاص يزيد قليلا مع زيادة (VI) يكون في 0 2-5. العملية عفوية، و أن العملية البيانات الحركية يتم وصفها بشكل دراسات الحرارية أظهرت . العملية ذو الرتبة الشبه ية ويتم التحكم في عملية الامتصاص من قبل

### الكلمات المفتاحية

قاعدي ضعيف (VI) حركية.