

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITÉ ABOU BAKR BELKAID –TLEMCEM**  
**FACULTÉ DES SCIENCES**  
**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**



**Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification**

**Mémoire pour l'obtention du Diplôme de**

# Master

**Option: Sciences Séparatives & Environnement**

**Présenté par**

**M<sup>lle</sup> BENZAOUZE Henen**

**Thème**

***L'extraction liquide-solide du mélange  
Chrome (III) & Fer (III) par la résine CHELEX 100***

**Soutenu le: 06/06/2016**

Devant les membres de jury :

<b><u>Qualité</u></b>	<b><u>Nom et Prénom</u></b>	<b><u>Grade</u></b>	<b><u>Etb d'origine</u></b>
<b>Président</b>	<b>M<sup>r</sup>. DIDI Mohamed Amine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A.B de Tlemcen</b>
<b>Examineur</b>	<b>M<sup>r</sup>. BELKHOUCHE Nasr-Eddine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A.B de Tlemcen</b>
<b>Examineur</b>	<b>M<sup>r</sup>. ABDERRAHIM Omar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A.B de Tlemcen</b>
<b>Rapporteuse</b>	<b>M<sup>me</sup>. REKKAB AMARA-Afaf</b>	<b>MAB</b>	<b>Univ. A.B de Tlemcen</b>

**Année universitaire : 2015/2016**

# *Dédicace*

## ***Je dédie ce modeste travail***

*À mes très chers parents pour leurs encouragements, tendresse, amour et soutien durant mes études; vous trouverez ici le fruit de vos sacrifices.*

*À ma chère sœur : Sara qui était toujours à côté de moi.*

*À mon beau-frère : Yesser qui est la joie de la maison.*

*À toute ma famille BENAZZOUZE et SIDI YAKOUB.*

*À tous mes amis (es) de ces cinq belles années d'études.*

## **REMERCIEMENTS**

*Avant tout, je remercie « ALLAH », le tout-puissant qui m'a donné le courage, la volanter et la patience pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur « **Didi Mohamed Amine** », Directeur du laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification à l'Université ABOU BEKR BELKAID de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à :*

*- **Mr. ABDERRAHIM Omar**, Professeur à l'Université ABOU BEKR BELKAID de Tlemcen,*

*- **Mr. BELKHOUCHE Nasr-Eddine**, Professeur à l'Université ABOU BEKR BELKAID de Tlemcen,*

*Pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger et pour avoir honoré de leur présence le jury de ce mémoire.*

*Un grand merci à mon encadreur « **M<sup>me</sup> REKKAB-AMARA Afaf** » Maître de Conférence à l'université de Tlemcen, département de chimie. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour sa disponibilité, son encadrement précieux et son soutien quotidien qui ont permis de mener à bien ce travail.*

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

*Merci du fond du cœur à **mes parents, mon frère et ma sœur** et toute **ma famille** qui m'ont toujours soutenu dans ce que j'entreprenais et sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui ainsi que tous **mes amis (es)** qui m'ont permis de garder tout le recul nécessaire sur ces travaux. Merci tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail.*

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

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

## ABRÉVIATIONS

[B] <sub>L</sub>	La concentration de soluté B dans la phase liquide
[B] <sub>s</sub>	La concentration de soluté B dans la phase solide
SAA	Spectromètre d'absorption atomique
IR	Infrarouge
[Cr <sup>3+</sup> ]	Concentration de chrome (III) dans la phase aqueuse (mg/L)
[Fe <sup>3+</sup> ]	Concentration de fer (III) dans la phase aqueuse (mg/L)
A	Absorbance
tpm	Tour par minute
g	Gramme
mL	Millilitre
min	Minute
ppm	Partie par million (mg/L)
T	Température (K ou °C)
t	Le temps (min)
q <sub>e</sub>	La quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q <sub>m</sub>	La quantité maximum de substance adsorbée (mg/g)
q <sub>t</sub>	La quantité de substance adsorbée a l'instant t (mg/g)
R(%)	Le rendement
F	Le nombre unidimensionnel
K	Constante de vitesse
D <sub>r</sub>	Coefficient de diffusion dans la résine
r <sub>0</sub>	Le rayon moyen des billes de la résine
C <sub>0</sub>	La concentration initiale de métal dans la phase aqueuse
C <sub>e</sub>	La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre
C <sub>t</sub>	La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'instant t
V	Le volume de la phase aqueuse
m	La masse de la résine utilisée
R	La constante des gaz parfaits
K <sub>L</sub>	La constante d'équilibre de Langmuir
K <sub>F</sub>	La constante de Freundlich
n	Constante de l'intensité de sorption (Freundlich)
K <sub>D</sub>	Le coefficient de distribution (coefficient de partage) entre la phase aqueuse et la phase solide
[M] <sub>resine</sub>	Concentration du métal dans la résine
[M] <sub>aq</sub>	Concentration du métal dans la phase aqueuse
ΔH	Variation d'enthalpie
ΔS	Variation d'entropie
ΔG	Variation de la fonction de Gibbs
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation
T	Température en kelvin

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Partie Théorique</b>	
<b>I. 1. Technique de séparation.....</b>	<b>2</b>
I. 1. 1. Introduction.....	2
I. 1. 2. Procède de séparation.....	2
I. 1. 3. Les différentes techniques de séparation.....	2
<b>I. 2. Technique d'extraction.....</b>	<b>3</b>
I. 2. 1. Introduction.....	3
I. 2. 2. Les différentes techniques d'extraction.....	3
I. 2. 2. 1. Extraction par solvant.....	3
I. 2. 2. 2. Extraction liquide-liquide.....	3
I. 2. 2. 3. Extraction par un solide.....	4
I. 2. 2. 4. Extraction solide-liquide.....	4
I. 2. 2. 5. Extraction liquide-solide.....	5
I. 2. 2. 5. 1. Introduction.....	5
I. 2. 2. 5. 2. Principe.....	5
I. 2. 2. 5. 3. Caractérisation du système d'extraction.....	5
I. 2. 2. 5. 4. Choix de la phase solide.....	6
I. 2. 2. 5. 5. Mécanisme d'extraction.....	6
A) Séparation par adsorption.....	6
B) Séparation par Complexation.....	7
C) Séparation par échange d'ions.....	7
D) Séparation par partage.....	7
E) Séparation par chélation.....	8
I. 2. 2. 5. 6. Les différentes étapes d'extraction liquide-solide.....	8
I. 2. 2. 5. 7. Facteurs influençant sur l'extraction liquide-solide.....	8
I. 2. 2. 5. 8. Les applications d'une extraction.....	8
<b>I. 3. Généralité sur les métaux lourds.....</b>	<b>9</b>
I. 3. 1. Introduction.....	9
I. 3. 2. Définition.....	9
I. 3. 3. Caractéristiques des métaux.....	10

I. 3. 3. 1. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds.....	10
I. 3. 3. 2. Importances physiologiques des métaux.....	10
I. 3. 3. 3. Toxicité des métaux lourds.....	10
<b>I. 4. Fer</b> .....	11
I. 4. 1. Introduction.....	11
I. 4. 2. Propriété physico-chimique de fer.....	11
I. 4. 3. Effet sur la santé.....	11
I. 4. 4. Application industriel.....	12
<b>I. 5. Chrome</b> .....	12
I. 5. 1. Introduction.....	12
I. 5. 2. Historique.....	12
I. 5. 3. Propriété physico-chimique de chrome.....	13
I. 5. 3. 1. Propriété physique.....	13
I. 5. 3. 2. Propriété chimique.....	13
A) Chrome trivalent Cr (III).....	13
B) Chrome hexavalent Cr (VI).....	14
I. 5. 4. Toxicité du chrome.....	14
I. 5. 5. Applications industrielles.....	14
<b>I. 6. Aspect théorique sur la résine Chelex 100</b> .....	15
I. 6. 1. Introduction.....	15
I. 6. 2. Définition.....	15
I. 6. 3. Propriété générale de la résine.....	15
I. 6. 4. Chelex 100.....	16
I. 6. 4. 1. Propriété de la résine Chelex 100.....	16
I. 6. 4. 2. Différentes formes de la résine Chelex 100.....	17

## **Chapitre II. Partie Expérimentale**

<b>II. 1. Introduction</b> .....	18
<b>II. 2. Réactifs et appareillages utilisés</b> .....	18
II. 2. 1. Réactifs utilisés.....	18
II. 2. 2. Appareils et instruments utilisés.....	19
II. 2. 3. Méthode d'analyse et caractérisation.....	19
II. 2. 3. 1. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	19
II. 2. 3. 1. 1. Principe.....	20

<b>II. 3. Préparation des solutions</b> .....	21
II. 3. 1. Préparation d'une solution de chrome (III) à 500 ppm.....	21
II. 3. 2. Préparation d'une solution de fer (III) à 500 ppm.....	21
<b>II. 4. Procède d'extraction</b> .....	21
II. 4. 1. Dosage de la solution aqueuse de chrome et de fer.....	21
<b>II. 5. Extraction de chrome et de fer</b> .....	22
II. 5. 1. Détermination du temps d'équilibre.....	22
II. 5. 2. Effet de la vitesse d'agitation.....	22
II. 5. 3. Effet du pH.....	22
II. 5. 4. Effet de la concentration.....	22
II. 5. 5. Effet de l'ajout de sels.....	23
II. 5. 5. 1. Effet de la nature de sels ajouté .....	23
II. 5. 5. 2. Effet de la concentration de NaCl .....	23
II. 5. 6. Effet de la température.....	23
<b>II. 6. L'éluion</b> .....	23

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

<b>III. 1. La courbe d'étalonnage</b> .....	24
III. 1. 1. Le chrome.....	24
III. 1. 2. Le fer.....	25
<b>III. 2. Etude de extraction de mélange chrome (III) et fer (III)</b> .....	26
III. 2. 1. Etude de la cinétique .....	26
III. 2. 1. 1. Introduction.....	26
III. 2. 1. 2. Détermination du temps d'équilibre.....	26
III. 2. 1. 3. Effet de temps d'agitation sur la capacité de sorption (q).....	28
III. 2. 1. 4. Application de modèle cinétique.....	29
III. 2. 1. 4. 1. Modèle du pseudo premier ordre.....	29
III. 2. 1. 4. 2. Modèle du pseudo second ordre.....	31
III. 2. 1. 4. 3. Application de modèle diffusionnelle .....	33
● 1 <sup>er</sup> situation.....	34
● 2 <sup>eme</sup> situation .....	35
● 3 <sup>eme</sup> situation .....	36
III. 2. 2. Etude paramétrique.....	37
III.2. 2. 1. Effet de la vitesse d'agitation.....	37

III.2. 2. 2. Effet de pH.....	38
III. 2. 2. 3. Effet de la concentration initiale de mélange chrome (III) et fer (III).....	41
III. 2. 2. 3. 1. Isotherme d'adsorption.....	43
A) Isotherme de Langmuir.....	43
B) Isotherme de Freundlich.....	45
III. 2. 2. 4. Effet de la température.....	47
III. 2. 2. 5. Effet de l'ajout des différents sels.....	51
III. 2. 2. 5. 1. Effet de la nature de sel ajouté.....	51
III. 2. 2. 5. 2. Effet de la concentration de NaCl .....	53
III. 2. 3. Etude de l'élution.....	54
III. 2. 4. Spectre IR (Infrarouge) de la résine Chelex 100 avant et après l'extraction des ions Cr (III) et Fe (III).....	56
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>58</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>60</b>
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS.....</b>	<b>62</b>



INTRODUCTION  
INTRODUCTION

GENERALE  
GENERALE

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

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc... produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques [1].

Les métaux lourds sont omniprésents dans la nature et dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit alors que les métaux lourds sont présents en traces. Ainsi, la plupart des scientifiques appellent les métaux lourds : éléments en traces métalliques (ETM) [2].

Suivant la nature du métal, de la spéciation, de la dose et de la durée de l'exposition, les métaux peuvent avoir des effets toxiques. Pour un certain nombre de métaux lourds, il est possible de donner une valeur seuil fiable, sous laquelle aucun effet négatif n'est à prévoir.

Les conséquences de la pollution sur l'environnement peuvent être très lourdes et se traduisent par l'effet de serre, les pluies acides, la dégradation de couche d'ozone, ainsi sur la végétation entraînant des actions agressives pouvant entraîner des maladies, voire la mort des végétaux. Le plus grave réside dans l'impact sur la santé humaine, entraînant des maladies respiratoires chroniques [3].

Dans ces dernières années les chercheurs se sont intéressés à l'extraction liquide-solide que l'extraction liquide-liquide à cause de sa simplicité.

### *Ce travail s'articule autour de trois parties:*

- ✓ Une partie bibliographique dans laquelle sont introduites toutes les notions et définitions nécessaires pour la compréhension de ce que nous allons faire.
- ✓ Une partie expérimentale décrivant l'ensemble des expériences effectuées pour la mise en œuvre de ce travail.
- ✓ Une partie résultats et discussion dont laquelle sont traités les résultats obtenus et les interprétations.
- ✓ En fin en terminent ce travail par une conclusion générale.



Chapitre I  
Chapitre I  
Partie Théorique  
Partie Théorique

**I. 1. Technique de séparation****I. 1. 1. Introduction**

Les différents procédés de séparation et leurs applications sont largement répandus en industrie, en chimie, en biochimie et dans les domaines de l'environnement.

Un procédé de séparation est équivalent à un processus de transfert de masse. La classification des procédés de séparation peut être basée sur la nature du moyen de la séparation, physique ou chimique. Le choix de la technique de la séparation dépend du pour et du contre de chacune. Les techniques physiques de séparations sont favorisées en raison de leurs faibles coûts. Les systèmes qui ne peuvent pas être séparés par des moyens purement physiques (par exemple le pétrole brut), la séparation chimique est nécessaire. Les mélanges, en général, sont des combinaisons de n'importe quels deux états ou plus: solide-solide, solide-liquide, solide-gaz, liquide-liquide, liquide-gaz, gaz-gaz, mélange de solide-liquide-gaz, etc.

Selon la nature des mélanges, divers processus peuvent être utilisés pour séparer les constituants. Dans certains cas deux ou plus de ces processus sont nécessaires pour obtenir la séparation désirée [5].

**I. 1. 2. Procède de séparation**

Avec le développement de la chimie dans tous les domaines (métallurgie, agroalimentaire, colorant,.....etc.) et la diversification de polluants en quantité et qualité, le développement de nouvelles méthodes plus sélectives et plus efficaces est devenu donc nécessaire. Plusieurs procédés se sont développés. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite : Adsorption, centrifugation, chromatographie, cristallisation, décantation, coagulation-floculation, distillation, séchage, électrophorèse, évaporation, lixiviation, extraction: (extraction liquide-liquide, extraction solide-liquide, extraction liquide-solide), congélation partielle, filtration (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse, dialyse), précipitation, recristallisation, tamisage, sublimation ...etc [5].

**I. 1. 3. Les différentes techniques de séparation**

Il existe plusieurs méthodes d'extraction dont certaines ont été développées par les artisans parfumeurs bien avant l'essor de la chimie moderne telle que: L'hydrodistillation, l'enflourage, macération, l'infusion, la décoction, l'extraction par solvant, ... et cet d'autres techniques plus récentes telles que: séparation par flottation, séparation par neutralisation,

séparation par électrolyse, séparation par précipitation, séparation par filtration, séparation par complexation, séparation par membrane, séparation par adsorption, séparation par chromatographie, séparation par échange ionique, séparation par résine échangeuse d'ions, séparation par partage, séparation par cristallisation, extraction par un solide et **extraction liquide-solide**,... etc [5].

## I. 2. Technique d'extraction

### I. 2. 1. Introduction

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

### I. 2. 2. Les différentes techniques d'extraction

Il existe différentes techniques de séparation, le choix de ce dernier dépend de la nature des mélanges, parmi les techniques les plus utilisées :

#### I. 2. 2. 1. Extraction par solvant

L'extraction par solvant consiste à dissoudre le composé recherché dans un solvant non miscible avec l'eau et à séparer la phase organique contenant le composé à extraire de la phase aqueuse.

#### I. 2. 2. 2. Extraction liquide-liquide

C'est une technique qui permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse vers une phase organique. La phase organique est constituée par un agent complexant ou une molécule extractante spécifique dissoute dans un diluant [5].

Soit «A» une substance soluble à la fois dans l'eau et un autre solvant, à l'équilibre hétérogène de partage de A entre les phases liquides.



Selon les propriétés chimiques de l'extractant, son mode d'action et la nature des interactions entre le soluté et l'extractant, on distingue quatre types de phénomènes lors d'une extraction [6]:

Extraction par solvataion	—————→	extractant neutre.
Extraction par échange de cations	—————→	extractant acide.
Extraction par échange d'anions	—————→	extractant basique.
Extraction par chélation	—————→	agent chélatant.

### I. 2. 2. 3. Extraction par un solide

Cette technique permet d'extraire une substance dissoute dans un solvant (phase mobile) à l'aide d'un solide appelé phase stationnaire. L'extraction s'effectue par sorption (adsorption et/ou absorption) suivi par une désorption par élution par exemple.

### I. 2. 2. 4. Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est une opération de séparation généralement réalisée dans des cuves mécaniquement agitées au sein des quelles le solide dispersé est mis en suspension dans le liquide [7].

Le liquide d'extraction, appelé solvant, dissout un (ou plusieurs) composant cristallisé ou liquide, dénommé soluté, pour donner une solution ou extrait (solvant + soluté) et laisse un solide épuisé, appelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas de soluté.

On peut donc considérer que l'opération a pour but d'enlever par dissolution un corps utile d'un solide sans valeur ou d'éliminer un produit indésirable, soluble, qui souille un solide intéressant.

L'extraction solide-liquide est réalisée, en principe, par contact intime de solide avec le solvant puis une séparation mécanique de la solution. Toutefois une certaine quantité de solution est retenue à la surface du solide, ce qui oblige parfois à procéder à un lavage par élution ou à l'opération nommée désolvantisation qui consiste à chasser, par évaporation, le solvant imbibé dans le résidu (séchage) [3].

La totalité de l'opération se déroule en trois étapes théoriques :

- Le passage du soluté dans le solvant (ou dissolution) ;
- Le lavage du solide par du solvant frais ou pauvre en soluté ;
- La séparation mécanique du solide.

### I. 2. 2. 5. Extraction liquide-solide

#### I. 2. 2. 5. 1. Introduction

L'extraction liquide-solide est un procédé de transfert de matières d'un ou de plusieurs espèces métalliques d'une phase liquide vers une phase solide.

La technique d'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, les caractéristiques de sélectivité d'extractant imprégné dans une phase organique et la simplicité des équipements et procédés.

L'extraction liquide – solide par rapport à une extraction liquide – liquide, présente les avantages suivants:

- La rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par simple filtration),
- Plus de sélectivité par le large choix des phases solides extractantes (résines fonctionnalisées, .....),
- Plus économique (pas d'utilisation de solvants organiques),
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat [3].

#### I. 2. 2. 5. 2. Principe

Le principe de l'extraction liquide - solide est similaire à celle de l'extraction liquide - liquide, sauf, au lieu de deux phases liquides non miscibles, il y a une phase liquide (dans laquelle se trouve l'échantillon) et l'autre solide (adsorbant et/ou support pour extractant).

Cette technique consiste à mettre un échantillon liquide en contact avec un composé solide par lequel le composé est retenu sélectivement. L'échantillon retenu par le sorbant est ensuite récupéré par un lavage approprié.

#### I. 2. 2. 5. 3. Caractérisation du système d'extraction

On a un soluté B qui se partage entre deux phases à l'équilibre :



$[B]_L$  et  $[B]_s$  représente la concentration de soluté B dans la phase liquide et la phase solide respectivement, la relation de coefficient de partage est représenté comme suit :

$$K_D = \frac{[B]_S}{[B]_L} \quad (I.3)$$

#### I. 2. 2. 5. 4. Choix de la phase solide

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

-  La phase solide doit être insoluble dans l'eau.
-  Possibilité d'être imprégnée ou fonctionnalisée par des extractant organiques,
-  Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
-  Simplicité du procédé de recyclage [8].

#### I. 2. 2. 5. 5. Mécanisme d'extraction

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

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

##### A) Séparation par adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit les propriétés de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matières de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [9].

L'adsorption sur les surfaces est due à des interactions électrostatiques. La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:

- les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leurs structures chimiques et leur aptitude à repasser en solution, donc désorbées [10].

**B) Séparation par Complexation**

Les interactions complexèrent ou métal-ligand sont dû à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques ou covalentes.

**C) Séparation par échange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide.

L'échange ionique a un avantage dans le traitement des effluents du fait de la production d'un minimum de déchets contaminés. Ce pendant, bien qu'il soit intensivement employé dans l'adoucissement de l'eau, l'élimination du nitrate et le traitement des eaux de chaudière, les problèmes dus à la sélectivité d'échange de cation/anion ont limité leur utilisation dans plusieurs autres domaines.

Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre le soluté chargé de la phase aqueuse et la phase solide portant une charge opposée. Deux cas d'échanges peuvent se présenter, cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH, et sont généralement sujettes à des cinétiques relativement longues [11].

**D) Séparation par partage**

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

Les phases greffées peuvent être polaires ou apolaires. Le mécanisme de partage est réversible et le mécanisme principal de rétention des corps organiques est dû aux interactions du type Van Der-Waals [6].

### E) Séparation par chélation

Plusieurs atomes de groupe fonctionnel sont capables de chélates les métaux. Les atomes les plus fréquemment utilisés sont l'azote, l'oxygène et le soufre. La nature du groupe fonctionnel donnera une idée sur la sélectivité du ligand vers les métaux [3].

### I. 2. 2. 5. 6. Les différentes étapes d'extraction liquide-solide

L'opération de l'extraction peut se faire en quatre étapes, chaque étape est caractérisée par la nature et le type de solvant utilisé, qui est de son tour dépendant des caractéristiques du sorbant et du soluté. Les quatre étapes sont les suivantes :

- mouillage et conditionnement du sorbant : cette opération assure le bon contact entre le soluté et le sorbant,
- solubilisation du soluté : cette opération assure une meilleure percolation du soluté à travers l'adsorbant solide,
- rinçage ou lavage du sorbant : cette opération est effectuée avec un solvant approprié, ayant une faible force d'élution, pour éliminer les composants (impuretés) de la matrice qui a été retenu, avec le soluté, par l'adsorbant sans déplacer les solutés,
- élution du soluté : cette opération est réalisée par un éluant (solvant) adéquat, ayant une forte force d'élution, pour récupérer le soluté retenu sur le sorbant [6].

### I. 2. 2. 5. 7. Facteurs influençant sur l'extraction liquide-solide

L'extraction liquide - solide dépend de certains facteurs, qui sont :

- Le choix de la phase solide: on prend en considération le nombre des sites disponibles pour la fixation des solutés,
- La vitesse d'agitation,
- Le temps de contact : c'est le temps nécessaire pour que la phase solide sorbe le maximum de composés d'intérêts présents dans la phase aqueuse [6].

### I. 2. 2. 5. 8. Les applications d'une extraction

La principale application des extractions est dans la purification des échantillons pour l'analyse quantitative où l'analyte doit être exempt de toutes impuretés interférentes dans l'analyse, dans la pré-concentration des analytes dans une matrice, pour qu'ils deviennent détectables ou quantifiables. Des exemples spécifiques incluent la détermination de pesticides

et herbicides dans des sols, détermination des hydrocarbures polycycliques aromatiques dans l'eau potable, polluants gazeux industriels et urbains et les drogues dans les fluides biologiques.

### **I. 3. Généralité sur les métaux lourds**

#### **I. 3. 1. Introduction**

Les métaux lourds constituent un groupe d'éléments très différent. Tous ces éléments peuvent se présenter sous un grand nombre de formes de composés différents. Le comportement et les risques dépendent fortement des conditions de l'environnement. Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels, d'autres connus comme étant toxiques. Un aspect particulier est que tous les métaux lourds sont naturellement présents dans le sol [4].

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. À l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. À concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de cause naturelle et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [13].

Les métaux lourds sont émis lors de la combustion du charbon et du pétrole, Ils sont également issus de l'incinération des ordures ménagères et de certains procédés industriels.

#### **I. 3. 2. Définition**

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

Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [14].

### I. 3. 3. Caractéristiques des métaux

#### I. 3. 3. 1. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables.

#### I. 3. 3. 2. Importances physiologiques des métaux

Certains éléments du tableau périodiques, sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et ce sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et aliments. Leurs absences peuvent entraîner des carences.

Cependant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocive pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc... ne sont pas essentiels pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques.

#### I. 3. 3. 3. Toxicité des métaux lourds

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur toxicité ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), c'est le cas du fer, du cuivre, du zinc, du nickel, du cobalt, du vanadium, du sélénium, du molybdène, du manganèse, du chrome, de l'arsenic et du titane.

D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables comme le mercure, le plomb, le cadmium et l'antimoine. À des concentrations plus élevées que la normale, les métaux lourds peuvent entraîner des nuisances plus ou moins graves pour l'être humain, la faune et la flore [1].

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- leur non-dégradabilité,
- leur toxicité à faible concentration,
- leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques.

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe.

## **I. 4. Fer**

### **I. 4. 1. Introduction**

Le fer est une substance pure puisqu'il n'a qu'une seule sorte de particules. Ce métal, dans le tableau périodique est l'élément qui a comme numéro atomique 26 et a comme symbole, Fe. C'est un métal qui peut avoir plusieurs formes. Il peut être liquide, gazeux ou solide. Avec cet élément on peut faire de l'acier et on peut aussi en retrouver dans notre sang. Il est classé au quatrième rang des éléments dans ce qui concerne l'abondance selon le poids.

### **I. 4. 2. Propriété physico-chimique de fer**

Le fer est blanc argenté avec des reflets gris. Sa masse volumique est de  $7,874 \text{ g/cm}^3$  ce qui est beaucoup plus lourd que l'eau. Comme masse atomique il est de  $55,845 \text{ g/mol}$  son rayon atomique est de  $140 (156) \text{ pm}$ . Cet élément fond environ à une température de  $1540^\circ\text{C}$  et chauffé, il bout à  $2750^\circ\text{C}$ . Ce métal peut être magnétique, appelé ferromagnétique, lorsqu'il est à une température ambiante, mais quand il dépasse les  $790^\circ \text{C}$ , il perd cette propriété. Cela veut dire que les moments magnétiques des atomes s'alignent lors d'une influence d'un champ magnétique et conservent cette fonction après la disparition du champ. Cette substance pure a une dureté comprise entre 4 et 5 ce qui le rend malléable, mou et ductile. Le fer change de forme en fonction de la température. À la température de la pièce, il est un solide cristallin de structure cubique centré et à haute température, il devient cubique à face centrée. C'est-à-dire tout plein de petits cristaux en cube rassemblés ensemble de couleur blanc grisâtre. Quand on rajoute d'autres métaux ou d'autres matières le fer change de propriétés physiques, cela devient un alliage avec le fer.

### **I. 4. 3. Effet sur la santé**

Le fer entre dans la composition de l'hémoglobine, l'agent qui transporte l'oxygène dans le corps humain. Le contact du fer peut provoquer des problèmes oculaires s'il demeure dans les tissus. En outre, l'inhalation excessive de vapeurs d'oxyde de fer est un facteur de risque du cancer du poumon.

#### I. 4. 4. Application industriel

C'est de très loin le métal le plus utilisé : il représente 95 % de la production mondiale de métaux ferreux. Très présent au Brésil et en Australie, il peut être transformé en acier ou même en médicament contre l'anémie.

Le fer a été déterminant dans la révolution industrielle en tant que matériau de base pour la fabrication des machines. Du pin au navire pétrolier, en passant par la voiture ou le bâtiment, le fer a des applications quasi illimitées. Aujourd'hui, les usages les plus courants du fer sont la fabrication de métal, d'instruments, de machines ou encore de véhicules de transport. Le seul problème du fer est qu'il rouille, d'où son utilisation en alliages. Les principaux alliages avec le fer sont :

- la fonte : fer + carbone (à plus de 2,1 % en masse de carbone),
- l'acier : fer + carbone (à moins de 2,1 % en masse de carbone),
- l'acier inoxydable : fer + carbone + chrome et parfois nickel, molybdène et vanadium.

#### I. 5. Chrome

##### I. 5. 1. Introduction

Le chrome est largement employé dans l'industrie de traitement de surface et dans la tannerie. Sous sa forme hexavalente, le chrome est réputé être toxique à cause de sa grande solubilité qui lui confère une mobilité élevée en solution. Par contre, sous la forme trivalente, il est très peu mobile et présente une toxicité relativement faible. Pour cela, la plupart de procédés industriels de traitement d'effluents contenant du chrome (VI) sont basés sur la réduction du chrome (VI) en chrome (III) par précipitation sous forme d'hydroxyde  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

##### I. 5. 2. Historique

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louis vauquelin. Le nom dérive du mot grec chroma qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome très répandu dans la nature, c'est le 21<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre 0,035 %. Ses minéraux les plus importants sont : la chromatite  $\text{CaCrO}_4$ , la chromite  $\text{FeCrO}_4$  et la crocoite  $\text{PbCrO}_4$ .

Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France. En Allemagne, après quelques années, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs mais aussi d'autres qualités telles que : sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaine de

ses formes. Vu son grand nombre de qualité, le chrome est de plus en plus utilisé de par le monde depuis sa découverte. Par conséquent des quantités importantes de déchets chromés sont produites chaque année et rejetées dans l'environnement. En faible quantité, le chrome est indispensable pour la vie humaine, par contre, une exposition répétée et régulière au chrome peut induire une toxicité aiguë grave pour la santé [15].

### I. 5. 3. Propriété physico-chimique de chrome

#### I. 5. 3. 1. Propriété physique :

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement, sa masse atomique est de 51,996 g/mol, de densité 7,14, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe (VI) b), il existe sous plusieurs états d'oxydation ; du Cr (0) de forme métallique jusqu'à Cr (VI) de forme anionique. Il est obtenu à partir du minerai par transformations successives en chromate, bichromate, puis en oxyde, cette dernière étant réduite au moyen de l'aluminium en poudre [15].

#### I. 5. 3. 2. Propriété chimique :

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Dans l'environnement, le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr (III) et le chrome hexavalent Cr (VI), espèce chimique dont la présence est sur tout liée à l'état oxydo-réducteur du milieu naturel [15].

##### A) Chrome trivalent Cr (III)

C'est la forme la plus stable, elle se présente en solution sous formes hydroxydes :  $\text{Cr(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_4^-$ .

Le Cr (III) forme en solution des sels stables avec la majorité des anions, il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électron (O, N, S.....etc.) comme les acides aminés.

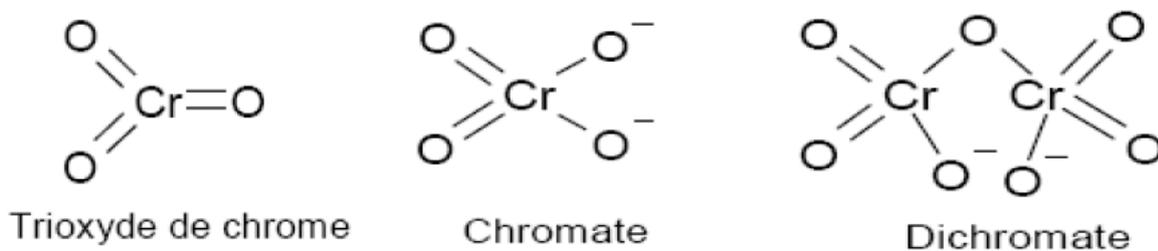
Les complexes de chrome formés ont une tendance d'être absorbés par des matières solides et des composés macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité du Cr (III) dans les eaux.

La présence, la concentration et la forme de Cr (III) dans l'environnement dépendent de divers processus physiques suivants : l'hydrolyse, la complexation, les réactions redox et l'adsorption [15].

### B) Chrome hexavalent Cr (VI)

À la différence du chrome (III), les complexes du chrome sous la forme hexavalente Cr (VI) sont faiblement absorbés sur les surfaces inorganiques et constituent ainsi la forme la plus mobile du chrome.

Dans le milieu naturel, le chrome (VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux. Il se trouve essentiellement sous forme d'oxo-anions comme le montrera figure ci-dessous [15].



**Figure I.1** : Les différentes structures du chrome hexavalent.

#### I. 5. 4. Toxicité du chrome

Le chrome sous la forme trivalente et à l'état de trace est connu comme étant un oligo-élément nécessaire à l'organisme, et intervient dans diverses réactions biochimiques du métabolisme des glucides et des lipides principalement. L'absorption excessive du chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé tout comme des perturbations du métabolisme en l'occurrence le diabète.

Les manifestations toxiques du chrome sont attribuées à la forme hexavalente qui provoque diverses conséquences sur la santé, même à de faibles concentrations. Les principales nuisances provoquées par le chrome hexavalent sont les phénomènes allergiques, les éruptions cutanées, les ulcères d'estomac et les effets cancérigènes [15].

#### I. 5. 5. Applications industrielles

Le chrome trouve plusieurs applications industrielles et joue un rôle important à savoir : 76 % dans le secteur métallurgique ,13% dans l'industrie réfractaire et 11 % dans les activités chimique [15].

## I. 6. Aspect théorique sur la résine Chelex 100

### I. 6. 1. Introduction

L'invention des résines date du milieu XIX<sup>e</sup> siècle après la découverte du procédé d'échange ionique, *THOMPSON* et *WAY* remarquèrent que le sulfate d'ammonium se transforme en sulfate de calcium après percolation à travers un tube rempli de terre. En 1909, *GANS* adoucit l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium. En 1935, *Liebknecht* et *Smit* découvrirent que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations. Par ailleurs, *Adams* et *Holmes* inventèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques. En 1944, *ALELIO* inventa la première résine à base de polystyrène puis suivra l'invention des résines macro-poreuses fortement réticulées, et enfin entre 1970 et 1972 un nouveau type de résines échangeurs d'anions à squelette polyacrylique apparurent sur le marché [8].

### I. 6. 2. Définition

Les résines sont des matériaux organiques et synthétiques, constitués d'un squelette (matrice) et des groupements fonctionnels greffés sur ce squelette, il est utilisé dans la fabrication des matières plastiques, peintures et adhésifs.

Les résines synthétiques sont des édifices macro-moléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses [8].

### I. 6. 3. Propriété générale de la résine

Une résine est définie par les propriétés générales suivantes [8]:

- **Taux de réticulation** : C'est le pourcentage du monomère réticulant dans une résine (divinylbenzène par exemple). L'augmentation du taux de réticulation rend la résine plus dure (moins élastique). La réticulation renforce l'insolubilité de la résine, modifie ses propriétés mécaniques et réduit son gonflement.
- **Granulométrie** : indique la taille (diamètre) moyenne des billes de résines.
- **Sélectivité** : distingue les résines en fonction de leur propension à fixer certains ions.
- **Porosité du squelette** : indique l'existence de canaux et/ou de pores de tailles définies variables suivant leur type. La porosité d'une résine est équivalente au volume d'eau que peut contenir la résine (à l'intérieur du squelette).

- **Stabilité et longévité:** mesure la nature du squelette à rester stable durablement, en gardant sa capacité d'échange initiale en dépit de l'élévation de la température, exposition prolongée à la lumière, contact direct avec des acides et des bases et contre tout facteur extérieur agressif.
- **Capacité d'échange (CE):** c'est la quantité d'ions que peut fixer une masse ou un volume donné de résine. Pour un échangeur d'ions, la capacité d'échange est le nombre de groupements fonctionnels (sites acides ou basiques) fixes contenus par unité de masse ou de volume. Elle est généralement exprimée en équivalents d'ions par kilogramme de résine (échangeur d'ions) sèche.

#### I. 6. 4. Chelex 100

La résine Chelex 100 est un matériau de chélation de Bio-Rad, Elle est classée dans la même catégorie que les résines cationiques faiblement acides mais diffère des résines échangeuses ordinaires car possédant des qualités telles qu'une grande sélectivité pour les métaux et une force de liaison très élevée.

Cette résine est composée de copolymères de divinylbenzène, est constituée de paires d'ions d'imino-di-acétate qui agissent comme des groupes chélatants en attachant les ions métalliques polyvalents. La résine *Chelex 100* opère dans les pH basiques, neutres et faiblement acides. La quantité de résine utilisée dépend de la concentration en cations de la solution [16].

##### I. 6. 4. 1. Propriété de la résine Chelex 100

**Tableau I.1** : Certaines propriétés de la résine

Type	Chelex 100
Forme ionique	Na <sup>+</sup>
Groupe fonctionnelle	Acide Iminodiacétique
matrice	Polystyrène-divinylbenzène
structure	macroporeuse
pH	0-14
Taille des pores	0.3-1.0 mm
capacité	0.4 mmol/ml
apparence	Blanche

## I. 6. 4. 2. Différentes formes de la résine Chelex 100

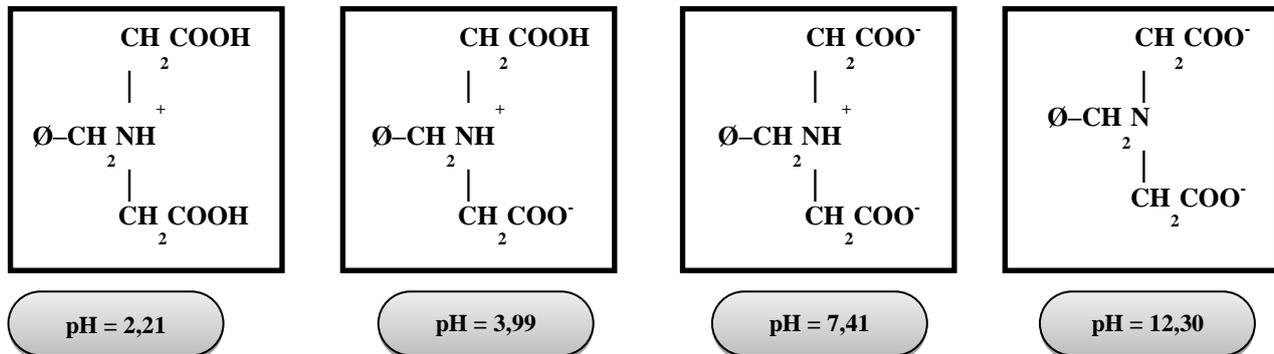


Figure I.2 : Différentes formes de la résine Chelex 100



Chapitre II  
Chapitre II

Partie Expérimentale  
Partie Expérimentale

## II. 1. Introduction

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que des méthodes d'analyses utilisées.

Mon travail porte sur:

- Etude de l'extraction du mélange chrome (III) et fer (III) à partir d'une solution aqueuse par une résine commerciale (Chelex 100).
- Etude de la désorption du mélange chrome (III) et le fer (III) retenus sur la résine commerciale.

La technique d'extraction utilisée est l'extraction Liquide-Solide. Le mélange est analysé par le spectromètre d'absorption atomique (SAA). Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leurs effets sur la capacité de sorption, et qui sont:

- **Procédé d'extraction**

1. préparation des solutions de chrome (III) et de fer (III) à une concentration de 500ppm.
2. le tracé de la courbe d'étalonnage.

- **Optimisation du procédé**

- ✓ Effet du temps d'agitation,
- ✓ Effet de la vitesse d'agitation,
- ✓ Effet du pH initial de la phase aqueuse sur l'extraction du mélange,
- ✓ Effet de la concentration initial du mélange chrome (III) et fer (III),
- ✓ Effet de l'ajout des différents sels (à différentes concentrations) sur l'extraction du mélange,
- ✓ Effet de la température.

- **étude de l'élution** de la résine saturée en métaux par HNO<sub>3</sub> et HCl à différentes concentrations et aussi d'eau distillée.

## II. 2. Réactifs et appareillages utilisés

### II. 2. 1. Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenées à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Les réactifs utilisés

Réactif	Formule	Fournisseur
Chelex100	Na	Sigma-ALDRICH
Chlorure de chrome (III)	CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck
Chlorure de fer (III)	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	RIEDEL-DE HAËN,AG
Acide chlorhydrique	HCl	Stinnes
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma
Chlorure de sodium	NaCl	PANREAC
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	Sigma
Bicarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>	Fluka

### II. 2. 2. Appareils et instruments utilisés

- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type *OHAUS*,
- L'agitation et le chauffage ont été assurés par une plaque agitatrice multiposte (*KikaWerke*),
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée, type *HANNA (HI 2210)*,
- Thermomètre pour la mesure de la température,
- Un spectromètre d'absorption atomique du type « *PerkinElmer (PinAAcle 900H)* », a été utilisé pour le dosage des cations métalliques Cr (III) et Fe (III),
- Une spectroscopie d'infrarouge de type agilent technologies (Cary 630 F T IR),
- Vortex (*IKA-Genius 3*),
- Des micropipettes (20-200µL), et (100-1000µL),
- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer,.....) et de mesure (fiolle jaugée, pipette,...).

### II. 2. 3. Méthode d'Analyse et Caractérisation

#### II. 2. 3. 1. Spectrométrie d'absorption atomique(SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est un outil d'analyse plus utilisé en sciences environnementales. Couplée à un four graphite, la spectrométrie SAA autorise le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats.



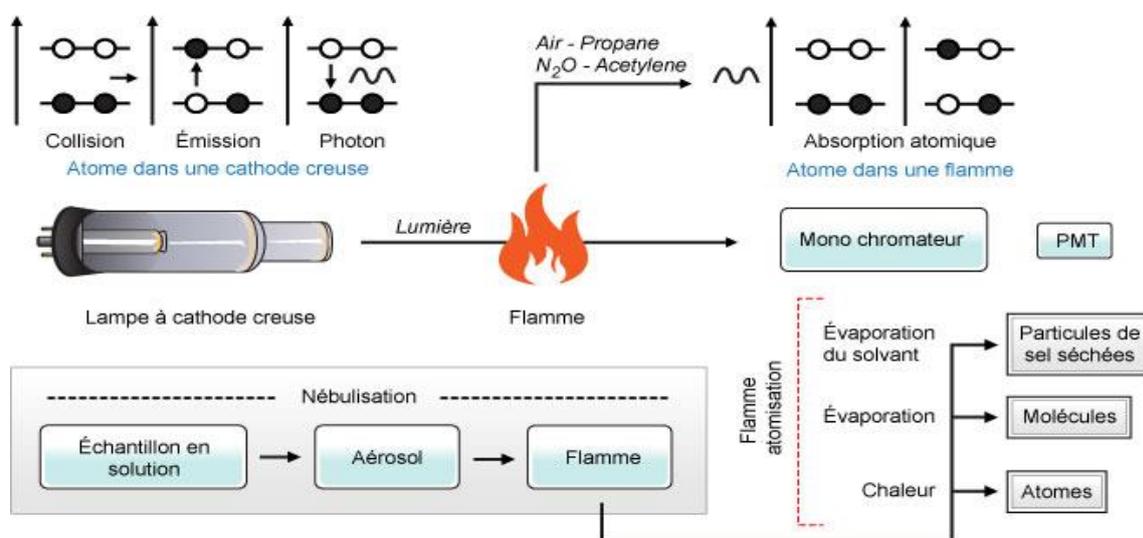
**Figure II.1 :** Spectromètre d'absorption atomique

{ Perkin Elmer (PinAAcle 900 H) }

**II. 2. 3. 1. 1. Principe**

Dans son principe, la spectrométrie SAA consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché.

L'élément à doser, présent en solution sous forme de composés chimiques, est vaporisé dans une flamme. Celle-ci est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air). La figure II.1 présente les différentes étapes d'analyse avec le SAA.



**Figure II. 2 :** Les différentes étapes d'analyse avec la spectrométrie d'absorption atomique

### II. 3. Préparation des solutions

#### II. 3. 1. Préparation d'une solution de chrome (III) à 500 ppm

Dans une fiole jaugée de 50 mL ; 0,128 g de chlorure de chrome hexa-hydraté ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M = 266,45 \text{ g/mol}$ ) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complété jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

#### II. 3. 2. Préparation d'une solution de fer (III) à 500 ppm

Dans une fiole jaugée de 50 mL ; 0,120 g de chlorure de fer hexa-hydraté ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M = 270,30 \text{ g/mol}$ ) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complété jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

### II. 4. Procède d'extraction

L'extraction liquide-solide de mélange est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution contenant l'élément à extraire (10 mL) est mis en contact avec une quantité de 0,2 g de Chelex 100; pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de la vitesse d'agitation etc... Une fois l'équilibre atteint, les deux phases, solide et liquide, sont séparés. Le filtrat est analysé par spectrométrie d'absorption atomique.

#### II. 4. 1. Dosage de la solution aqueuse de chrome et de fer

Le dosage de chrome et de fer, avant et après extraction, est effectué par spectrométrie d'absorption atomique à une longueur d'onde et de 428,97 nm pour le chrome a un intervalle de concentration (0,38 – 20 ppm), pour le fer, la longueur d'onde est 346,59 nm dans un intervalle de concentration (10 – 500 ppm),

*Remarque* : pour le chrome on a fait la dilution de cinquante fois.

## II. 5. Extractions de chrome et de fer

### II. 5. 1. Détermination du temps d'équilibre

La détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre le maximum d'extraction est déterminé par une étude cinétique. Pour cela, on prend des erlenmeyers dans lesquels on introduit une quantité de résine commerciale (0,2 g) et on ajoute 10 mL de mélange (Cr (III) + Fe(III)), et on applique une agitation de 600 tpm à l'aide d'un agitateur magnétique multipostes pendant une durée allant de 2 à 45 minutes pour chaque mélange. Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par un spectromètre d'absorption atomique.

### II. 5. 2. Effet de la vitesse d'agitation

Pour l'étude de ce paramètre, On met en contact une quantité de résine (0,2 g) et 10 mL de mélange de concentration 500 ppm et sous les mêmes conditions opératoires mais on varie la vitesse d'agitation. Après la séparation des deux phases, une analyse de la phase aqueuse est effectuée avec le spectromètre d'absorption atomique.

### II. 5. 3. Effet du pH

Dans des tubes à essai, 10 mL de mélange de concentration 500 ppm sont introduites et ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH), (cet ajout permet d'avoir un mélange à des pH différents). (0,2 g) de la résine Chelex 100 sont introduits dans des erlenmeyers et y ajouter 10 mL de mélange ( $\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ ). Les deux phases sont mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 45 min. Après, les deux phases sont séparées, puis on analyse avec le SAA.

### II. 5. 4. Effet de la concentration

Diverses concentrations de chrome (III) et fer (III) ont été préparées dans des fioles de 10 mL et mélangées, 10 mL du mélange est mis en contact avec 0,2 g de la résine ; mises sous une agitation de 600 tpm pendant 45 min. Les deux phases sont séparées et des prélèvements ont été faits pour l'analyse avec SAA.

### II. 5. 5. Effet de l'ajout de sels

#### II. 5. 5. 1. Effet de la nature de sel ajouté

L'effet de la nature de sels sur le rendement d'extraction du mélange Cr (III)- Fe (III) a été étudié utilisant NaCl, KNO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub> à une concentration de 0,1 M. La solution aqueuse après extraction a été analysée par le SAA.

#### II. 5. 5. 2. Effet de la concentration de NaCl

Dans un erlenmeyer, on met 0,2 g de la résine, 10 mL de mélange et différentes concentrations de NaCl sont mises sous une agitation de 600 tpm pendant 45 min. La phase aqueuse est analysée par le SAA.

### II. 5. 6. Effet de la température

Dans des erlenmeyers, on introduit les mêmes quantités de résine (0,2 g) et 10 mL du mélange (Cr<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) de concentration 500 ppm sous une agitation de 600 tpm pendant 45 min sous différentes températures (22, 31, 36, 41, 46,51 et 55°C). Pour cela on utilise une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées et la solution aqueuse est analysée par le SAA.

## II. 6. L'élution

Dans des erlenmeyers, on introduit une quantité (0,2 g) de résine (séché) riche en chrome (III) et de fer (III) et on ajoute 10 mL des différents éluants :

- ❖ HCl (0,5M ; 1M ; 2M),
- ❖ HNO<sub>3</sub>(0,5M ; 1M ; 2M),
- ❖ L'eau distillée.

Le mélange est agité pendant 1 heure, le filtrat est analysé le SAA.



Chapitre III  
Chapitre III

Résultats et Discussion  
Résultats et Discussion

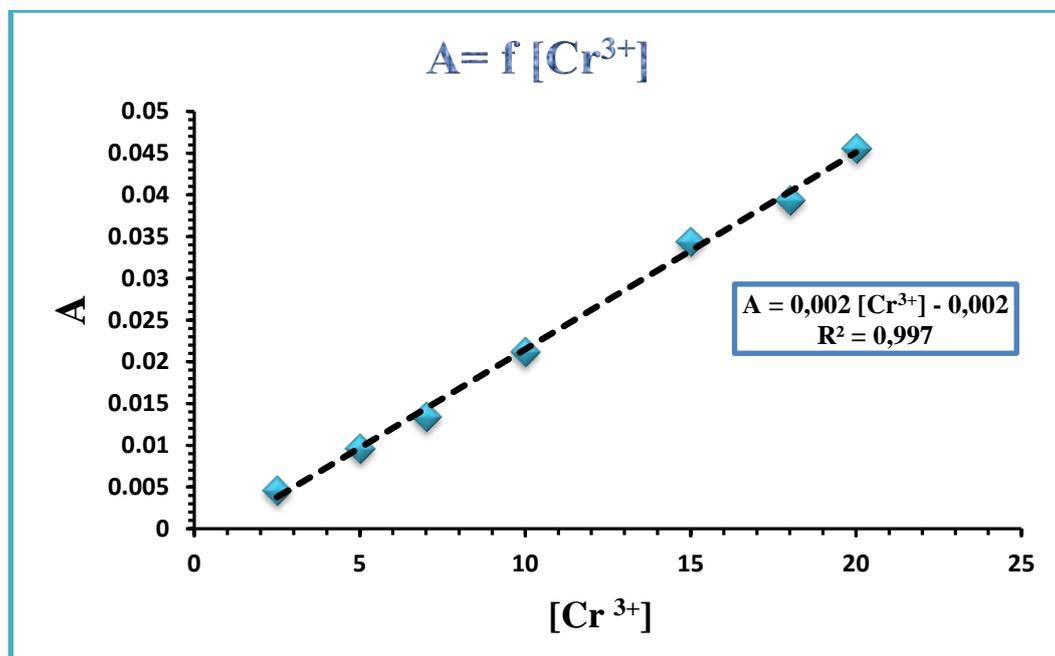
Notre travail porte sur l'extraction de mélange Cr (III) et Fe (III) à partir des solutions aqueuses  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la concentration de la solution à traiter est égale à 500 ppm. L'extraction est réalisée par la mise en contact de 0,2 g de résine (Chelex 100) et de 10 mL de mélange. Un spectromètre d'absorption atomique a été retenu pour le dosage du Cr (III) et du Fe (III).

### III. 1. La courbe d'étalonnage

La spectrométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.

#### III. 1. 1. Le chrome

Une solution de 20 ppm a été préparée à partir du sel  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par une simple dilution, l'analyse est faite avec le SAA à une longueur d'onde de 428,97 nm (0,38 - 20 ppm).



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

Dans cet intervalle de concentration, la courbe qui lie l'absorbance à la concentration est une droite [17].

L'équation de la courbe est:

$$A (\%) = 0,002 [Cr^{3+}] - 0,002 \quad (III.1)$$

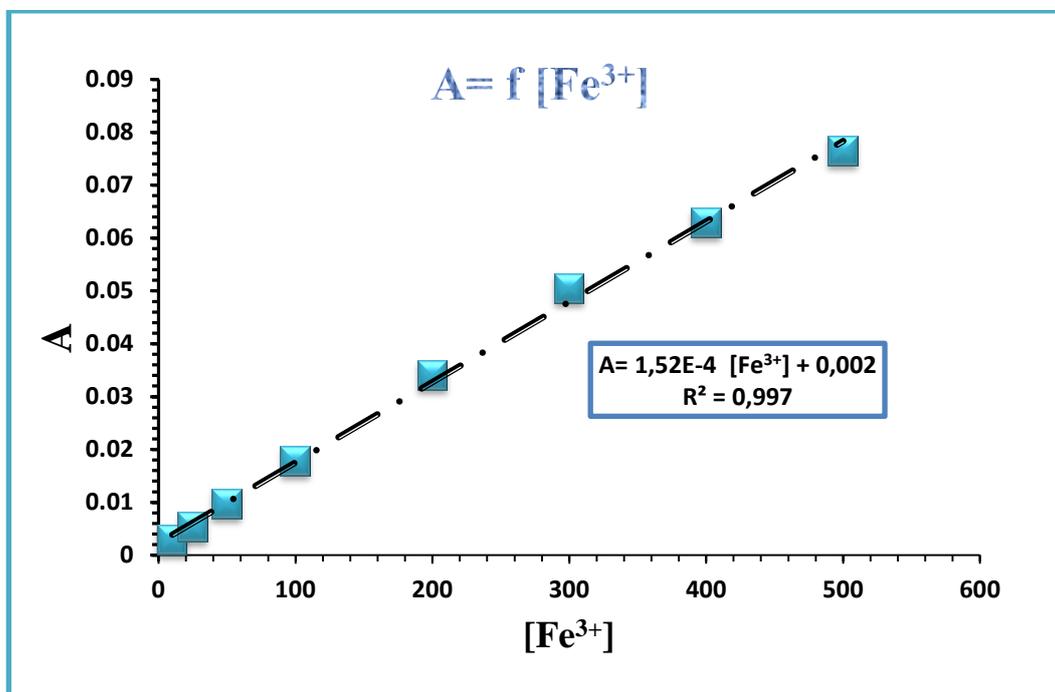
Avec un coefficient de corrélation égale à **0,997**.

D'où on peut tirer l'expression qui donne l'absorbance de Cr (III) pour des concentrations situées dans l'intervalle [0,38 - 20] ppm en utilisant l'équation suivante:

$$[Cr^{3+}] = \frac{A(\%) + 0,002}{0,002} \quad (III.2)$$

### III. 1. 2. Le Fer

Une solution de 500 ppm a été préparée à partir du sel  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par une simple dilution, l'analyse est faite avec le SAA à une longueur d'onde de 346,59 nm (10 - 500 ppm).



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

Dans cet intervalle de concentration, la courbe qui lie l'absorbance à la concentration est une droite.

L'équation de la courbe est:

$$A (\%) = 1,520E-4 [Fe^{3+}] + 0,002 \quad (III.3)$$

Avec un coefficient de corrélation égale à **0,997**.

D'où on peut tirer l'expression qui donne, directement, l'absorbance de Fe (III) pour des concentrations situées dans l'intervalle [10 - 500] ppm en utilisant l'équation suivante :

$$[Fe^{3+}] = \frac{A(\%) - 0,002}{1,520E-4} \quad (III.4)$$

## III. 2. Etude d'extraction du mélange chrome (III) et fer (III)

### III. 2. 1. Etude de la cinétique

#### III. 2. 1. 1. Introduction

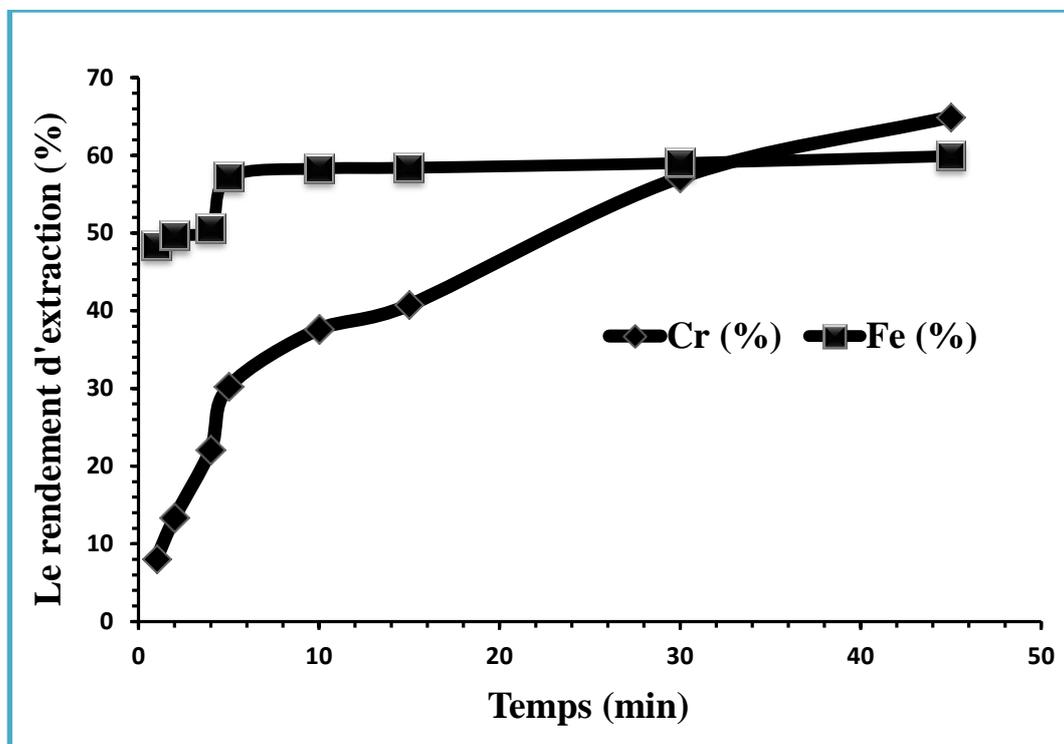
L'extraction du mélange {Cr (III) +Fe (III)}, à partir d'une solution de chlorure de chrome (III) hexa-hydraté et chlorure de fer (III) hexa-hydraté est réalisée sous une agitation de 600 tpm, 0,2 g de la résine (Chelex 100) sont mélangées à 10 mL de mélange, à une concentration déterminée dans des erlenmeyers. La cinétique est un préalable à toute étude d'extraction car elle permet de déterminer le temps minimum qui peut être un temps d'équilibre ou un temps avant relargage au cours de l'extraction.

#### III. 2. 1. 2. Détermination du temps d'équilibre

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction [3]. C'est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Cr (III) et de Fe (III) entre la phase aqueuse et la résine (phase solide).

Plusieurs mélanges sont soumis à une agitation de 600 tpm pendant des temps allant de 2 jusqu'à 45 minutes et pour une concentration de 500 ppm de solution de chrome (III) et de fer (III). Après la séparation des deux phases, la quantité de Cr (III) et Fe (III) restante en phase aqueuse est déterminée par le SAA.

Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est tracée (**Figure III.3**). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.



**Figure III.3** : Evolution du rendement d'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la Chelex 100 en fonction du temps

$V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$  ; vitesse d'agitation = 600 tpm ;

$\text{pH}_i = 2,67$ ;  $T = T_{\text{ambiante}}$

Les résultats montrent que les rendements maximaux d'extractions (**64,94%**) et (**59,9%**) sont obtenus après 45 et 5 minutes d'agitation pour le chrome (III) et le fer (III) respectivement. Ce résultat est inférieur à celui obtenu par **F. GODE** et **E.PEHLIVAN** [18] qui était de 150 min pour l'extraction du chrome (III) seul.

■ La courbe de la cinétique d'extraction de chrome (III) peut être divisée en seulement deux paliers. La vitesse de sorption est relativement rapide durant le premier (entre  $t = 0$  et 5 min). Cette rapidité par rapport au deuxième palier est expliquée par la disponibilité d' :

- Un grand nombre de sites actifs pour la rétention de  $\text{Cr}^{3+}$  libre dans la solution,
- La présence d'une phase aqueuse plus riche en chrome (III).

Le deuxième palier de  $t \geq 5$  min, la vitesse d'extraction diminue légèrement, ce comportement peut être expliqué par:

- Avec l'avancement de l'extraction (augmentation du temps), les sites actifs de la résine deviennent de plus en plus indisponibles (saturation),

- La phase aqueuse est de plus en plus appauvrie en chrome (III).

■ L'augmentation du rendement d'extraction de fer est due à la fixation maximale des ions Fe (III) dans les sites actifs de la résine (entre 0 et 5 min). Par la suite, pour un temps d'agitation supérieur à 5 minutes, une faible augmentation du rendement d'extraction est observée.

Un temps d'agitation de 45 minutes est appliqué à tous les essais d'extraction du mélange suivants.

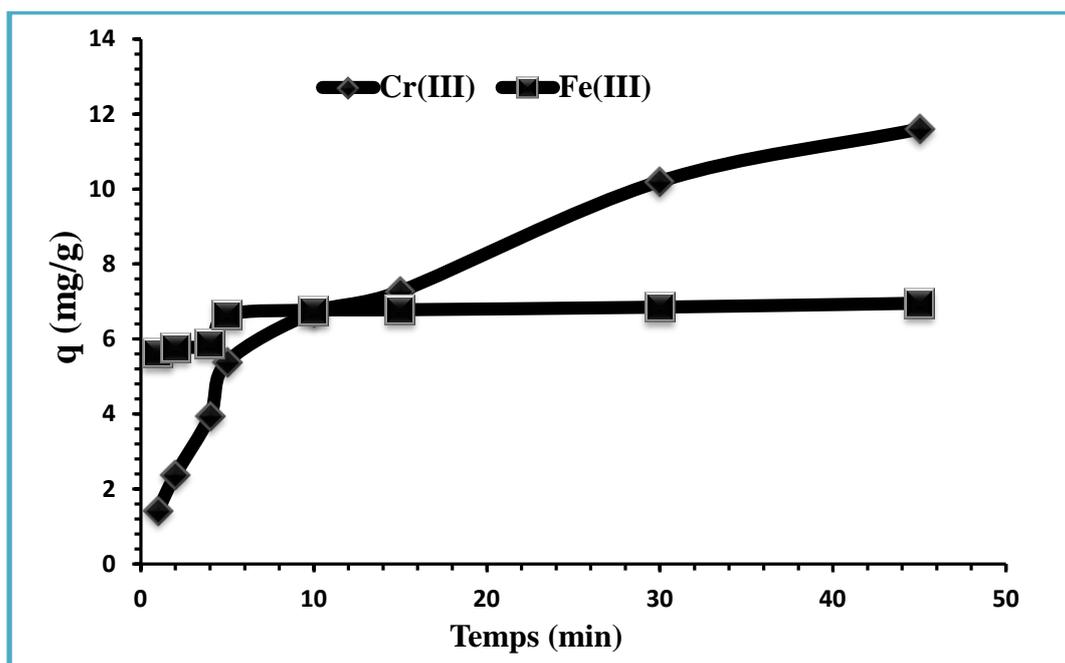
### III. 2. 1. 3. Effet de temps d'agitation sur la capacité de sorption (q)

À partir des résultats qu'on a trouvés précédemment, on a tracé la courbe qui donne l'évolution des deux métaux en fonction du temps.

$$\text{Avec} \quad q = \frac{c_0 - c_e}{m} * V \quad (\text{III.5})$$

**Tableau III.1** : Résultats d'effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de Cr (III) et Fe (III)

Le temps	La capacité de sorption {q (mg/g)}	
	<i>Le chrome</i>	<i>Le fer</i>
1	1,437	5,626
2	2,387	5,764
4	3,953	5,867
5	5,394	6,644
10	6,719	6,768
15	7,273	6,780
30	10,205	6,850
45	11,600	6,954



**Figure III.4** : L'effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de Cr (III) et Fe (III)

$V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$  ; vitesse d'agitation = 600 tpm ;

$\text{pH}_i = 2,67$ ;  $T = T_{\text{ambiant}}$

De la **Figure III.4** on remarque que :

La capacité de sorption du chrome est plus grande que la quantité de fer retenu par la résine (Chelex100). Les deux métaux atteignent le maximum d'extraction à 45 min.

Les capacités de sorption à l'équilibre en ions Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100 sont respectivement **11,600 mg/g** et **6,954 mg/g**. La rétention des ions Cr (III) est plus importante que celle du Fe (III) par la Chelex 100.

#### III. 2. 1. 4. Application de modèles cinétiques

Afin de voir quel est le modèle cinétique le plus adéquat pour d'écrire nos résultats expérimentaux, nous avons testé les deux modèles suivants :

##### III. 2. 1. 4. 1. Modèle du pseudo premier ordre

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité ( $q_t$ ) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [8]. La loi de vitesse s'écrit :

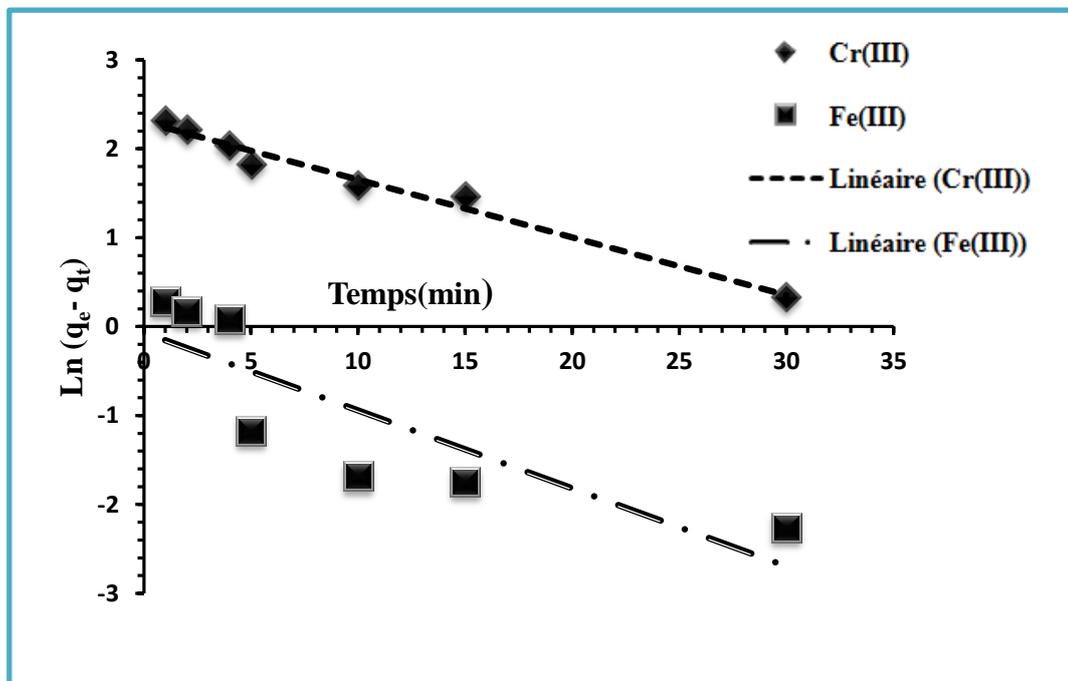
$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot q_e - q_t \quad (\text{III.6})$$

Où  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (III.6) donne :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - K_1 t \quad (\text{III.7})$$

L'application de ce modèle sur nos résultats expérimentaux (Tableau III.1) de l'étude cinétique a donné la Figure III.5 suivante:



**Figure III.5 :** La courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100

$V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$ ; vitesse d'agitation = 600 tpm ;

$\text{pH}_i = 2,67$  ;  $T = T_{\text{ambient}}$

Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) de la droite obtenue,  $q_e$  (capacité de sorption à l'équilibre) et la constante  $K_1$  calculées sont représentées dans le **Tableau III.2**.

**Tableau III.2** : Résultats de l'équation du pseudo premier ordre du mélange  
Cr (III) et Fe (III)

	Le chrome	Le fer
La concentration (ppm)	500	500
$K_1$ (min)	0,065	0,087
Le coefficient de corrélation	0,979	0,714
$q_e$	10,024	0,938
$q_e$ (expérimentale)	11,600	6,954

La valeur théorique (calculée) de la capacité de rétention à l'équilibre ( $q_e$ ) du chrome (III) est égale à  $q_{e,calc} = 10,024 \text{ mg/g}$ , cette valeur est très proche de celle trouvée expérimentalement (**11,600 mg/g**). Contrairement à la valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre ( $q_e$ ) du fer (III) (**0,938 mg/g**) qui est très loin de la capacité de rétention déterminée expérimentalement (**6,954 mg/g**).

#### III. 2. 1. 4. 2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre est régi par la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, qui est inférieure au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et l'analyte suivant la formule (III.8):

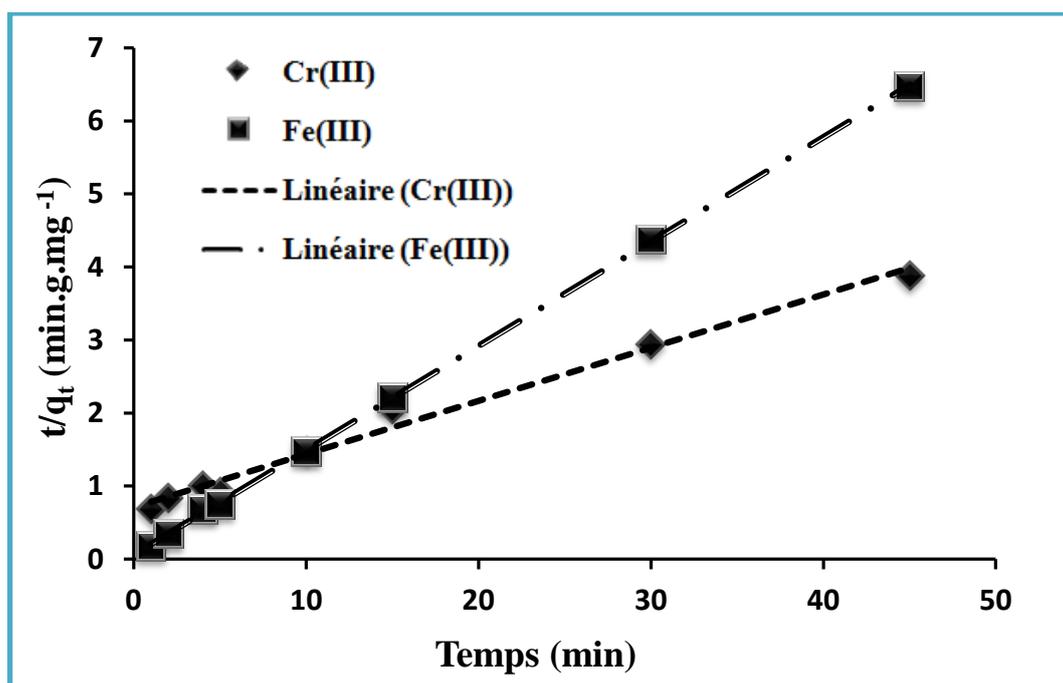
$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.8})$$

Où  $K_2$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse.

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

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{q_e^2 K_2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.9})$$

L'application de ce modèle sur nos résultats expérimentaux de l'étude cinétique a donné la **Figure III.6** :



**Figure III.6** : Courbe du pseudo seconde ordre pour l'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100

V = 10 mL; m = 0,2 g; [Cr<sup>3+</sup>] = [Fe<sup>3+</sup>] = 500 ppm ; vitesse d'agitation = 600 tpm ;  
 pH<sub>i</sub> = 2,67; T = T<sub>ambiant</sub>

**Tableau III.3** : Résultats de l'équation du pseudo seconde ordre du mélange Cr (III) et Fe (III)

	Le chrome	Le fer
La concentration (ppm)	500	500
K <sub>2</sub> (min)*10 <sup>3</sup>	7,302	325,200
Le coefficient de corrélation	0,987	0,999
q <sub>e</sub> (théorique)	13,888	7,042
q <sub>e</sub> (expérimentale)	11,600	6,954

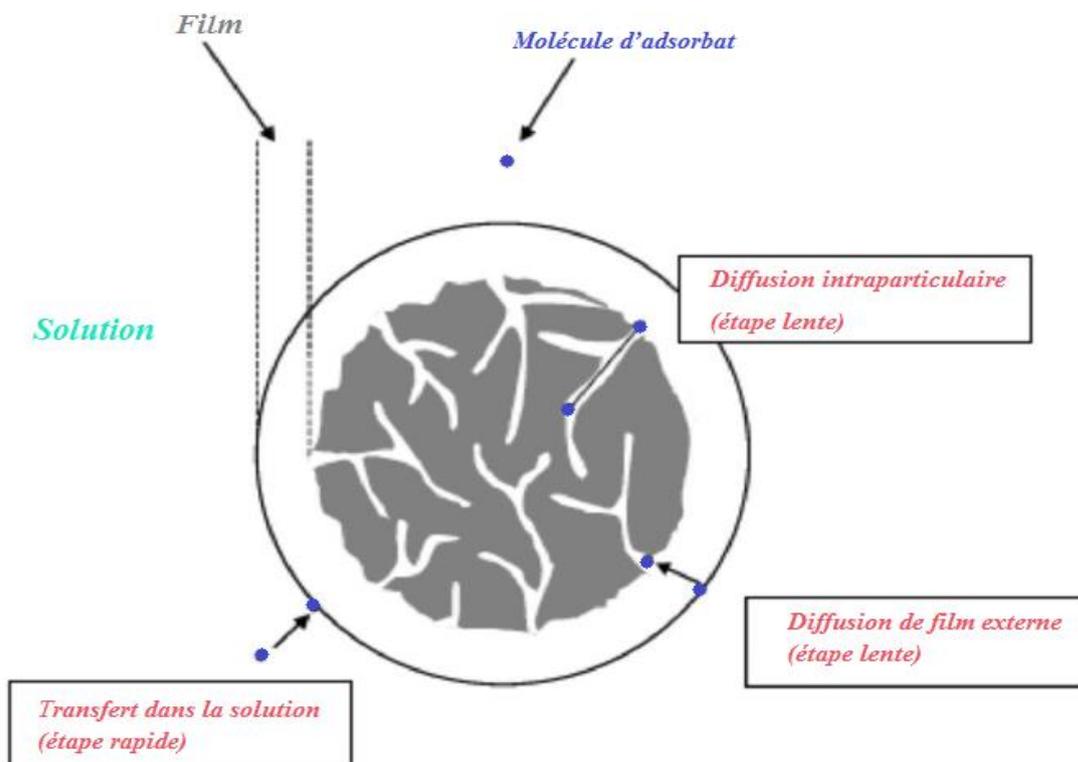
De la **figure III.6** et du **tableau III.3**, on remarque que :

Les coefficients de corrélations obtenues sont très élevés, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour d'écrire la cinétique d'extraction du mélange {Cr (III) + Fe (III)} par la Chelex 100. Aussi, les capacités de sorptions ( $q_e$ ) (**13,88 mg/g**) et (**7,042 mg/g**) déduite de ce modèle sont plus proches à celles trouvées expérimentalement (**11,60 mg/g**) et (**6,954 mg/g**) pour le chrome (III) et le fer (III) respectivement.

### III. 2. 1. 4. 3. Application de modèle diffusionnelle

Le processus de diffusion des ions Cr (III) et Fe (III) dans la résine peut se faire en trois étapes distinctes [16] :

- Transfert du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface externe ou les macro-pores du sorbant (solide) par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide.
- Transfert de soluté de la surface externe ou des macro-pores du sorbant vers les micropores ou les régions intérieures du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers la particule.
- Interactions du soluté avec les sites actifs de l'intérieur de l'adsorbant (réactions chimiques).



**Schéma III.1** : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide

⊕ 1<sup>ère</sup> situation

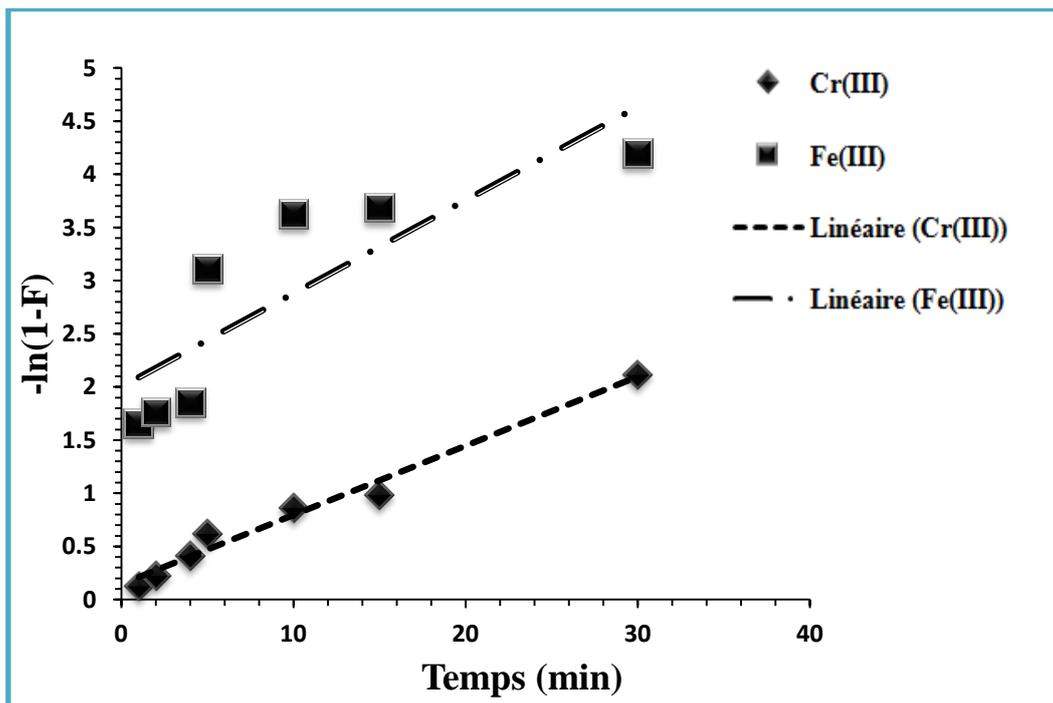
Si la diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, **la relation (III.10)** est utilisée:

$$-\ln(1 - F) = K t \quad (\text{III.10})$$

F : est un nombre unidimensionnel, calculé par **la relation (III.11)** :

$$F = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} \quad (\text{III.11})$$

L'application de cette formule, pour une concentration initiale des ions Cr (III), Fe (III) dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la **Figure III.7** :



**Figure III.7:** L'évolution de  $\{-\ln(1-F)\}$  en fonction du temps

$V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$ ; vitesse d'agitation = 600 tpm ;

$\text{pH}_i = 2,67$ ;  $T = T_{\text{ambient}}$

2<sup>ème</sup> situation

Si la diffusion des ions de chrome et de fer dans la résine (à travers les pores de la résine) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (III.12) est appliquée :

$$-\ln(1-F^2) = K t \quad (III.12)$$

L'application de cette formule pour une concentration initiale en ions chrome et fer dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la Figure III.8 :

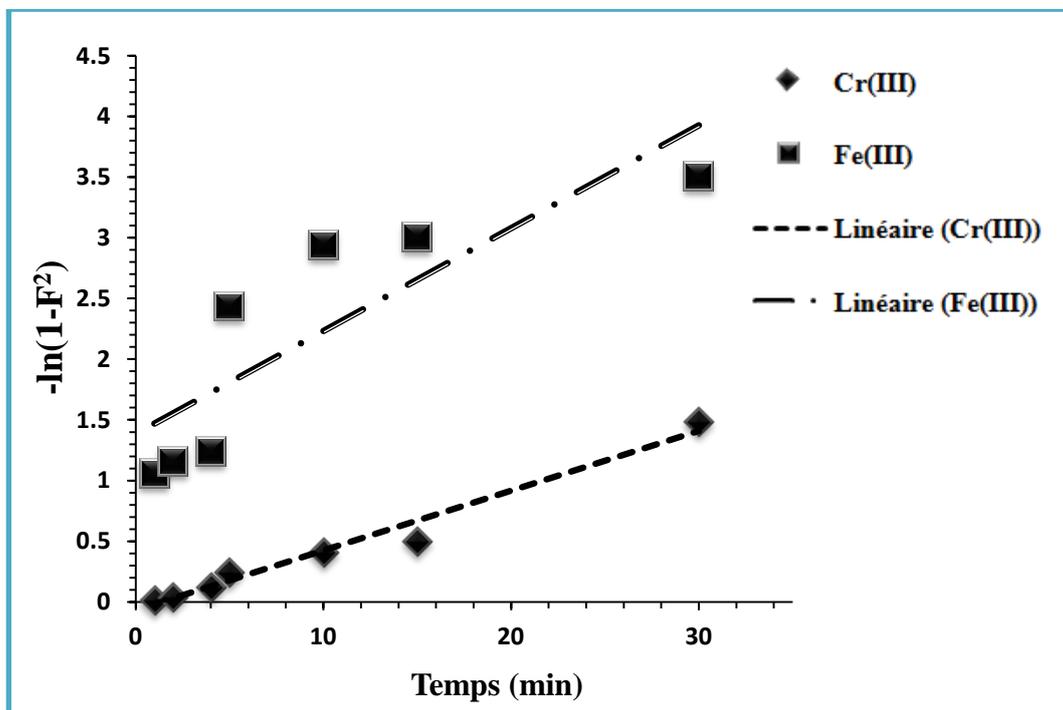


Figure III.8 : L'évolution de  $\{-\ln(1-F^2)\}$  en fonction du temps

$V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$ ; vitesse d'agitation = 600 tpm ;  
 $\text{pH}_i = 2,67$  ;  $T = T_{\text{ambient}}$

Dans les deux relations (III.10) et (III.12), K est la constante de vitesse donnée par l'expression (III.13) suivante :

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (III.13)$$

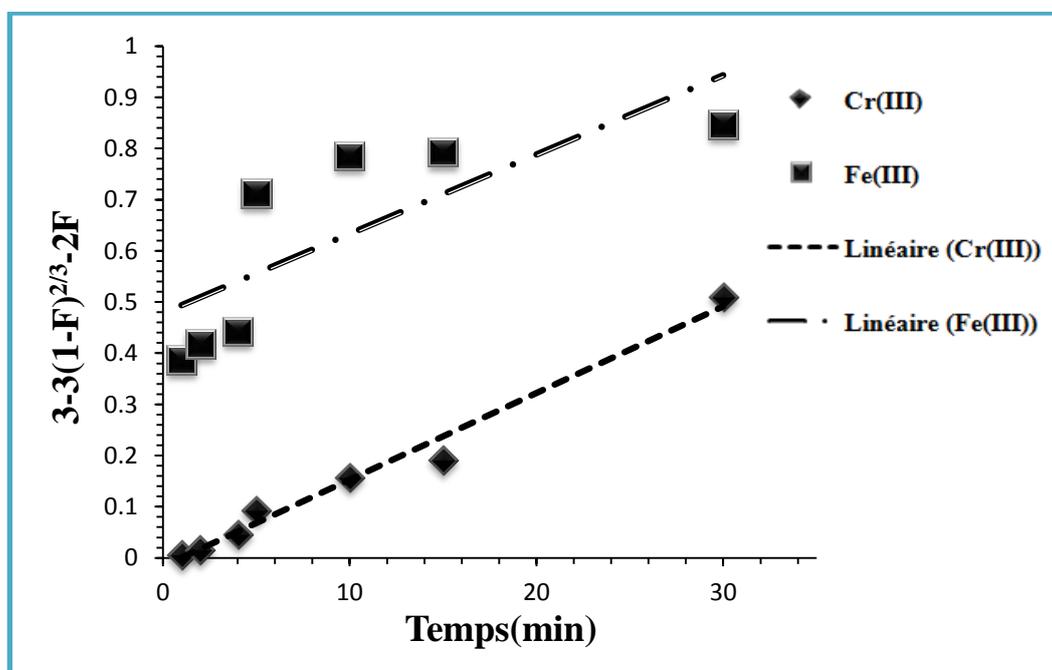
Ou  $D_r$  est le coefficient de diffusion dans la phase résine et  $r_0$  le rayon moyen des billes de la résine ( $r_0=0,5$  mm).

⊕ 3<sup>ème</sup> situation

Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels de la résine contrôle le processus d'adsorption, la relation (III.14) est utilisée :

$$3-3(1-F)^{2/3}-2F=K t \tag{III.14}$$

L'application de cette formule, pour les ions Cr (III) et Fe (III) dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la **Figure III.9** :



**Figure III.9** : L'évolution de  $\{3-3(1-F)^{2/3}-2F\}$  en fonction du temps

$V = 10$  mL;  $m = 0,2$  g;  $[Cr^{3+}] = [Fe^{3+}] = 500$  ppm; vitesse d'agitation = 600 tpm ;  $pH_i = 2,67$  ;

$T = T_{\text{ambient}}$

Les données (équation de régression et coefficient de corrélation) obtenues pour les trois modèles de diffusion par la comparaison entre les équations (III.10), (III.12) et (III.14) et les courbes expérimentales des figures III.7, III.8 et III.9 sont résumées dans le **Tableau III.4** :

**Tableau III.4** : Paramètres cinétiques de la diffusion de Cr (III) et Fe (III) dans la résine

Chelex 100

Métal	$-\ln (1 - F)= K t$	$-\ln (1-F^2)= K t$	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F= K t$
Le chrome (III)	$K = 0,065 (\text{min}^{-1})$	$K = 0,049(\text{min}^{-1})$	$K = 0,016(\text{min}^{-1})$
	$R^2 = 0,979$	$R^2 = 0,973$	$R^2 = 0,983$
Le fer (III)	$K = 0,087(\text{min}^{-1})$	$K = 0,084(\text{min}^{-1})$	$K = 0,015(\text{min}^{-1})$
	$R^2 = 0,714$	$R^2 = 0,721$	$R^2 = 0,619$

Du **Tableau III.4**, on voit que :

Le meilleur coefficient de corrélation pour le chrome est de **0,983** qu'on a trouvé dans la troisième situation avec une constante de vitesse égale à **0,016**. Par contre pour le fer, le meilleur coefficient est de **0,721** qu'on a trouvé dans la deuxième situation avec une constante de vitesse **0,084**. Ce qui implique que la rétention du fer (III) est gouvernée par la diffusion intra-particulaire contrairement au chrome (III) ou la réaction chimique constitue le facteur limitant.

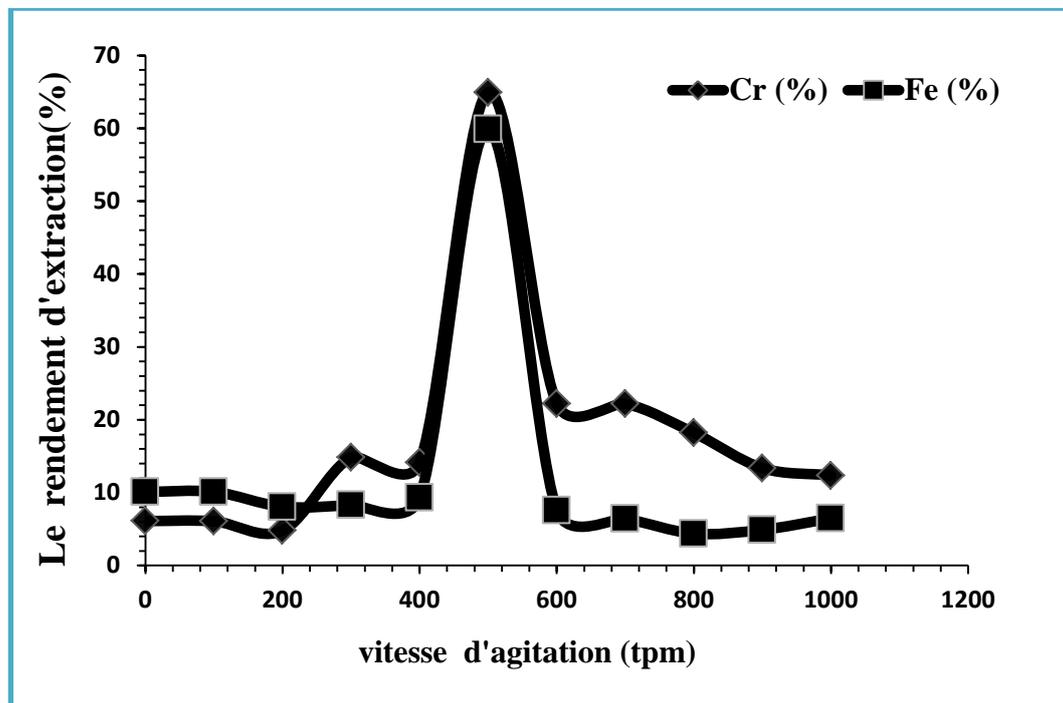
### III. 2. 2. Etude paramétrique

#### III. 2. 2. 1. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du mélange (chrome et fer) a été étudié à dix vitesses différentes: 100, 200,300, 400, 500, 600,700, 800,900, 1000, tpm et aussi sans agitation. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure III.10**.

#### **Rem :**

La solution initiale (mélange) est de couleur bleue claire (avant l'extraction), la couleur a changé au marron miel (après l'extraction).



**Figure III.10** : Evolution du rendement d'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100 en fonction de la vitesse d'agitation  
 $V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$ ;  $\text{pH}_i = 2,67$ ; temps de contact = 45min;  
 $T = T \text{ ambiante}$

Dans la suite de notre étude, la vitesse retenue est de 500 tpm. Il n'est pas nécessaire d'aller à une vitesse plus grande car cela occasionnerait une consommation électrique supplémentaire inutile et un possible frittage avec les grandes vitesses.

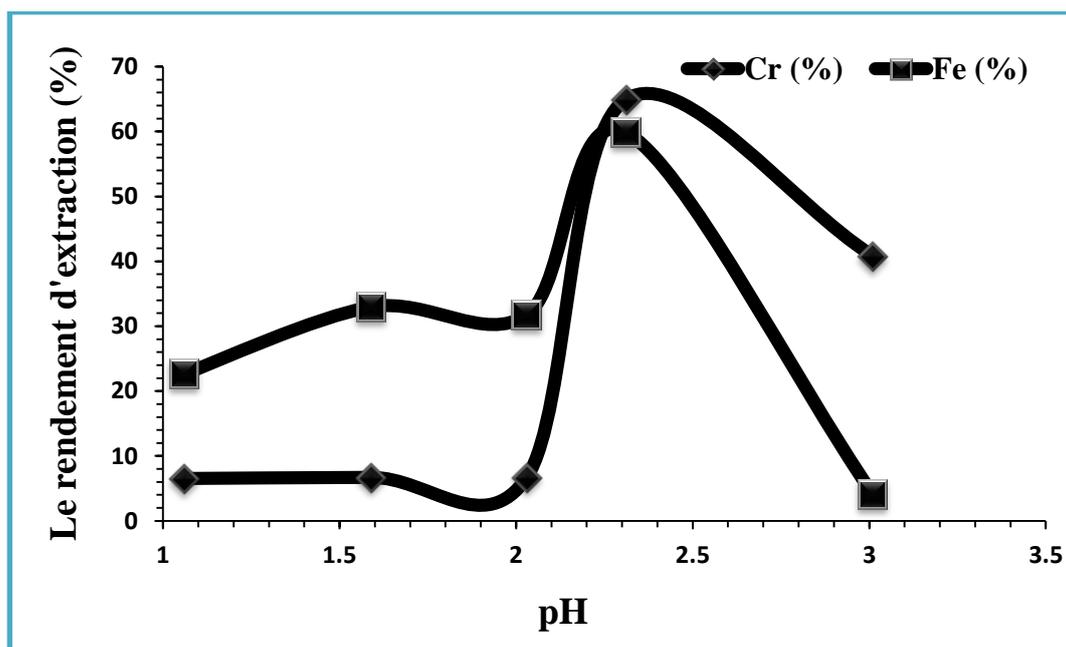
Il est important également de signaler qu'une bonne séparation entre le chrome (III) et le fer (III) peut être à 700 tpm.

### III. 2. 2. 2. Effet de pH

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Cr (III) et Fe (III) a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 1,06 et 3,97 et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure III.11**.

**Rem :**

- ▶ Avant l'extraction, un précipité de couleur marron foncé est formé à partir d'un pH égal à 7.
- ▶ Après l'extraction, les solutions dont leurs pH supérieurs à 4 (de 4 jusqu'à 6) sont précipités.



**Figure III.11** : Evolution du rendement d'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la Chelex 100 en fonction du pH

$V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$  ; La vitesse d'agitation = 600 tpm ;  
temps de contact = 45min ;  $T = T_{\text{ambiante}}$

De la **Figure III.11**, on observe une augmentation du rendement d'extraction de chrome et de fer jusqu'à **64,94 %** et **59,9 %** respectivement à un pH initial **2,31**. L'extraction diminue fortement à un pH égal à **3**. Ces constatations peuvent être attribuées au comportement des cations Cr (III) et Fe (III) (apparition et/ou disparition des espèces de Cr (III) et Fe (III) en phase aqueuse) à des pH différents. Les capacités de rétentions augmentent de **1,10** à **11,60 mg/g** et de **1,94** à **6,95 mg/g** pour le chrome (III) et le fer (III) respectivement.

La séparation entre les deux métaux est maximale à un pH égal à **3**.

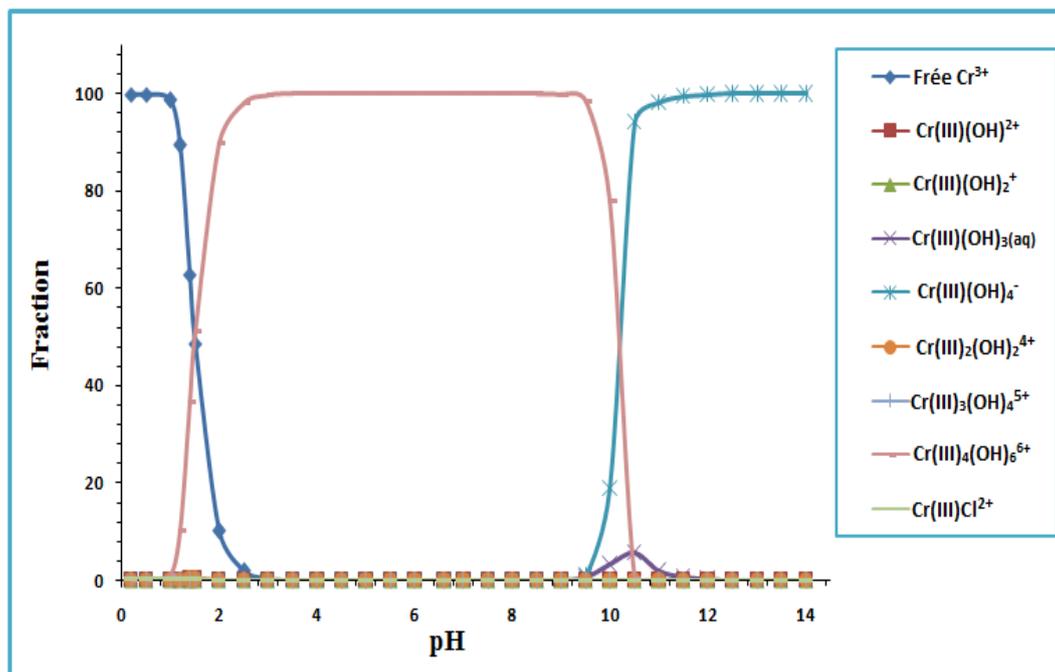


Figure III.12 : Fraction du chrome en fonction du pH (CHEAQS)

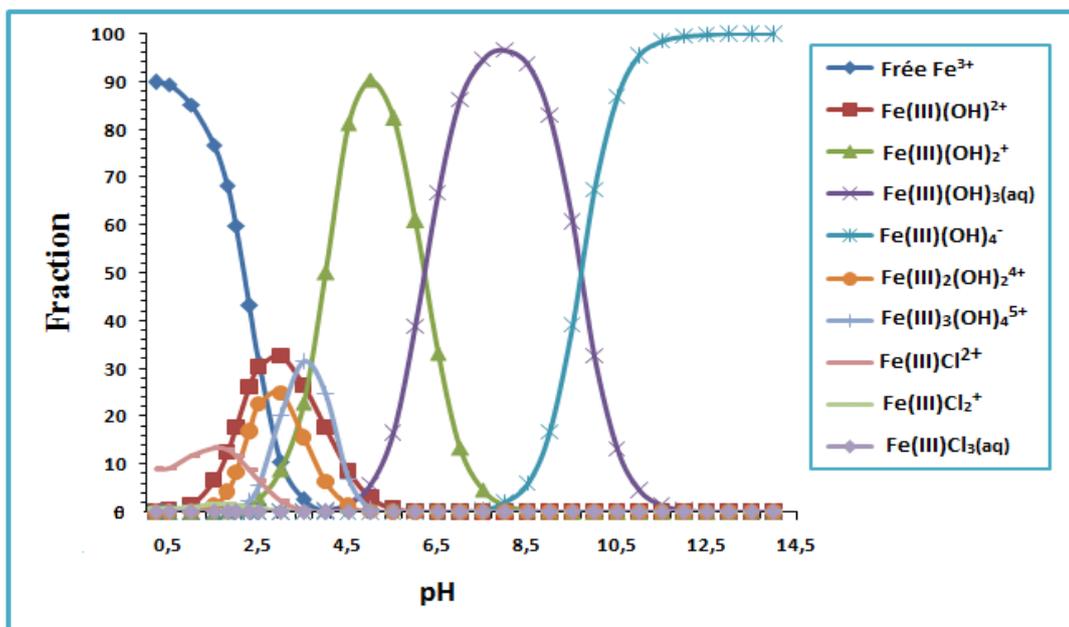


Figure III.13 : Fraction du fer en fonction du pH (CHEAQS)

Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de chrome et de fer présentent en solution aqueuse. Les diagrammes **III.12** et **III.13** représentent la fraction des métaux étudiés en fonction de la variation du pH élaboré à l'aide du logiciel CHEAQS (**C**HEMICAL **E**QUILIBRIA IN **A**QUATIC **S**YSTEMS).

On observe sur les diagrammes de prédominance (**Figure III.12**) :

- $\text{pH} \leq 1$ , on a la présence du  $\text{Cr}^{3+}$  libre responsable de l'augmentation du rendement d'extraction dans le premier temps (**Figure III.11**).
- $1 \leq \text{pH} \leq 2,5$ ; on a la présence des deux espèces le  $\text{Cr}^{3+}$  libre et  $\text{Cr(III)}_4(\text{OH})_6^{6+}$ .
- $4 \leq \text{pH} \leq 14$ , la disparition de l'espèce  $\text{Cr(III)}_4(\text{OH})_6^{6+}$  provoque l'apparition de  $\text{Cr(III)(OH)}_4^-$  qui précipite (faible solubilité).

On observe sur les diagrammes de prédominance (**Figure III.13**) :

- $\text{pH} \leq 1$ , on a la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$  libre et  $\text{Fe(III)Cl}^{2+}$  qui est responsable de l'augmentation du rendement dans le premier temps (**Figure III.11**).
- $0,62 \leq \text{pH} \leq 2,7$ ; on a la présence des plusieurs espèces. La disparition des ions  $\text{Fe}^{3+}$  libre et  $\text{Fe(III)Cl}^{2+}$  qui provoque l'apparition des  $\text{Fe(III)(OH)}_2^+$  et  $\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_2^{4+}$  et  $\text{Fe(III)}_3(\text{OH})_4^{5+}$
- A un  $\text{pH} \geq 3$ , on a la formation des espèces hydroxyde, forme insensible à une extraction.

### III. 2. 2. 3. Effet de la concentration initiale de mélange chrome (III) et fer (III)

L'effet de la concentration initiale du mélange a été étudié en variant les concentrations initiales de Cr (III) et de Fe (III) entre 100 et 500 ppm et en utilisant 0,2 g de résine sodique. La vitesse d'agitation a été maintenue constante à 600 tpm ainsi que le temps d'agitation (45 min). Le volume de mélange est pris égal à 10 mL.

- ▶ Les résultats obtenus sont présentés comme suit dans la **Figure III.14** d'où on remarque que :

Dans le premier temps, le fer atteint un maximum de **87,30 %** à une concentration de 100 ppm puis diminue jusqu'à **59,9 %**. Par contre, pour le chrome on a une faible augmentation entre **100 – 450 ppm**. Puis on observe une forte augmentation qui atteint un maximum de **64,94 %** à **500 ppm**. La séparation des deux métaux étudiés est maximale à **100 ppm**.

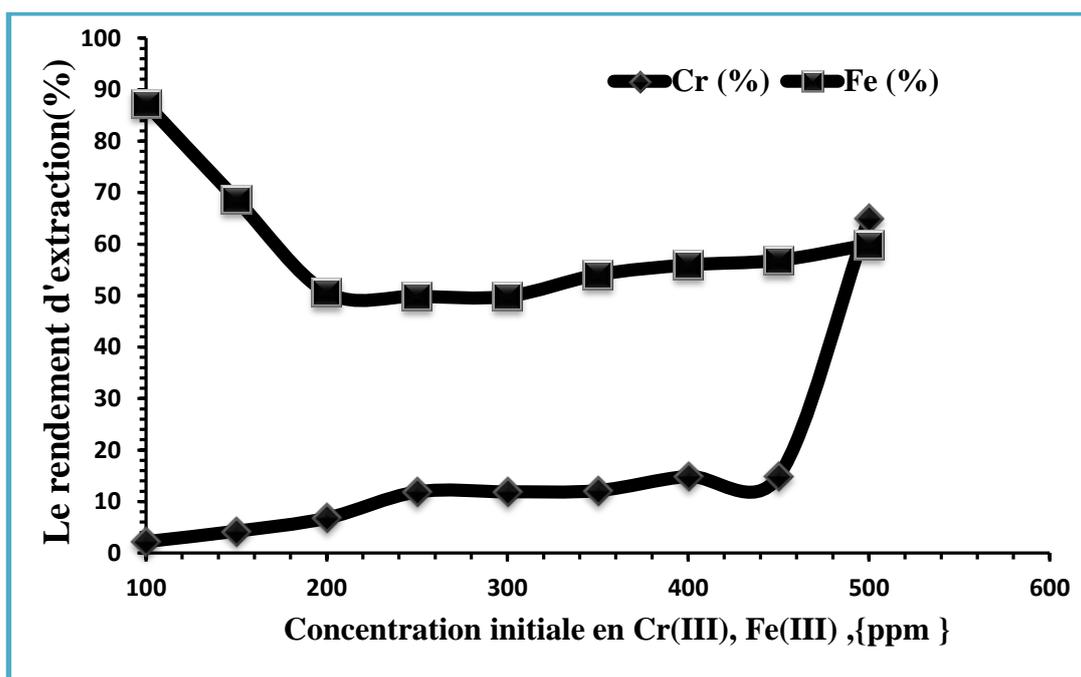


Figure III.14 : Effet de la concentration initial de Cr (III) et Fe (III) sur le rendement d'extraction par la Chelex 100

V = 10 mL; m = 0,2 g; temps de contact = 45min ; pH<sub>i</sub> = 2,04; T = T<sub>ambiante</sub>

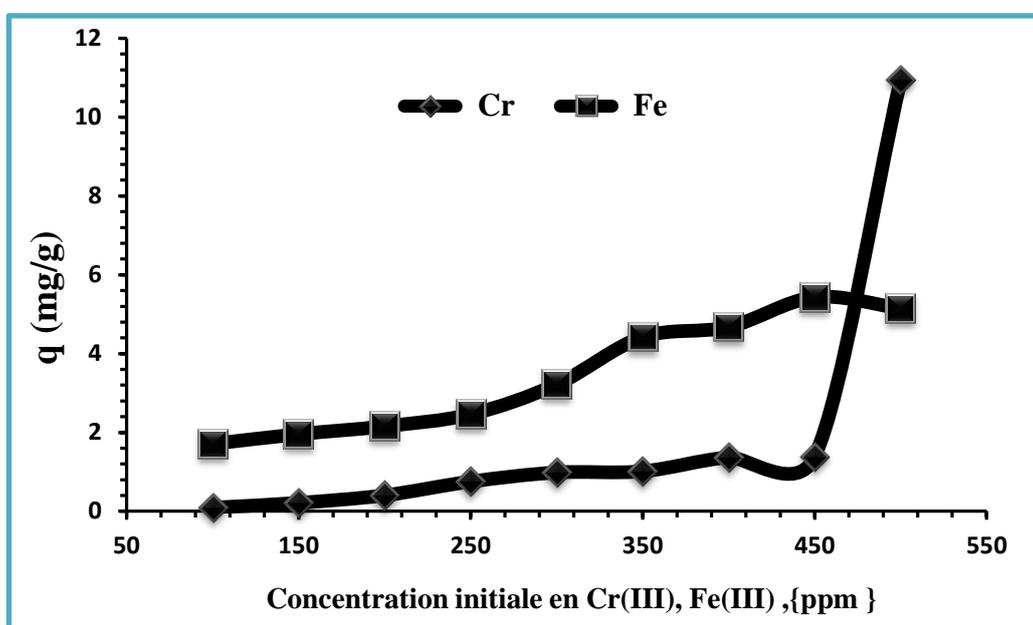


Figure III.15 : L'effet de la variation de la concentration initial de Cr (III) et Fe (III) sur la capacité de rétention

V = 10 mL; m = 0,2 g; temps de contact = 45 min ; pH<sub>i</sub> = 2,04 ; T = T<sub>ambiante</sub>

La **Figure III.15** montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de chrome et de fer ; où elle atteint sa valeur maximale **10,94 mg/g** et **5,15 mg/g** pour le chrome et le fer respectivement à une concentration égale à **500 ppm**. Cette augmentation (avancement) est due à l'augmentation du nombre d'ions de chrome et de fer en phase aqueuse ce qui pousse l'équilibre de l'extraction vers la formation de plus de complexes de chrome et de fer dans la phase solide (principe de Le Chatelier).

On remarque également que la séparation entre le chrome (III) et fer (III) est totale à **100 ppm**. Ce résultat est très important en hydrométallurgie, à échelle industrielle.

### III. 2. 2. 3. 1. Isotherme d'adsorption

#### III. 2. 2. 3. 1. 1. Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir est donnée par la relation **(III.15)**

$$\frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(III.15)}$$

Avec

$q_e$  : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g),

$q_m$  : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'absorbant (mg/g),

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L),

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

Les constantes de l'équation de Langmuir et la capacité de sorption maximale sont déterminées graphiquement après linéarisation de l'équation **III.16**. En traçant la variation du rapport  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  on obtient une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{q_m K_L}$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad \text{(III.16)}$$

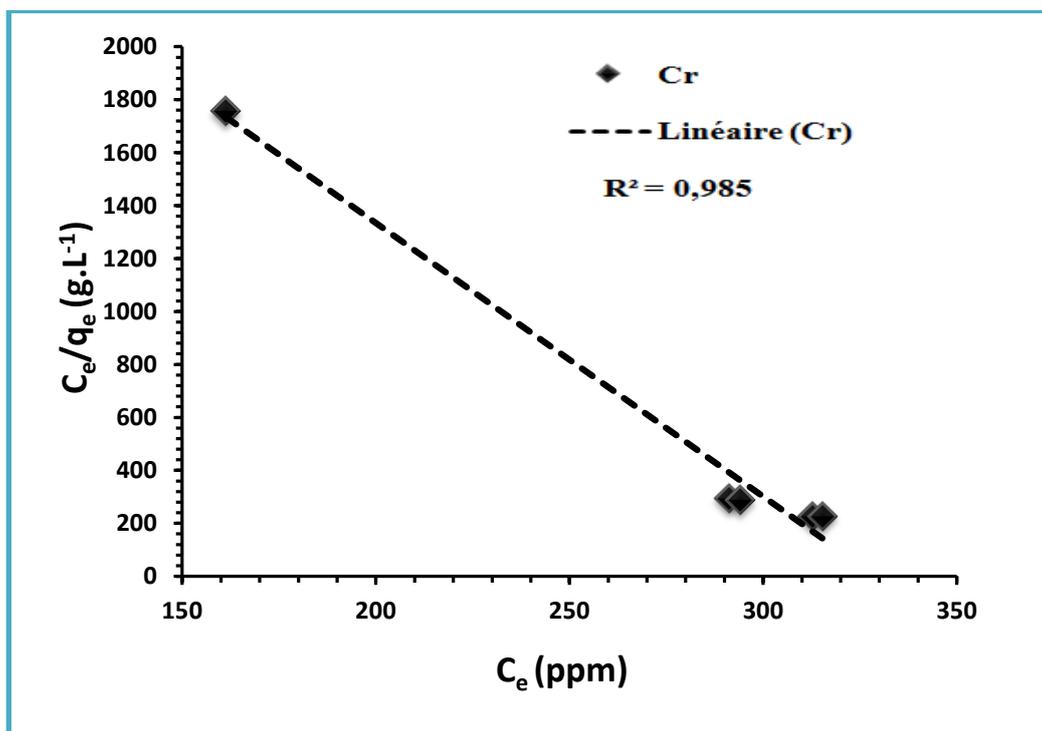


Figure III.16 : Courbe de l'expression linéaire de Langmuir pour le chrome (III)

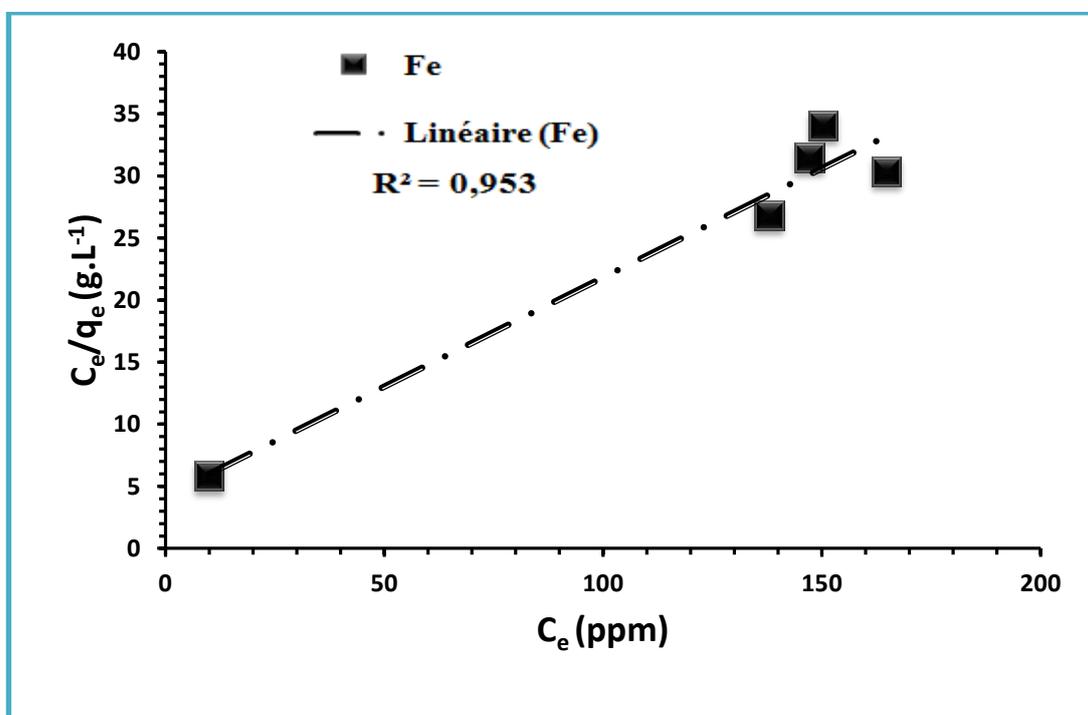


Figure III.17 : Courbe de l'expression linéaire de Langmuir pour le fer (III)

**Tableau III.5:** Constantes de l'application d'isotherme de Langmuir pour le chrome (III) et le fer (III)

Métal	Langmuir
chrome (III)	$q_m = 9,680 \cdot 10^{-2}$ (mg/g)
	$K_L = 3,038 \cdot 10^{-3}$ (L/mg)
	$R^2 = 0,985$
fer (III)	$q_m = 5,714$ (mg/g)
	$K_L = 4,125 \cdot 10^{-2}$ (L/mg)
	$R^2 = 0,953$

### III. 2. 2. 3. 1. 2. Isotherme de Freundlich

L'expression de l'équation de Freundlich est donnée par la relation (III.17):

$$\frac{x}{m} = K_F C^{1/n} \quad (\text{III.17})$$

Avec :

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

$n$  : la constante indicative de l'intensité de sorption

$K_F$  : constantes de Freundlich

► L'intégration de la relation (III.17) donne l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.18})$$

Les constantes de l'équation de Freundlich ( $K_F$ ) et la constante de l'intensité de sorption ( $n$ ) sont déterminées graphiquement à partir de l'équation III.18. En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

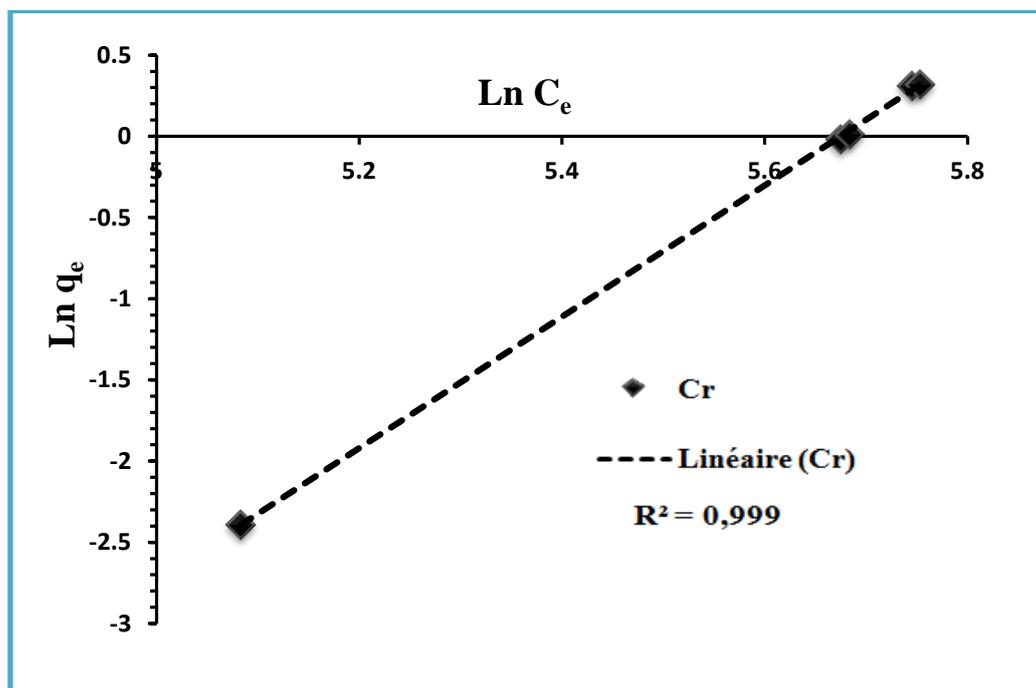


Figure III.18 : Courbe de l'expression linéaire de Freundlich pour le chrome (III)

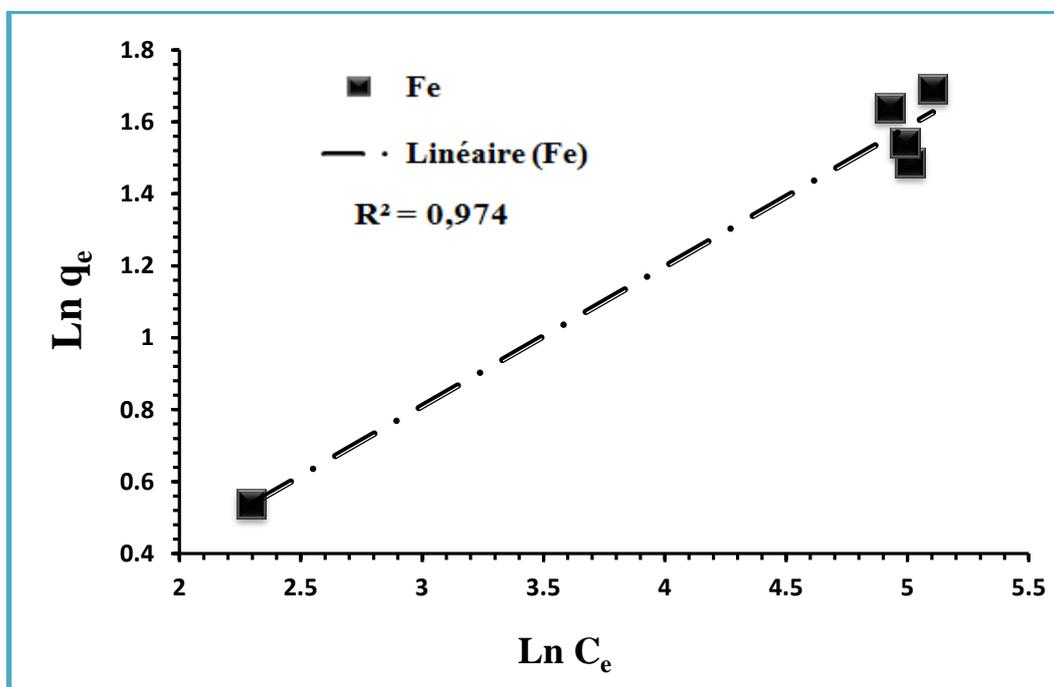


Figure III.19 : Courbe de l'expression linéaire de Freundlich pour le fer (III)

**Tableau III.6:** Constantes de l'application d'isotherme de Freundlich pour le chrome (III) et le fer (III)

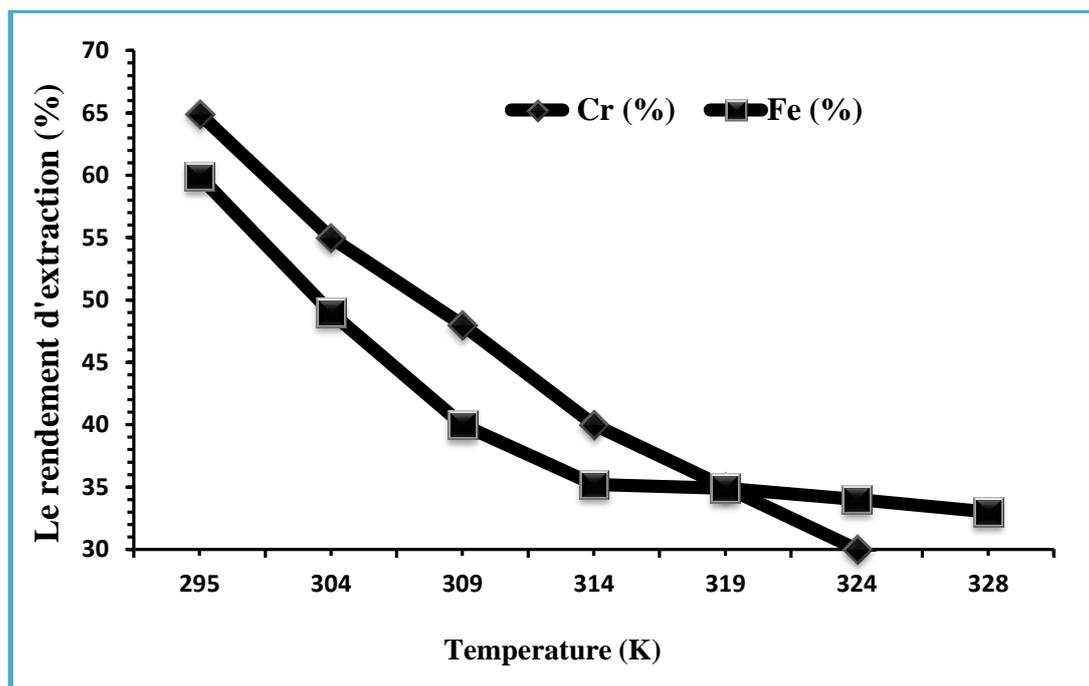
Métal	Freundlich
chrome (III)	$\frac{1}{n} = 0,247$
	$K_F = 1,100 \cdot 10^{-10}$ (L/mg)
	$R^2 = 0,999$
fer (III)	$\frac{1}{n} = 2,577$
	$K_F = 1,424$ (L/mg)
	$R^2 = 0,974$

Des tableaux **III.5** et **III.6**, on peut conclure que l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption du Cr (III) et de Fe (III) que ne le fait le modèle de Langmuir. Il a été suggéré que l'adsorption dans cette partie est principalement due à la complexation de l'ion métallique avec les groupes d'acide iminodiacétique, jusqu'à un certain degré, à l'adsorption physique [16]. À la dernière partie des isothermes, des phénomènes physiques jouent un rôle plus fondamental.

Ce résultat indique également que l'adsorption du Cr (III) et de Fe (III) se réalise avec formation des multicouches moléculaires. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites à différentes énergies, avec interaction entre les molécules adsorbées.

#### III. 2. 2. 4. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de mélange a été étudié aux températures : 295, 304, 309,314, 319, 324 et 328 K. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III.20**.



**Figure III.20** : L'évolution du rendement d'extraction de Cr (III) et Fe (III) en fonction de la température

$V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$  ; temps de contact = 45 min ;  
 $\text{pH}_i = 2,02$  ; vitesse d'agitation = 600tpm

La courbe de la Figure **III.20**, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [293 K – 328 K] fait diminuer le rendement d'extraction où il passe de **64,94** à **25 %** pour le chrome et de **59,9** à **33 %** pour le fer.

D'après la figure précédente, il est nécessaire de travailler à une température ambiante. En effet, l'augmentation de la température ne favorise pas l'extraction du chrome (III) et fer (III) par la Chelex 100. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de l'hydrophobie de la résine avec le chauffage ainsi que la nature exothermique du processus d'extraction. Ou un gonflement des billes de la résine qui augmente la taille des pores et cavités rendant ainsi plus facile la libération des ions Cr (III) et Fe (III) qui étaient piégés dans la résine dans la phase aqueuse.

L'effet de la température sur l'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la Chelex 100 a été examiné pour  $T = 293$  ; 304 ; 309 ; 314 ; 319 ; 324 et 328 K respectivement.

Différents paramètres thermodynamiques ( $\Delta H, \Delta S$  et  $\Delta G$ ) ont été calculés et déterminés graphiquement en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.19})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{III.20})$$

De ces deux équations {(III.19) et (III.20)} on tire l'expression suivante :

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

Avec

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

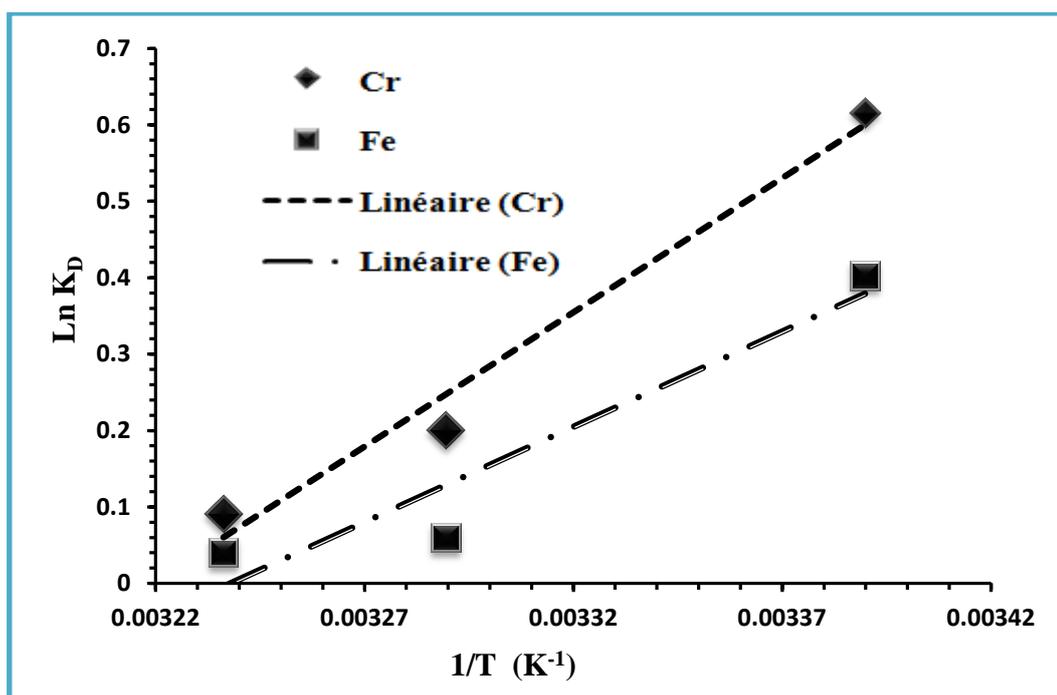
$K_D$  : coefficient de distribution(ou coefficient de partage) des deux métaux (Cr (III), Fe (III)) entre les deux phases ; aqueuse et solide.

- L'équation du coefficient de partage ( $K_D$ ) des deux métaux (Cr (III) et Fe (III)) est présentée comme suit :

$$K_D = \frac{[M]_{résine}}{[M]_{aq}} \quad (\text{III.22})$$

$[M]_{résine}$  et  $[M]_{aq}$  sont respectivement les concentrations des métaux dans la phase solide et dans la phase aqueuse à l'équilibre.

L'enthalpie ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ) sont des constantes déterminées graphiquement à partir de l'équation III.21. En traçant  $\ln K_d$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  on obtient une droite de pente  $\frac{\Delta H}{R}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{\Delta S}{R}$ .



**Figure III.21:** L'évolution du Ln K<sub>D</sub> en fonction de 1/T pour les deux métaux (Cr (III) et Fe (III))

V = 10 mL; m = 0,2 g; [Cr<sup>3+</sup>] = [Fe<sup>3+</sup>] = 500 ppm ; temps de contact = 45 min ; pH<sub>i</sub> = 2,02 ; vitesse d'agitation = 600tpm

**Tableau III.7 :** Les paramètres thermodynamique (ΔH, ΔS) calculé à partir de la **Figure III.21**

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K)
<i>Le chrome</i>	- 29223,71	- 94,03
<i>Le fer</i>	- 20735,116	- 67,135

**Tableau III.8 :** Calculs d'énergie libre de Gibbs (ΔG) à différentes températures

Température	ΔG (kJ/mol)		
	295	304	309
<i>Le chrome</i>	- 1484 ,86	- 638,59	- 168,44
<i>Le fer</i>	- 930,26	- 326,07	9,59

Le **Tableau III.8**, montre que :

- L'enthalpie du processus est négative pour les deux métaux (processus exothermique).
- L'entropie est aussi négative indique une diminution du désordre.
- L'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ < 0$ ) montre que le processus d'extraction est spontané à 295, 304 et 309 K pour le chrome ainsi que pour le fer sauf à 309 K dont la réaction est non spontanée ( $\Delta G^\circ > 0$ ).

### III. 2. 2. 5. Effet de l'ajout des différents sels

L'étude d'effet du sel sur l'extraction de mélange a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires précédemment décrites. On ajoute des quantités pesées de sel dans la phase aqueuse et on fait notre extraction, cet effet est divisé en deux parties :

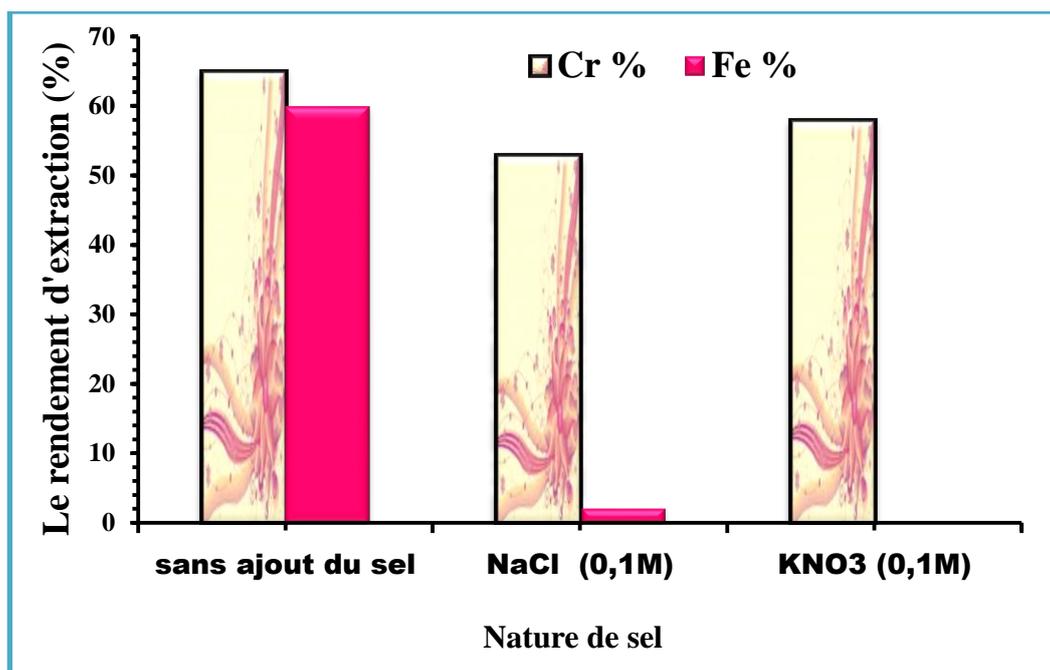
#### III. 2. 2. 5. 1. Effet de la nature de sel ajouté

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

L'effet de la nature du sel ajouté est étudié en faisant l'extraction de Cr (III) et de Fe (III) par la résine Chelex 100 en présence des sels suivants: NaCl, KNO<sub>3</sub> ou NaHCO<sub>3</sub> aux mêmes concentrations 0,1 M.

**Rem** : On obtient une précipitation après l'ajout du sel NaHCO<sub>3</sub>

Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure III.22** suivante :



**Figure III.22:** L'évolution du rendement Cr (III) et Fe (III) en fonction de la nature du sel  
 $V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ; temps de contact = 45 min ;  $\text{pH}_i = 2,27$  ; vitesse d'agitation = 600tpm ;  
 $T = T_{\text{ambiante}}$

La **Figure III.22** montre que l'ajout d'un sel des trois sels, à la concentration 0,1 M, choisis pour cette étude à un effet négatif sur l'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100. Ainsi on remarque que :

Le rendement d'extraction du chrome diminue de **64,94** (extraction en absence de sel) à **52,96 %** et de **64,94** à **57,89 %** lors de l'ajout de NaCl et KNO<sub>3</sub> respectivement.

Le rendement d'extraction du fer diminue fortement de **59,9** à **2,19 %** et de **59,9** à **0 %** lors de l'ajout de NaCl et KNO<sub>3</sub> respectivement.

De même, la capacité de sorption de Cr (III) et Fe (III) diminue de **11,6** à **0,032 mg/g** et de **6,95** à **0 mg/g** respectivement. L'impact des sels considérés, sur l'extraction de Cr (III) et Fe (III) est différent selon le sel ajouté et l'effet négatif pour les deux métaux suit l'ordre décroissant suivant :



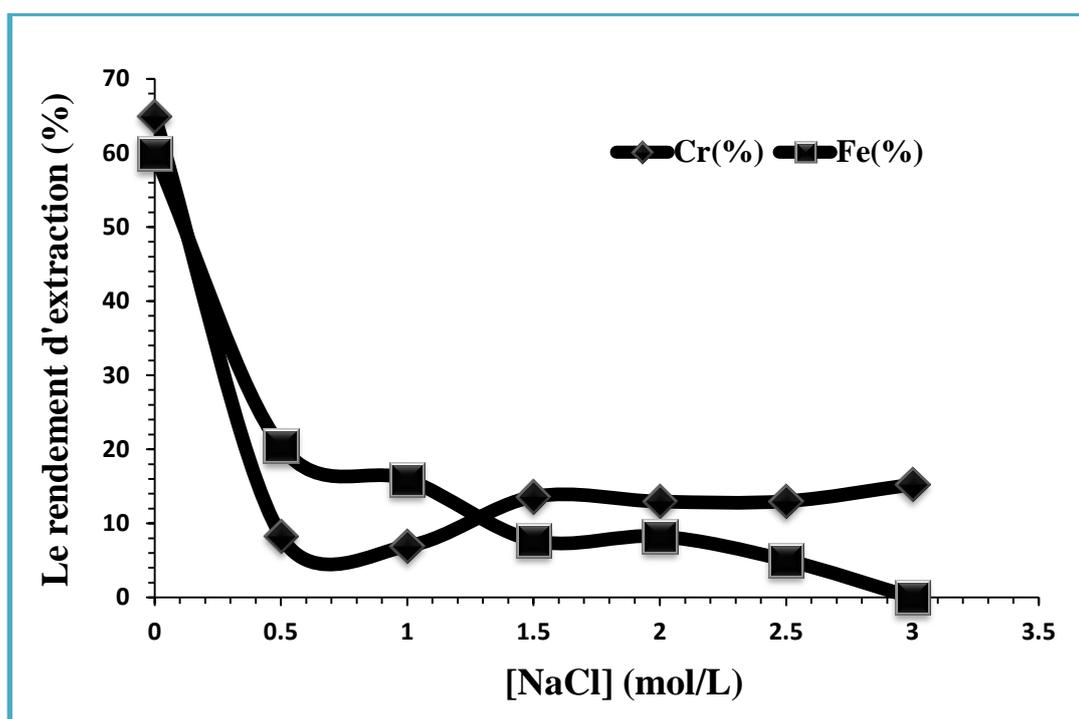
Toutefois, L'impact des sels ajoutés à **0,1 M**, sur la séparation des deux métaux suit l'ordre décroissant suivant :



### III. 2. 2. 5. 2. Extraction avec ajout de NaCl

Afin de vérifier l'effet d'ajout du NaCl sur le rendement d'extraction, des expériences d'extraction ont été effectuées en additionnant une quantité de (0,2 g) du résine Chelex 100 et un volume de 10 mL de mélange Cr (III) et Fe (III) {500 ppm} en présence de différentes concentrations de NaCl à  $\text{pH}_i = 2,27$ .

► Les résultats sont présentés dans la **Figure III.23**.



**Figure III.23:** L'évolution du rendement Cr (III) et Fe (III) en fonction de l'ajout de NaCl.

$V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ;  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$ ; temps de contact = 45 min ;  $\text{pH}_i = 2,27$  ;

vitesse d'agitation = 600tpm ;  $T = T_{\text{ambiante}}$

Au vu des courbes obtenues de la **Figure III.23**, on constate que sans ajout de chlorure de sodium (NaCl), le rendement d'extraction est meilleur qu'avec ajout. Ainsi on remarque que le rendement d'extraction chute de **64,94** (extraction en absence du sel) à **15,23 %** dans le cas du chrome et de **59,9** à **0 %** pour le fer.

La **Figure III.23** aussi montre que plus la concentration de NaCl n'augmente plus l'extraction de Cr (III) et Fe (III), par la résine Chelex 100, est défavorisée. Cet effet peut être attribué à:

■ L'enrichissement de la phase aqueuse par des cations  $\text{Na}^+$  pousse ces dernières à s'adsorber plus sur la résine solide, ce qui confère à la résine une charge positive. Ces charges positives sur la résine empêchent l'approche des cations  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  par répulsion électrostatique.

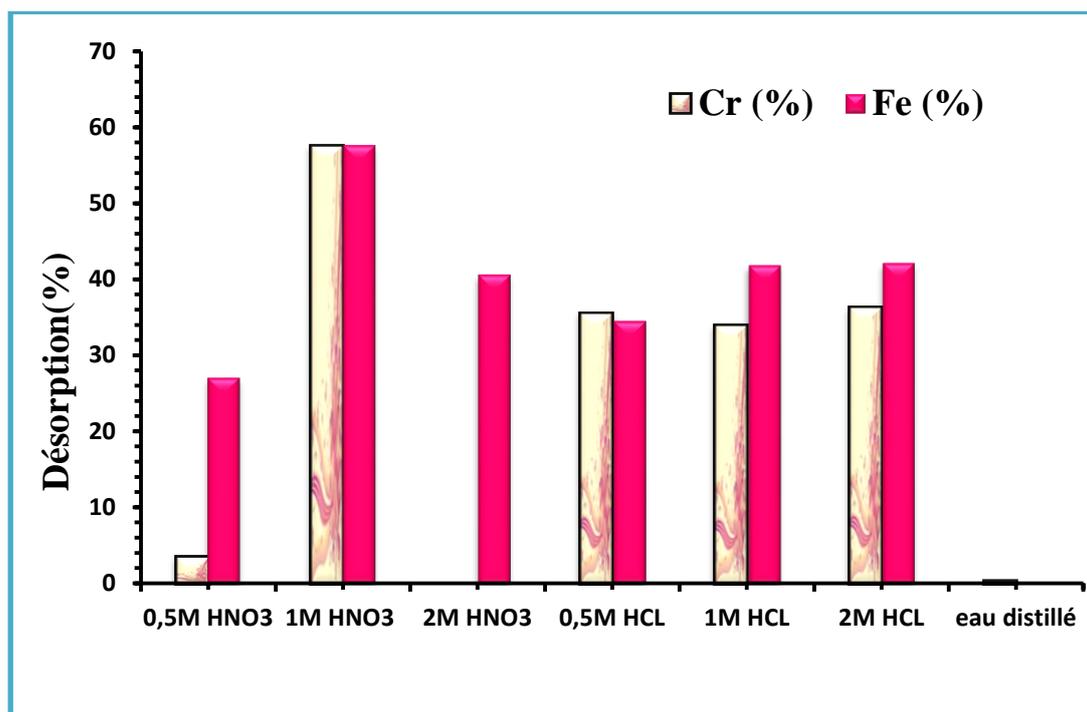
■ La présence de plus de cation  $\text{Na}^+$ , dans la phase aqueuse avec les cations  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , les pousse à entrer en compétition avec les deux cations pour se lier avec les sites actifs de la résine. En effet, pour une concentration élevée en électrolyte ( $\text{NaCl}$ ), les sites actifs sont stabilisés par les cations de l'électrolyte ( $\text{Na}^+$ ) et par la suite les forces d'attraction électrostatiques deviennent faibles (envers le  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ), et par conséquent le rendement d'extraction diminue.

### III. 2. 3. Etude de l'élution

Une fois saturée en chrome (III) et fer (III), la résine sodique peut être réutilisée après élution des deux métaux, pour l'élution de Cr (III) et Fe (III) de notre résine on a choisi de tester les acides  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$  à des concentrations égales à 0,5 M, 1 M et 2 M, et l'eau distillée ; suivant le même mode opératoire. 10 mL d'éluant sont ajoutés à 0,2 g de résine riche en Cr (III) et Fe (III), le mélange est agité pendant 1 h. Après ce temps, on sépare les deux phases et on dose le métal présent dans la phase aqueuse. Le rendement de l'élution est calculé en utilisant la relation suivante :

$$R (\%) = \frac{\text{La concentration de la phase aqueuse apr\`es \`elution}}{\text{La concentration de la solution initiale du m\`elange \{Cr (III), Fe (III)\}}} \times 100 \quad (\text{III.23})$$

► Les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure III.24**.



**Figure III.24** : Effet de la concentration de l'éluant sur la désorption.

$V = 10 \text{ mL}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ; temps de contact = 60 min ; vitesse d'agitation = 600tpm ;  $T = T_{\text{ambiante}}$

La **Figure III.24** montre que :

- L'éluion de la résine Chelex 100 par la solution de HNO<sub>3</sub> à 1 M est meilleure que celle à 0,5 M et 2 M, le pourcentage de désorption est estimé à **57,6 %** pour les deux métaux.
- L'éluion de la résine Chelex 100 par la solution de HCl à 2 M est meilleure que celle à 0,5 M et 1 M, les pourcentages de désorption sont : **36,33 %** et **42,11 %** pour le chrome et le fer respectivement.
- La désorption des deux métaux par l'eau distillée est négligeable {(Cr<sup>3+</sup> est de **0,308 %**), (Fe est de **0 %**)}.

III. 2. 4. Caractérisation par la Spectrométrie Infra-Rouge

La caractérisation de la résine Chelex 100 avant et après extraction a été réalisée par la spectrométrie Infra-Rouge, les résultats sont présentés dans la figure suivante :

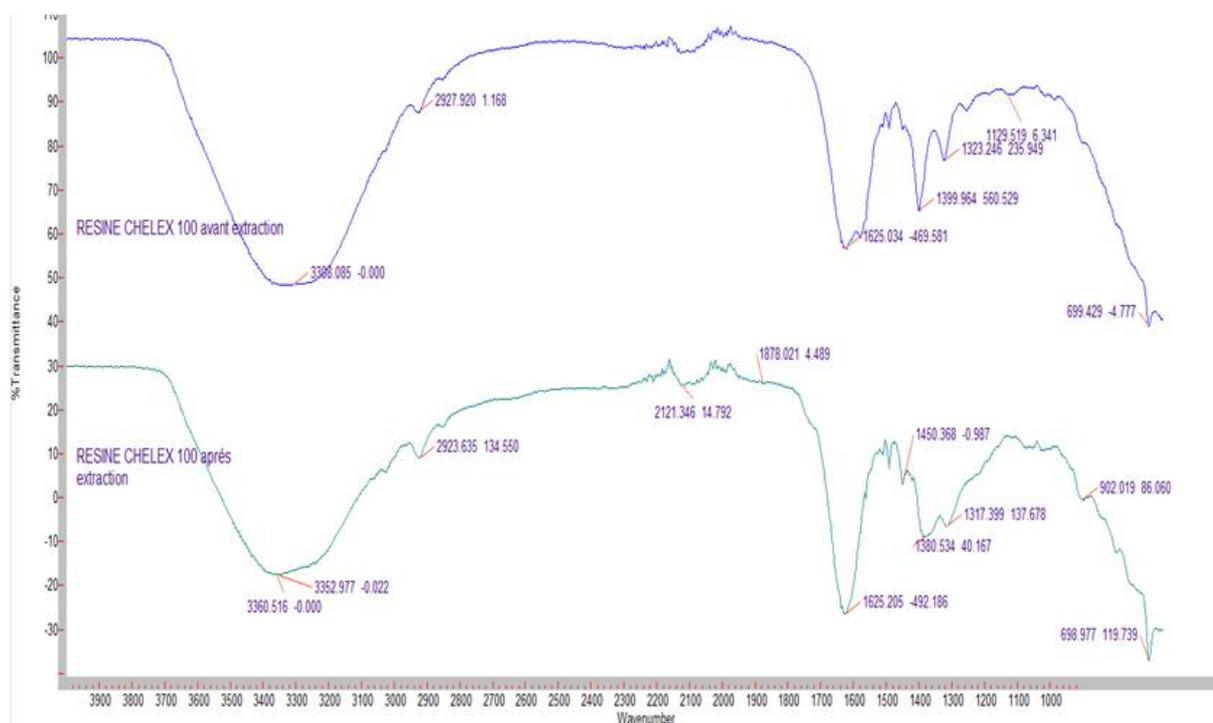


Figure III.25: Spectre IR de la résine Chelex 100 avant et après l'extraction des deux métaux

L'interprétation de ces résultats est présentée dans le tableau suivant :

Tableau III.9 : Interprétation du spectre IR avant et après l'extraction

Le groupement fonctionnel	La résine avant extraction	La résine après extraction	$\Delta\nu$
	Longueurs d'ondes (cm <sup>-1</sup> )		
C — N	1129,51	1129,51	0
N — H	3388,08	3360,51	27,57
	-	3352,97	3352,97
	1625,03	1625,20	0
	-	902,01	902,01
O — H	2925,03	2923,63	1,4
	-	2121,34	2121,34
	-	1878,02	1878,02
	1339,96	1380,53	40,57
	1323,24	1317,39	5,85

$\Delta\nu$  : Représente la différence entre les longueurs d'ondes avant et après l'extraction.

À l'instar des spectres obtenus par IRTF, les spectres obtenus pour la résine Chelex 100 après extraction différent de la résine de départ, on constate de fortes modifications spectrales marquées par l'apparition ou la disparition de plusieurs bandes d'absorption correspondant à l'adsorption du chrome (III) et fer (III) à la surface de la résine.



CONCLUSION  
CONCLUSION  
GENERALE  
GENERALE

## Conclusion générale

L'extraction liquide-solide du mélange Cr (III) et Fe (III) par la résine « Chelex 100» a permis de retenir les conclusions suivantes :

◆ L'étude de l'effet du temps de contact des deux phases aqueuse et solide, sur le rendement d'extraction du Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100, a montré que la cinétique d'extraction du fer (III) (5 min) est plus rapide que la cinétique d'extraction du chrome (III) (45 min). Un temps d'agitation de 45 minutes est appliqué à tous les essais d'extraction du mélange suivants.

◆ Les données expérimentales sont en accord avec le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre. Les facteurs de corrélation (R) ainsi que les valeurs théoriques de la capacité de rétention s'approchent aux valeurs expérimentales. L'étude diffusionnelle montre que l'étape déterminante du processus d'extraction est celle de la diffusion intra-particulaire pour le fer (III) et le troisième modèle de diffusion (réaction chimique) pour le chrome (III).

◆ La meilleure vitesse d'agitation retenue est de 500 tpm et la meilleure séparation des deux métaux à 700 tpm.

◆ Un milieu basique défavorise l'extraction du chrome et de fer dû à la formation des complexes hydroxydes, forme insoluble lors une extraction ; la valeur optimale du pH initial est dans l'intervalle [2,03–2,31].

◆ La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du chrome et du fer. Le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du Cr (III) et de Fe (III) que ne le fait le modèle de Langmuir.

◆ L'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [295 K – 328 K] fait diminuer les rendements d'extractions des deux métaux. La valeur négative de  $\Delta S$  indique la stabilité du complexe formé (diminution du désordre), la valeur négative de  $\Delta H$  montre que le processus d'extraction est exothermique. Ce qui explique qu'une élévation de température défavorise le procédé d'extraction (principe de Le Chatelier). L'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ < 0$ ) montre que le processus d'extraction est spontané à 295, 304 et 309 K pour le chrome ainsi que pour le fer sauf à 309 K dont la réaction est non spontanée ( $\Delta G^\circ > 0$ ).

## Conclusion générale

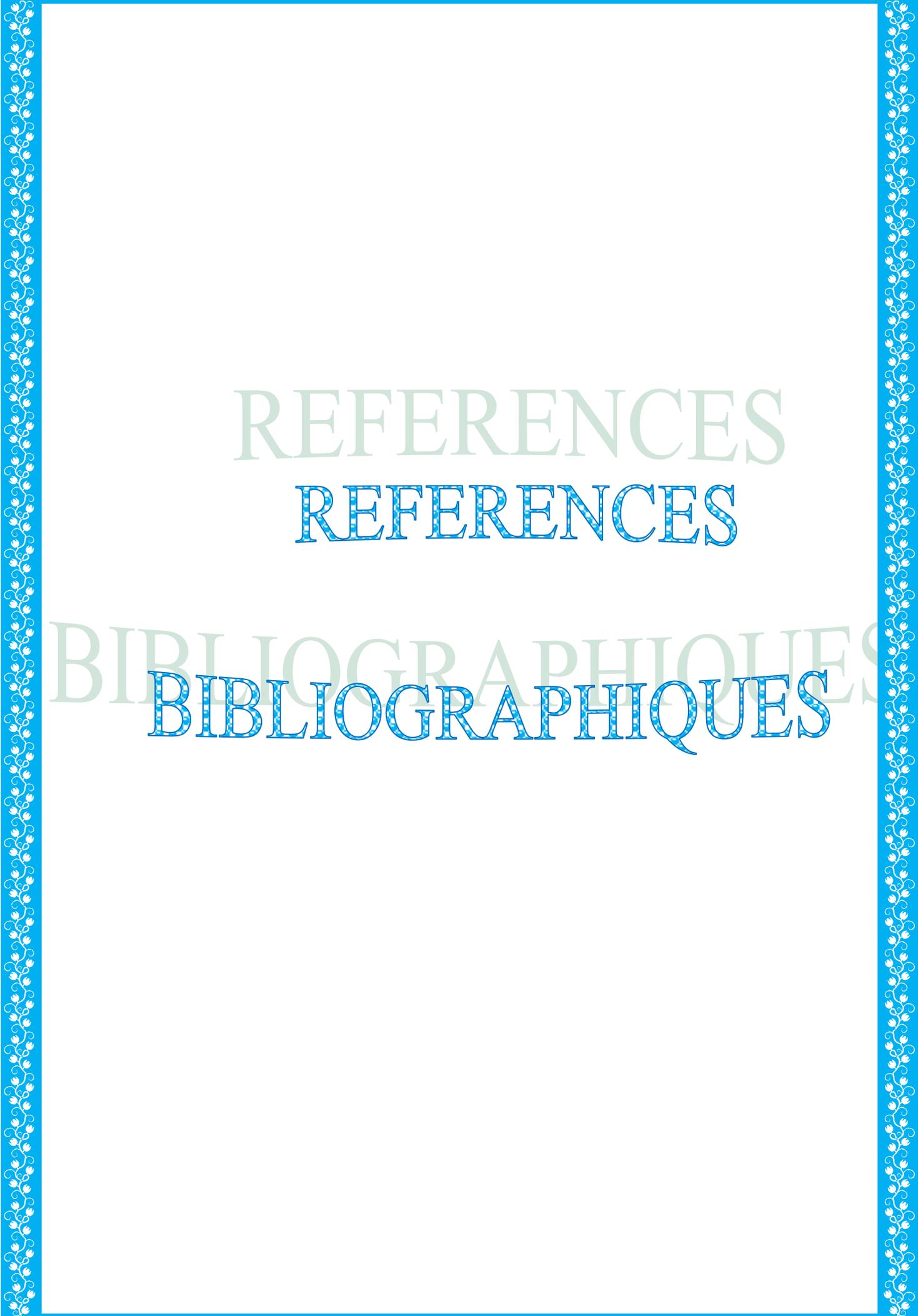
◆ L'ajout d'un sel tel que le  $\text{KNO}_3$ , le  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  à la concentration de 0,1 M, induit un effet négatif sur l'extraction du Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100, et suit l'ordre décroissant suivant :



◆ Une séparation maximale entre le chrome (III) et le fer (III) est obtenue à une vitesse d'agitation de 700 tpm, à un pH égal à 3. La séparation est totale à une concentration initiale des deux métaux égale à 100 ppm ainsi qu'en présence du sel  $\text{KNO}_3$  à 0,1 M.

◆ L'élution de la résine Chelex 100 riche en Cr (III) et Fe (III) est meilleure par l'action de  $\text{HNO}_3$  à une concentration de 1 M. Le pourcentage de désorption est estimé à 57,6 % pour les deux métaux.

◆ Comme perspectives, de nombreuses recherches restent encore à réaliser pour trouver les meilleures conditions qui permettent de développer des procédés d'extraction et de séparation d'autres mélanges de métaux tels que la blende ( $\text{ZnS}$ ) par la résine Chelex 100 (mélange réel).



REFERENCES  
REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES  
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. MOUEDDEN : Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lewatit TP 208, mémoire de master science séparative et environnement, 2014, p74.
- [2] M. IBN GHAZALA : Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, thèse de doctorat Electrochimie et Chimie Analytique, 2009, p127.
- [3] S. MERAD : Mémoire de master : Extraction liquide-solide de l'ion uranyl par l'acide polyéthylèneimineméthylénephosphonique, mémoire de master master science séparative et environnement, 2012, p77.
- [4] Cours des métaux lourds (Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol « SKB »), p40.
- [5] K. BENYAHIA : Extraction liquide-liquide du cadmium (III) et de l'ion uranyle par l'acide octadécyle Phosphonique, mémoire de master science séparative et environnement, 2012, p70.
- [6] Généralités sur les techniques d'extractions (Chimie-Chapitre2 extraction.pdf), p10.
- [7] P. PANIER, J. P. RIBA et J. P. COUDERC : Extraction Solide-Liquide en Couche Fluidisée ; L.A. CNRS no 192, Institut du Génie Chimique, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cédex (France) ,1981.
- [8] I. BELBACHIR : Extraction liquide-solide de Samarium(III) par la résine chelex100, mémoire de master science séparative et environnement, 2014, p58.
- [9] N. Bouziane : Elimination du 2- merptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et sur le charbon actif en poudre, Magister en chimie analytique, Physique et environnement, 2007, p205.

- [10] N. GHERBI : étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, thèse de doctorat en sciences en génie des procédés, 2008, p163.
- [11] O. ABDERRAHIM, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D<sub>2</sub>EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimineméthylénephosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [12] MARIAN DEACON, metal chélation in séparation science, Dublin City University, June 1994. P198
- [13] Généralités sur les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement (Chapitre.1), p16.
- [14] T. LACOUÉ-LABARTHE : Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche commune *Sépia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires, Thèse de doctorat Océanologie Biologique & Environnement Marin, 2007, p 200.
- [15] D. BEGRICHE : Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent, mémoire de magister chimie de l'environnement, 2011, p101.
- [16] A. AMARA : Extractions du samarium (III), cadmium (II) et mercure (II). Aspects cinétique et thermodynamique. Optimisation des procédés. , thèse de doctorat en Chimie Analytique & Environnement, 2015, p199
- [17] H. BENDIAF : Adsorption du Thorium (IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghémite, mémoire de master sciences séparative et environnement, 2014, p85.
- [18] F. GODE et E.PEHLIVAN: Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100; the effect of pH, time, metal concentration and temperature, Faculty of Art and Science (turkey), Faculty of Engineering and Architecture (turkey), 2006

TABLE  
TABLE

DES ILLUSTRATIONS  
DES ILLUSTRATIONS

## LISTE DES SCHEMAS

<b>Schéma III.1 :</b>	Etapas de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide.....	33
-----------------------	---	----

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b>	Les différentes structures du chrome hexavalent.....	14
<b>Figure I.2 :</b>	Différentes formes de la résine Chelex 100.....	17
<b>Figure II.1 :</b>	Appareil d'analyse spectromètre d'absorption atomique.....	20
<b>Figure II. 2 :</b>	Les différentes étapes d'analyse avec la spectrométrie d'absorption atomique.....	20
<b>Figure III.1 :</b>	Evolution de l'absorbance des solutions du chrome en fonction de leurs concentrations initiales.....	24
<b>Figure III.2 :</b>	Evolution de l'absorbance des solutions du fer en fonction de leurs concentrations initiales.....	25
<b>Figure III.3 :</b>	Evolution du rendement d'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la Chelex 100 en fonction du temps, V = 10 mL; m = 0,2 g; vitesse d'agitation = 600 tpm ; pH <sub>i</sub> = 2,67, T = T <sub>ambiante</sub> .....	27
<b>Figure III.4 :</b>	L'effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de Cr (III) et Fe (III), V = 10 mL; m = 0,2 g; [Cr <sup>3+</sup> ] = [Fe <sup>3+</sup> ] = 500 ppm ; vitesse d'agitation = 600 tpm ; pH <sub>i</sub> = 2,67 ; T = T <sub>ambiante</sub> .....	29
<b>Figure III.5 :</b>	La courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100, V = 10 mL; m = 0,2 g; [Cr <sup>3+</sup> ] = [Fe <sup>3+</sup> ] = 500 ppm ; vitesse d'agitation = 600 tpm ; pH <sub>i</sub> = 2,67 ; T = T <sub>ambiante</sub> .....	30
<b>Figure III.6 :</b>	La courbe du pseudo seconde ordre pour l'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100 ; V = 10 mL; m = 0,2 g; [Cr <sup>3+</sup> ] = [Fe <sup>3+</sup> ] = 500 ppm; vitesse d'agitation = 600 tpm ; pH <sub>i</sub> = 2,67; T = T <sub>ambiante</sub> .....	32
<b>Figure III.7:</b>	L'évolution de {-ln (1-F)} en fonction du temps ; V = 10 mL; m = 0,2 g ; [Cr <sup>3+</sup> ] = [Fe <sup>3+</sup> ] = 500 ppm ; vitesse d'agitation = 600 tpm ; pH <sub>i</sub> = 2, 67 ; T = T <sub>ambiante</sub> .....	34
<b>Figure III.8:</b>	L'évolution de {-ln (1-F <sup>2</sup> )} en fonction du temps, V = 10 mL;	

	m = 0,2 g; $[Cr^{3+}] = [Fe^{3+}] = 500$ ppm ; vitesse d'agitation = 600 tpm ; $pH_i = 2,67$ ; $T = T_{\text{ambiante}}$ .....	35
<b>Figure III.9 :</b>	L'évolution de $\{3-3(1-F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps, V = 10 mL; m = 0,2 g; $[Cr^{3+}] = [Fe^{3+}] = 500$ ppm; vitesse d'agitation = 600 tpm ; $pH_i = 2,67$ ; $T = T_{\text{ambiante}}$ .....	36
<b>Figure III.10 :</b>	Evolution du rendement d'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100 en fonction de la vitesse d'agitation, V = 10 mL; m = 0,2 g; $[Cr^{3+}] = [Fe^{3+}] = 500$ ppm ; $pH_i = 2,67$ ; temps de contact = 45min ; $T = T_{\text{ambiante}}$ .....	38
<b>Figure III.11 :</b>	Evolution du rendement d'extraction de Cr (III) et Fe (III) par la Chelex 100 en fonction du pH, V = 10 mL; m = 0,2 g; $[Cr^{3+}] = [Fe^{3+}] = 500$ ppm; la vitesse d'agitation = 600 tpm; temps de contact = 45 min ; $T = T_{\text{ambiante}}$ .....	39
<b>Figure III.12 :</b>	Fraction de chrome en fonction du pH (CHEAQS).....	40
<b>Figure III.13 :</b>	Fraction de fer en fonction du pH (CHEAQS).....	40
<b>Figure III.14 :</b>	Effet de la concentration initial de Cr (III) et Fe (III) sur le rendement d'extraction par la Chelex 100; V = 10 mL; m = 0,2 g; temps de contacte = 45 min ; $pH_i = 2,04$ ; $T = T_{\text{ambiante}}$ .....	42
<b>Figure III.15 :</b>	Effet de la variation de la concentration initiale de Cr (III) et Fe (III) sur la capacité de rétention ; V = 10 mL; m = 0,2 g; $[Cr^{3+}] = [Fe^{3+}] = 500$ ppm; temps de contacte = 45 min ; $pH_i = 2,04$ ; $T = T_{\text{ambiante}}$ .....	42
<b>Figure III.16 :</b>	Courbe de l'expression linéaire de Langmuir pour le chrome (III)...	44
<b>Figure III.17 :</b>	Courbe de l'expression linéaire de Langmuir pour le fer (III).....	44
<b>Figure III.18 :</b>	Courbe de l'expression linéaire de Freundlich pour le chrome (III)..	46
<b>Figure III.19</b>	Courbe de l'expression linéaire de Freundlich pour le fer (III).....	46
<b>Figure III.20 :</b>	L'évolution du rendement d'extraction de Cr (III) et Fe (III) en fonction de la température, V = 10 mL; m = 0,2 g; temps de contacte = 45 min ; $pH_i = 2,02$ ; vitesse d'agitation = 600 tpm.....	48
<b>Figure III.21:</b>	L'évolution du $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ pour les deux métaux (Cr (III) et Fe (III)), V = 10 mL; m = 0,2 g; temps de contacte = 45 min; $pH_i = 2,02$ ; vitesse d'agitation = 600 tpm.....	50
<b>Figure III.22:</b>	L'évolution du rendement Cr (III) et Fe (III) en fonction de la	

	nature du sel. $V = 10$ mL, $m = 0,2$ g; temps de contact = 45 min ; $pH_i = 2,27$ ; vitesse d'agitation = 600 tpm ; $T = T_{\text{ambiante}}$ .....	52
<b>Figure III.23:</b>	L'évolution du rendement Cr (III) et Fe (III) en fonction de l'ajout de NaCl ; $V = 10$ mL; $m = 0,2$ g; temps de contact = 45 min ; $pH_i = 2,27$ ; vitesse d'agitation = 600 tpm ; $T = T_{\text{ambiante}}$ .....	53
<b>Figure III.24:</b>	Effet de la concentration de l'éluant sur la désorption, $V = 10$ mL; $m = 0,2$ g; temps de contact = 60 min ; vitesse d'agitation = 600 tpm ; $T = T_{\text{ambiante}}$ .....	55
<b>Figure III.25:</b>	Spectre IR de la résine Chelex 100 avant et après l'extraction des deux métaux.....	56

### LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1 :</b>	Propriétés de la résine.....	16
<b>Tableau II.1 :</b>	Les réactifs utilisés.....	19
<b>Tableau III.1:</b>	Résultats de l'effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption de Cr (III) et Fe (III).....	28
<b>Tableau III.2 :</b>	Résultats de l'équation du pseudo premier ordre de mélange Cr (III) et Fe (III).....	31
<b>Tableau III.3 :</b>	Résultats de l'équation du pseudo seconde ordre du mélange Cr (III) et Fe (III).....	32
<b>Tableau III.4 :</b>	Paramètres cinétiques de la diffusion de Cr (III) et Fe (III) dans la résine Chelex 100.....	37
<b>Tableau III.5 :</b>	Constantes de l'application d'isotherme de Langmuir pour le chrome (III) et le fer (III).....	45
<b>Tableau III.6 :</b>	Constantes de l'application d'isotherme de Freundlich pour le chrome (III) et le fer (III).....	47
<b>Tableau III.7 :</b>	Les paramètres thermodynamique ( $\Delta H$ , $\Delta S$ ) calculé à partir de la figure III.21.....	50
<b>Tableau III.8 :</b>	Calculs d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) à différentes températures.....	50
<b>Tableau III.9 :</b>	Interprétation du spectre IR avant et après l'extraction.....	56

## Résumé

La pollution par les métaux lourds constitue un problème de santé publique qui doit interpeller les autorités de la protection de l'environnement pour apporter des solutions appropriées. L'objectif de ce travail porte sur l'extraction liquide-solide du mélange chrome (III) et fer (III) par la résine Chelex100. L'étude expérimentale a permis de clarifier l'influence de certains paramètres opératoires. Les résultats ont montré que le rendement d'extraction et la capacité de sorption de Cr (III) et Fe (III) par la résine Chelex 100 augmentent moyennement avec le temps, l'équilibre est atteint au bout de 45 minutes pour les deux métaux. Le modèle cinétique du pseudo second ordre est plus adéquat pour décrire le processus de sorption, la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du Cr (III) et du Fe (III). L'étude thermodynamique a montré que le processus d'extraction est exothermique.

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

## Abstract

The pollution by heavy metals is a public health problem that needs challenged the authorities of environmental protection to provide adequate solutions. The objective of this work focuses on the solid-liquid extraction of the mixture chrom (III) and iron (III) by the resin Chelex100. The experimental study has allowed clarifying the influence of certain operating parameters .The results showed that the yield on extraction and the capacity of sorption of Cr (III) and Fe (III) by the resin Chelex100 increase averagely in time. Equilibrium is reached after 45 minutes for the two metals. The kinetic model of the pseudo second order most appropriate to describe the sorption process, the sorption capacity increases with increasing the initial concentration of Cr (III) and Fe (III). The thermodynamic study showed that the extraction process is exothermic.

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

## ملخص

إن ظاهرة التلوث بالمعادن الثقيلة من أهم مشاكل الصحة العامة و التي تحتاج إلي تدخل مصالح حماية البيئة لإيجاد الحلول

المناسبة. الهدف من هذا البحث هو دراسة إمكانية استخدام عملية الفصل سائل - صلب من خليط الكروم (III) و الحديد (III) بواسطة مركب كيميائي تجاري (كلكس 100). سمحت الدراسة التجريبية بتوضيح تأثير بعض العوامل العملية. حيث أظهرت النتائج أن مردود الاستخلاص و قدرة امتصاص الكروم (III) و الحديد (III) من قبل المركب (كلكس 100) تتزايد وسطيا مع الوقت حيث الوصول إلي التوازن لا يتطلب أكثر من 45 دقيقة بالنسبة للمعدنين. النموذج الحركي من الدرجة الثانية هو الأنسب لوصف عملية الامتصاص. قدرة الامتصاص تزيد بزيادة التركيز الابتدائي للكروم (III) و الحديد (III). أظهرت دراسة الديناميكية الحرارية ان عملية الاستخلاص هي ناشرة للحرارة.

**الكلمات المفتاحية:** المعادن الثقيلة, استخلاص السائل-الصلب , مركب راتنجي ,نموذج الحركية ,نموذج الانتشار ,العوامل الحرارية.