

I.9.5 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physicochimique de séparation et de concentration de composés ou d'éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelée solvant. Le procédé d'extraction liquide-liquide a été initialement utilisé par l'industrie nucléaire pour le traitement des minerais d'uranium ou de thorium, la fabrication du zirconium, le recyclage des combustibles irradiés. Actuellement cette méthode est employée pour l'extraction sélective d'un métal à partir de solutions de lixiviation. L'opération consiste à agiter les solutions de lixiviation avec un solvant organique non miscible à l'eau. Le métal est extrait sélectivement par la phase organique laissant toutes les impuretés solubles dans la phase aqueuse.

De nombreux métaux sont récupérables par cette technique: cuivre, plomb, nickel, zinc, cadmium, manganèse, molybdène et vanadium. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la perte d'extractants qui sont très chers. Cependant, la principale application de cette méthode est la purification de l'acide phosphorique provenant des bains de brillantage chimique de l'aluminium à l'aide de tri-butyle de phosphate (Boutemine, 2009).

Stenstrom, (1987) a développé un model thermodynamique pour l'extraction du cadmium(II) contenu dans un mélange d'acide phosphorique (0.02 à 6 M) et chlorhydrique (0.005 à 0.10 M) par une amine tertiaire. Ce modèle permet de calculer l'extraction de cadmium et la co-extraction des acides phosphorique et chlorhydrique. Il a utilisé le modèle de Bromley pour calculer les coefficients d'activité dans la phase aqueuse. Il a également déterminé la constante thermodynamique de l'équilibre d'extraction ($\text{Log}K = 10.23$). L'auteur a montré que le taux d'extraction du cadmium augmente avec la concentration d'acide phosphorique. L'extraction du cadmium d'une solution d'acide phosphorique à différentes concentrations (0.7-8.8 M) par le Cyanex 302 dilué dans le kérosène a été étudiée par Almela et al., (1998). Après les traitements numérique et graphique des résultats, ils ont proposé la formation, dans la phase organique, d'une espèce métallique $\text{CdR}(\text{HR})$. La valeur de la constante d'équilibre augmente avec la concentration d'acide phosphorique dans la phase aqueuse par contre une faible concentration de Cyanex 302 est suffisante pour éliminer quantitativement le Cd(II) d'une solution d'acide phosphorique. Ocio et al., (2004) ont aussi étudié l'élimination du cadmium d'une solution d'acide phosphorique (0.4-7.3 M) mais par un autre extractant qu'est le Cyanex 301. Les

résultats de cette étude ont montré que la constante d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique.

Ouejhani et al., (2003) ont étudié l'extraction liquide-liquide de chrome hexavalent de l'acide chlorhydrique par le tributylphosphate (TBP). Cette technique a été appliquée dans la récupération de Cr(VI) des eaux usées, l'optimisation des conditions pour l'extraction quantitative est évaluée par l'étude de la variation de différents paramètres expérimentaux : la période d'agitation, le pH de la phase aqueuse, la concentration de l'acide chlorhydrique, la concentration d'extractant et le rapport phase aqueuse phase liquide. Ils ont trouvé que le Cr(VI) est bien éliminé et que le (TBP) a une grande sélectivité pour le Cr(VI).

I.9.6 Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé très utilisé dans les ateliers de traitement de surface. D'une part pour la récupération des matières premières et d'autre part pour contrôler la pollution aqueuse. Les techniques d'échange d'ions sont connues depuis très longtemps mais l'utilisation de celle-ci dans l'industrie de traitement de surface est récente. Costa, (1952) est le premier qui a utilisé l'échange d'ions pour éliminer les métaux polluants des eaux de rinçage en employant une résine échangeuse de cations de polystyrène sulfonée. Il a montré que cette résine n'était pas stable à des concentrations en acide supérieures à 150 g.L^{-1} .

Les eaux résiduelles ayant fait l'objet d'une détoxification classique, peuvent encore contenir des concentrations résiduelles en métaux lourds de l'ordre de 0.1 à 10 mg.L^{-1} . Les résines échangeuses d'ions qui sont particulièrement performantes pour l'épuration de solutions diluées, peuvent donc être utilisées comme traitement de finition. Des résines cationiques ou complexantes qui présentent une sélectivité marquée pour toute une série de métaux lourds et de métaux de transition, permettent d'atteindre des teneurs résiduelles inférieures à 0.1 mg.L^{-1} (De Dardel, 1998).

L'échange d'ions sur résines est utilisé également dans le traitement des rejets de centrales nucléaires, où certains rejets sont traités sur résines pour retenir les produits radioactifs : cobalt, argent, césium, manganèse, iode, antimoine, bore ... etc. Dans ce cas, on ne régénère pas les résines : elles sont enfûtées et envoyées dans un centre de détoxification. Dans ce type de traitement, on peut mettre en œuvre des résines classiques et des résines spécifiques (Boeglin, 1998).

Récemment, la dépollution d'une solution contenant les cations métalliques (Pb(II), Ni(II) et Cd(II)), en utilisant le textile échangeur d'ions issu de la modification d'un polyester, a été testé (Ducoroy et al., 2007). Le procédé consiste à immerger un échantillon de textile échangeur de cations dans une solution contenant les différents cations métalliques. Les résultats obtenus montrent que le matériau modifié est efficace pour l'élimination des ions (Pb(II), Ni(II) et Cd(II)).

I.9.7 Techniques membranaires

Ces procédés ont pour principales caractéristiques communes de ne pas comporter de changement de phase au cours de la séparation, d'utiliser des différences de pression, de concentration ou de potentiel comme force motrice et de mettre en œuvre des membranes perméables à l'eau ou perméables aux anions ou aux cations. Fondamentalement en séparation membranaire, on assiste à un transfert de solvant ou de soluté à travers une membrane semi-perméable ou microporeuse toutes les fois qu'une différence de potentiel chimique et/ou électrochimique existe entre les deux faces de la membrane.

En réalité, les procédés d'usage courant pour l'élimination et la récupération des métaux lourds, sont l'osmose inverse (OI), l'électrodialyse (ED) et l'électro-électrodialyse et, à degré moindre, la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF) et la nanofiltration (NF). Les trois premiers permettent à l'heure actuelle d'effectuer la détoxification des bains de rinçage des installations de traitement de surface.

I.9.7.1 Membranes de filtration

Les techniques de MF, UF et NF continuent d'être étudiées à l'échelle laboratoire pour l'extraction des métaux lourds (Blöcher et al., 2003 ; Bougen et al., 2001 ; Petrov et al., 2004 ; Qdais et al., 2004). Les résultats de Qdais et al. (2004) montrent que l'OI et la NF permettent des taux d'épuration en Cu(II) et Cd(II) très élevés 98-99 % pour l'OI et 90 % pour la NF. Le traitement d'eaux usées industrielles par OI fait baisser la concentration en métaux lourds de 500 à 3 ppm, ce qui conduit à un rendement d'extraction de 99.4 %.

Ces techniques de filtration sont souvent utilisées dans des couplages de procédés :

- Flotation/filtration pour la réduction de la concentration en Cu(II), Ni(II), Zn(II) dans des eaux usées industrielles (Blöcher et al., 2003) ; des concentrations inférieures à 0,05

mg.L⁻¹ ont été obtenues à partir de concentrations initiales de 474, 3.3 et 167 mg.L⁻¹ en chacun des ions, respectivement.

- Complexation/ultrafiltration pour la récupération sélective du Cu(II) en présence de Pb(II), Fe(II) et Mn(II) a été testée (Petrov et al., 2004) ; le faible rapport de complexation du Cu(II) par la carboxyl-méthyl-cellulose (CMC) permet son extraction par UF qui est suivie par une étape de décomplexation à faible pH. Des expériences comparatives ont été réalisées avec (i) : des solutions synthétiques ne contenant que des ions Cu(II); (ii) : des solutions synthétiques contenant en plus du Cu(II) des ions Pb(II), Fe(II) et Mn(II); (iii) : des eaux de drainage de mines. Dans les trois cas, un taux d'élimination du cuivre approchant les 99 % a été obtenu, cependant la destruction des complexes de métaux lourds dans les eaux résiduaires réelles, limite la récupération du cuivre à 80 %.

Un pilote semi continu d'UF amélioré par l'utilisation d'un polymère pour la récupération du Cadmium et du Plomb a été élaboré par Canizares et al., (2005). Ce procédé comprend deux étapes: la 1^{ière} consiste à faire réagir l'eau contenant les métaux lourds avec le ligand polymère, soluble dans l'eau, pour former des complexes macromoléculaires qui vont être ensuite retenus par la membrane d'UF. La 2^{ème} étape consiste en la régénération du matériau polymère pour être réutilisé. Ils ont optimisé les paramètres hydrodynamiques pour éliminer des polluants. L'influence du pH sur la rétention du métal et sur la régénération du polymère a été étudiée. Afin d'estimer les paramètres opératoires et les dimensions du pilote à l'échelle industrielle un modèle mathématique a été développé.

I.9.7.2 Electrodialyse (ED)

L'électrodialyse (ED) est un procédé électromembranaire largement étudié pour l'extraction et la récupération d'ions, notamment dans le cas des métaux lourds (Mohammadi et al., 2004 ; Santarosa et al, 2002 ; Marder et al, 2003).

Mohammadi et al., (2004) ont étudié l'extraction des ions Pb(II) par ED avec différents types de membranes commerciales et sous diverses conditions expérimentales de température (25, 40 et 60°C), concentration (100, 500 et 1000 ppm), débit (0.07, 0.3, 0.7, 0.9 et 1.2 mL s⁻¹) et tension (10, 20 et 30 V). Les résultats montrent qu'une augmentation de tension et de température augmente les performances du procédé, et que le pourcentage de séparation diminue avec l'augmentation de débit et de concentration.

Dans leurs travaux de recherche sur la récupération du nickel et du zinc à partir d'effluents industriels de concentration 50 ppm, [Santarosa et al., \(2002\)](#) ont comparé une membrane à base de résine époxy-zéolite (MZA) et la membrane commerciale Nafion[®]417. Ils ont montré que la membrane synthétique (MZA) est aussi efficace que la membrane commerciale Nafion[®]417.

Dans une autre étude, [Marder et al., \(2003\)](#) ont traité par électrodialyse une solution synthétique contenant du cadmium et du cyanure. Les résultats montrent que l'élimination de ces éléments dépend de la densité de courant et se trouve limitée par le dépôt de cadmium sur la membrane échangeuse de cations du côté diluât. Les expériences réalisées à 20 mA.cm^{-2} pendant 240 min donnent un taux d'élimination de 86 % pour $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ et de 95 % pour CN^- .

[Luciano et al., \(2004\)](#) ont étudié également la possibilité d'éliminer le cadmium des eaux résiduelles d'électrolyse par ED. Ils ont constaté que l'efficacité de la méthode est limitée par la précipitation du cadmium sur la surface de la membrane échangeuse d'ions, tandis que la présence d'autres métaux dans les eaux résiduelles tels que le fer, le cuivre, chrome influent sur la réutilisation du cadmium dans les bains d'électrolyse.

I.9.8 Procédés couplant électrodialyse/échange d'ions

La combinaison des procédés d'ED et d'EI sur résines, procédé d'EDI est également de plus en plus étudiée pour l'élimination de traces de métaux lourds ([Yeon et al., 2004](#), [Grebenyuk et al., 1996](#) ; [Grebenyuk et al., 1998](#) ; [Linkov et al., 1998](#) ; [Vasilyuk et al. 2004](#) ; [Dzyazko et al., 2004](#) ; [Spoor et al., 2001](#) ; [Spoor et al., 2002](#) ; [Souilah et al., 2004](#)).

La possibilité de réutiliser des eaux usées d'une usine d'électrolyse contenant des métaux lourds: Zinc, Cuivre, Cadmium et Plomb en petites quantités a été étudiée par [Souilah et al., \(2004\)](#). Les techniques testées sont: l'ED, l'EI sur résine et l'EDI. Les facteurs de concentration obtenus sont : $\text{Zn} = 84$, $\text{Cd} = 49$ et $\text{Cu} = 33$. L'application d'une densité du courant égale à 40 mA.cm^{-2} pendant 1400 min a permis d'obtenir une eau de haute pureté dont la conductivité et la salinité sont $40 \mu\text{S}$ et 0.05 g.L^{-1} respectivement. Les résultats montrent que l'EDI présente l'avantage de la purification de l'eau usée avec récupération des métaux lourds et l'élimination de la phase de régénération chimique.

[Vasilyuk et al., \(2004\)](#) ont étudié l'influence de la dureté de l'eau sur l'élimination du cuivre. Dans le procédé hybride échange d'ions-électrodialyse, deux types d'échangeurs d'ions ont été testés : organiques (Dowex HCR-S et Dowex 50WX-2) et inorganiques (zirconium phosphates ZrP-1 et ZrP-2). Le degré d'élimination des ions Cu(II) est plus élevé avec les échangeurs

inorganiques (10 fois supérieur pour l'échangeur ZrP-2) qu'avec les échangeurs organiques. Ceci est expliqué par la grande sélectivité des échangeurs inorganiques envers les ions Cu(II) en solution dans une eau dure.

L'efficacité du procédé d'EDI a également été prouvée pour la purification d'effluents contenant des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} (Dzyazko et al., 2004 ; Spoor et al., 2001 ; Spoor et al., 2002 ; Grebenyuk et al., 1996 ; Grebenyuk et al., 1998 ; Linkov et al., 1998). Dzyazko et al. (2004) ont montré que la résine Dowex HCR-S était plus efficace que les résines Dowex MSC-1, Purolite C100E et KU 2-8 pour l'élimination du Ni(II) en solution diluée.

Feng et al., (2007), dans leur travail, ont étudié la possibilité d'éliminer les cations métalliques des eaux usées de traitement de surfaces contenant les ions Ni^{2+} et de purifier les eaux de rinçage contenant cinq ions métalliques (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Cr^{3+}) par EDI. Les paramètres influençant l'ER de la résine, chargée en ions Ni^{2+} , ont été optimisés. Les résultats montrent que l'addition d'une petite quantité de Na_2SO_4 dans la solution d'électrode, l'augmentation modérée de la tension appliquée et la concentration initiale des ions métalliques entraînent un effet important sur la régénération de la résine. Les résultats montrent que, pour le traitement d'effluents chargés en ions Ni^{2+} , dans les deux modes de fonctionnement, en circuit ouvert ou en circuit fermé, le rendement faradique est acceptable 33-38% et le taux d'élimination des ions Ni^{2+} est supérieurs à 99.8 %. Pour la purification des eaux de rinçage, quelque soit la concentration initiale en ions métalliques, le taux d'élimination peut atteindre 99.8 %. La concentration des ions métalliques dans l'eau purifiée varie de 0.03-0.09 mg.L^{-1} pour le nickel, 0.07-0.10 mg.L^{-1} pour le cuivre, 0.06-0.15 mg.L^{-1} pour le zinc, 0.07-0.10 mg.L^{-1} pour le cadmium et 0.08-0.17 mg.L^{-1} pour le chrome.

Des essais d'élimination des ions Cu^{2+} ont été réalisées par Arar et al., (2011) en utilisant l'EDI sur résine échangeuses de cations Purolite C150-PLH. Leur étude a montré que le transport des ions Cu^{2+} dans le compartiment cathodique a été efficacement amélioré par l'augmentation de la concentration initiale des ions Cu^{2+} dans la solution d'alimentation. La concentration du Cu^{2+} a diminué jusqu'à 0.49 mg.L^{-1} pour une concentration initiale de 5 mg.L^{-1} et jusqu'à 1.7 mg.L^{-1} pour une concentration initiale de 25.0 mg.L^{-1} . En outre, la concentration des ions Cu^{2+} dans le compartiment cathodique augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2SO_4 circulant dans les compartiments d'électrodes.

Un autre procédé résultant du couplage de l'ED et l'EI a été découvert par Spiegler et Coryell, (1951) qui est l'électropermutation (EP). Les processus du procédé d'EP sur une résine

échangeuse d'ions ont été décrits par [Strathmann et Kock, \(1980\)](#) en traitant des solutions contenant du plomb. Ce procédé permet de régénérer une résine échangeuse de cations et d'extraire en continu des traces de métaux lourds et les reconcentrer. Ce procédé est moins étudié, et il a été mis en œuvre à l'échelle laboratoire, avec des textiles échangeurs d'ions pour l'extraction du plomb, du zinc et du chrome ([Ezzahar, a,b1996](#) ; [Basta, 1998](#) ; [Kourda, 2000](#)).

Dans ces travaux, les expériences ont été conduites selon deux voies :

- Une électro-extraction en continu durant laquelle la fixation des cations apportés par la solution qui circule sur le textile échangeur de cations, la régénération par voie électrochimique du textile et le transfert des cations à travers la membrane échangeuse de cations, se font simultanément,
- Une électro-extraction en discontinu qui s'effectue en deux étapes : une phase de fixation jusqu'à saturation du textile échangeur de cations suivie par une phase d'ER du textile.

Les résultats de cette étude montrent que dans le premier cas, d'électro-extraction en continu, la présence du textile améliore nettement les performances de l'ED de solutions diluées :

- D'une part, elle réduit la fuite ionique à la sortie de l'électrodialyseur permettant de travailler en simple passage et non en circuit fermé, ce qui est plus aisé lorsque les volumes de solution à épurer sont importants ;
- D'autre part, elle augmente la conductivité de la solution, ce qui engendre une baisse de la tension et par conséquent de la consommation énergétique.

Des taux d'épuration importants supérieurs à 95 % ont été obtenus pour des solutions initiales en Pb(II), Zn(II) et Cr(III) de 10, 25 et 20 mg L⁻¹, respectivement. L'avantage du procédé d'EP est de pouvoir simultanément extraire et reconcentrer les ions. Dans certaines conditions opératoires, la solution initiale a pu être reconcentrée d'un facteur de 10. Dans le deuxième cas, d'électro-extraction en discontinu, la faisabilité de régénérer les textiles par voie électrochimique a été démontrée puisque des taux de régénération de 90 % à 100 % ont été obtenus.

Enfin, dans les deux types d'expérience, l'utilisation de TEC à fonction sulfonique s'avère plus efficace que celle de TEC à fonction carboxylique bien qu'ils possèdent une capacité d'échange trois à cinq fois plus grande. En effet, la fonction carboxylique est mal adaptée aux procédés d'EP: sous forme protonée, elle est peu dissociée et donc peu conductrice ; avec les ions multivalents, elle donne des complexes, ces ions sont alors difficilement échangés. Dans tous les cas, une élévation de la tension du système est observée.

Lacour et Sandeaux, (2001) ont étudié l'élimination du Zn^{2+} et du Ag^+ par ER en utilisant différents types de textile. Ils ont étudié l'influence de la nature des groupements fonctionnels du textile (carbonate, sulfonate et phosphate) sur l'efficacité de l'élimination des métaux ainsi que l'influence de la présence des ions Ca^{2+} , Cu^{2+} et du complexant fort (EDTA) qui entraînent une diminution de l'efficacité d'élimination des cations Zn^{2+} .

Afin d'examiner les phénomènes de transports dans un procédé hybride couplant l'ED à l'EI, Mahmoud et al., (2003) ont appliqué ce procédé pour l'élimination des ions Cu^{2+} . Leur étude visait à enquêter sur les deux étapes du processus de traitement, à savoir l'adsorption des cations sur le lit de résine et l'électromigration sous champ électrique. Pour cet objectif, deux résines ayant différents degré de réticulation (2 et 8%) ont été utilisées. Les auteurs ont montré que les flux de transfert d'ions vers le compartiment cathodique et le rendement de transport électrique sont considérablement réduits pour les résines imprégnées partiellement. Le flux de courant électrique est fortement favorisé par la présence d'ions très mobiles dans la phase solide (résine) tels que les protons. Composition non uniforme du lit de résine modifie considérablement le processus de régénération de la résine et les rendements de transfert d'ions.

Smara et al., (2005) ont étudié l'électroextraction de certains cations métalliques (Pb(II) , Cd(II) , Cu(II) , Zn(II)) des solutions diluées par EP sur résine échangeuse de cations forte. L'extraction des cations a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres opératoires tels que : la densité de courant appliquée, le débit d'alimentation, la concentration du cation à éliminer et la nature de l'électrolyte support. Malgré la saturation de la résine par le cation étudié avant son introduction dans le compartiment d'alimentation, le taux d'élimination était élevé et de l'ordre de 99 %, ainsi que le transfert du cation dans le compartiment de concentration. Les auteurs ont conclu que le procédé d'EP apparaît particulièrement favorable pour l'élimination et la récupération des ions métalliques indésirables présents en trace dans les effluents industriels.

Dans un autre étude plus récente, Smara et al., (2007) ont appliqué l'EP pour l'élimination des métaux lourds contenus en mélange dans des solutions diluées et à différents rapports de concentrations. Les résultats montrent que la séquence d'élimination et de transfert des métaux est comme suit: $\text{Pb(II)} \gg \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ et que l'affinité de la résine est élevée pour les ions Pb(II) , comparée à celles pour les autres ions métalliques. Les flux des cations métalliques concurrentiels vers la solution receveur dépendent de leur concentration et diffusivité dans la résine et par conséquent, de l'affinité relative de la résine pour ces espèces ioniques. Les auteurs ont également réussi à épurer à 98 % une solution contenant les quatre cations où chacun présent

à une concentration égale à 40 ppm.

Mahendra et al., (2013) ont appliqué l'EP sur une résine cationique macroporeuse (AMP-PAN) pour la séparation des ions Cs^+ . La résine a été chargée préalablement avec le Cs^+ avant le procédé. La séparation de césium a été effectuée à différentes densités de courant (16 à 24 mA.cm^{-2}), différentes concentrations des ions ammonium régénérant (0.27-1.4 M), et avec différentes capacités d'adsorption de la résine AMP-PAN. Les taux d'élimination ont augmenté avec la diminution de la capacité d'échange du AMP-PAN. L'efficacité d'élimination du Cs^+ augment avec l'augmentation de la densité du courant. Le pH de la solution traitée et diminue d'une façon remarquable ($\text{pH} > 4$) juste après quelques minutes de fonctionnement. Dans des conditions opératoires optimisées, cette technique atteint à un rendement d'élimination supérieure à 80 % dans 30 heures de fonctionnement du procédé.

Conclusion

Dans cette revue bibliographique, nous avons présenté des généralités sur la pollution des eaux par les métaux lourds ainsi que son impact sur l'environnement, et les différentes techniques adoptées au traitement de ce type de pollution. L'objectif des travaux présentés dans cette thèse est d'appliquer une technique hybride couplant l'ED à l'EI pour l'élimination et la reconcentration des métaux lourds des solutions de faibles concentrations, afin de permettre par la suite leur récupération par électro-déposition. Cette technique est appelée EP ou encore ER continue. Le principe, les avantages de l'EP ainsi que les caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions utilisés dans cette technique (membranes, résines et textiles échangeurs d'ions) seront décrits en détaille dans le prochain chapitre.

Dans l'expérimental, on s'intéresse principalement à l'étude des paramètres physico-chimiques influençant l'élimination des cations métalliques par EP, ainsi que les phénomènes qui gouvernent le processus du procédé et la corrélation qui existe entre eux. Les études d'EP réalisées jusqu'à présent ont généralement été effectuées pour l'élimination des cations ou des anions sans aucune sélectivité. Nous nous sommes donc intéressés dans une dernière partie à l'amélioration de l'élimination sélective des métaux lourds d'un mélange contenant plusieurs cations.