

**République Algérienne Démocratique et populaire**

**وزارة التعليم العالي و البحث العلمي**



**MOHAMED BOUDIAF MSILA UNIVERSITY**

**جامعة محمد بوضياف\_مسيلة**

**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M'SILA**

**Année universitaire: 2020\_2021**

**FACULTE DES SCIENES**

**DEPARTEMENTS DE CHIMIE**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

En vue de l'obtention du diplôme de master en chimie analytique et environnement

**3<sup>ème</sup> Cycle (LMD)**

**Éliminations des ions sulfates par la résine  
échangeuses d'anions A400E**

**Domaine :** Science de la Matière

**Spécialité:** Chimie Analytique et Environnement

**Présentées par :** BADRA Marwa

BOUAZIZ Zineb

**Directeur de Mémoire:** Dr. CHEKIOUA Abla

**Dr.** Université de M'sila

**Devant le jury**

**Président:** M. DJEHICHE

**Dr.** Université de M'sila

**Examineur:** Dr. S. CHETIOUI

**Dr.** Université de M'sila

**Examineur:** N. BEN NABILA

**MAA.** Université de M'sila

## **Résumé :**

La plupart des techniques de purification des eaux utilisées actuellement sont efficaces, mais onéreuses en exploitation. L'échange d'ions est en revanche un procédé simple et économique pour la purification des eaux polluées.

Dans ce travail la technique d'échange faisant usage de la résine anionique Purolite A400E, a été utilisée afin d'éliminer les ions sulfates des eaux. Nous avons étudié : Les propriétés physico-chimique de la résine Purolite A400E (la capacité d'échange, le taux de gonflement et l'humidité), détermination des ions présents dans la résine (nombres d'ions total, fixés et sorbés). Les résultats ont montré que le nombre d'ions sorbés augmente avec la concentration de la solution.

**Mots clés:** Résine, Echange d'ions, Sulfates.

**Abstract:**

Most of the techniques used to date in the elimination of sulphate from waters are efficient but expensive. Ion exchange process is however a simple and economical process is.

In this work, the ion exchange technique making use of the anionic resin **Purolite A400E** has been used in order to eliminate ions from water.

The physico-chemical properties of the resin have been determined. These include the exchange capacity, the swelling factor and humidity, and the determination of ions present onto the resin (total ions number, ions fixed and sorbed).

The results showed that the number of sorbed ions increases with the concentration of the solution.

**Key word :** *Resin, sulphate , Ion exchange,*

**الملخص :**

إن معظم تقنيات إزالة شوارد الكبريت من المياه الملوثة المستعملة حالياً، صالحة للتطبيق لكنها مكلفة جداً خلال استعمالها في الوحدات الصناعية.

التبادل الشاردي تقنية بسيطة و اقتصادية لإزالة شوارد الكبريت من المياه.

في هذا البحث استعملنا تقنية التبادل الشاردي التي تستدعي استخدام الراتنج ذو الطابع الشاردي السلبي من أجل إزالة شوارد الكبريت من المياه.

قمنا بدراسة الخصائص الفيزيو- كيميائية للراتنج على سبيل الحصر: قدرة التبادل، نسبة الانتفاخ و نسبة الرطوبة. تحديد عدد الشوارد الموجودة داخل الراتنج (عدد الشوارد الكلي، عدد الشوارد المثبتة و عدد الشوارد المتشربة).

بينت النتائج أن تشرب الكهروليت تتزايد مع زيادة التركيز الخارجي للمحلول .

**الكلمات الدالة :** راتنج، الكبريت ، التبادل الشاردي.

## *Remerciements*

*Avant tout, nous remercions Allah tout puissant de nous avoir guidés tout au long de notre vie, et de nous donner le courage et la patience pour passer tous les moments difficile l'opportunité de mener à bien ce travail et de pouvoir le mettre entre vos mains aujourd'hui*

*Ce mémoire Pour remercier chaleureusement Dr. CHEKIOUA Abla notre superviseur, qui nous a honoré pour avoir dirigé ce travail.*

*Ensuite, Nous tenons à remercier les membres de jury : Dr.M. Djehiche ; Dr.S. Chetiuoi, et MAA. N.Ben Nabila.*

*Nous remercions aussi cordialement tous les professeurs qui nous ont donné les bases de la science et de la chimie et tous ceux qui ont participé directement ou indirectement et ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Sans oublier tous les personnels de laboratoire, Qui nous a accueillis dans leur laboratoire pour la réalisation des analyses des notre expérience et toute notre famille , merci pour votre encouragement et votre soutien.*

*Enfin, nos sincères remerciements à tous ceux qui nous ont soutenus durant ce long voyage.*

*Est aujourd'hui l'occasion de remercier toutes les personnes qui ont coopéré à ce travail.*



*Nous dédions ce travail à Dieu, le Compatissant, le  
Miséricordieux et remercions Dieu pour Sa grâce*

*Nous dédions ce travail à nos parents et à nos frères et  
sœurs.*

*Merci pour votre soutien et vos encouragements, avec  
tous vos sentiments de gratitude*

## *Liste Des Tableaux*

### **Chapitre I**

**Tableau I.1:** Valeurs de référence proposées par différents organismes.....07

### **Chapitre III**

**Tableau III.1:** Caractéristiques physico-chimiques de la résine A400E.....26

**Tableau III.2:** Réactifs chimiques utilisés.....26

### **Chapitre IV**

**Tableau IV.1:** Résultats de l'indice de gonflement.....31

**Tableau IV.2:** Résultats du taux d'humidité.....31

**Tableau IV.3:** Résultats du nombre d'ions total .....32

**Tableau IV.4:** Résultats du nombre d'ions fixé.....33

**Tableau IV.5:** Résultats du nombre d'ions sorbés. ....34

**Liste Des Figures**

**Chapitre I**

**Figure I.1** : Les différentes origines de sulfate.....05

**Chapitre II**

**Figure II.1:** structure microscopique d'un grain de résine..... 11

**Figure II.2:** Schéma d'une macromolécule de résine échangeuse d'ions [Brun,1989]..... 12

**Figure II.3:** Polymérisation du styrène et réticulation par le di vinylbenzène.....13

**Figure II.4:** Exemple de squelette polyacrylique..... 14

**Figure II.5:** Préparation d'un échangeur de cation carboxylique .....15

**Figure II.6:** Préparation des échangeurs d'anions polystyrenique .....16

**Chapitre III**

**Figure III.1:** Résine anionique A400E.....25

**Figure III.2:** Méthode de dosage acide au basique.....26

**Figure III.3:** Schéma d'une macromolécule échangeuse d'ions.....29

**Chapitre IV**

**Figure IV.1:**Variation du nombre d'ion  $SO_4^{2-}$ total en fonction de la concentration de la solution étudiée... ..33

**Figure IV.2:** Variation du nombre d'ions  $SO_4^{2-}$ fixés en fonction de la concentration de la solution étudié .....34

**Figure IV.3:** Variation du nombre d'ions  $SO_4^{2-}$ sorbes en fonction de la concentration de la solution étudiée.....35

## Liste des abréviations et symboles

- EI*** : Echangeurs d'ions.
- I<sub>G</sub>*** : Indice de gonflement
- T<sub>H</sub>*** : Taux d'humidité
- EC*** : Echangeurs de cations.
- EA*** : Echangeurs d'anions.
- C<sub>SO4<sup>2-</sup></sub>*** : Concentration des sulfates en (**mol.L<sup>-1</sup>**).
- V<sub>solution</sub>*** : Volume de la solution d'équilibre en l
- V<sub>resine</sub>*** : Volume de la résine.
- C<sub>E</sub>*** : Capacité d'échange.
- Tg*** : Taux de gonflement.
- n<sub>t</sub>*** : nombre total.
- n<sub>f</sub>*** : nombre d'ions fixés.
- n<sub>s</sub>*** : nombre d'ions sorbés.
- (ne)<sub>f</sub>*** : Nombre d'équivalent final.
- (ne)<sub>i</sub>*** : Nombre d'équivalent initial.
- MES*** : Matière en suspension.
- V<sub>f</sub>*** : Volume de la résine à l'état humide.
- V<sub>i</sub>*** : Volumes de la résine l'un à l'état sec.
- M<sub>f</sub>*** : Masse de la résine après séchage en gramme.
- m<sub>i</sub>*** : Masse de la résine avant séchage en gramme.
- V<sub>résine</sub>*** : Volume de la résine.
- n<sub>e</sub>*** : Nombre d'équivalent gramme.
- Ve*** : Volume prise d'essai de l'échantillon à titrer.
- N<sub>a</sub>*** : Normalité de la solution, éq / l.

- $V_b$  : Volume de la base en  $\text{éq/l}$ .
- $V_T$  : Volume de la solution totale.
- $N_b$  : Normalité de la base en  $\text{éq/l}$ .
- $C_s$  : Capacité statique de la résine,  $\text{éq/l}$ .

## SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i> .....	01
------------------------------------	----

### **PARTIE THEORIQUE**

<b>CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES SULFATES ET SYNTHESSES DES METHODES ET LEUR ELIMINATION</b> .....	<b>03</b>
--	-----------

<b>I.GENERALITES SUR LES SULFATES ET SYNTHESSES DES METHODES ET LEUR ELIMINATION</b> .....	<b>04</b>
--	-----------

I.1 GENERALITE SUE LES SULFATES.....	04
--------------------------------------	----

I.1.1 Introduction .....	04
--------------------------	----

I.1.2 Origine des sulfates.....	04
---------------------------------	----

I.1.3 Rôle des sulfates.....	05
------------------------------	----

I.1.4 Besoins en sulfates .....	05
---------------------------------	----

I.1.5 Impact des sulfates sur la santé.....	05
---	----

I.1.6 L'utilisation des sulfates .....	07
--	----

I.1.7 Normes.....	07
-------------------	----

<b>I.2 Techniques D'éliminations</b> .....	<b>08</b>
--	-----------

I.2.1 Techniques d'élimination envisageable.....	08
--	----

<b>CHAPITRE II: Propriétés fondamental des résines échangeuse d'ions</b> .....	<b>10</b>
--	-----------

II .L'échange d'ions .....	11
----------------------------	----

II.1 Principes et définition.....	11
-----------------------------------	----

II.2 Classification granulaire des échangeurs.....	12
--	----

II.3 Structure des divers types d'échangeurs d'ions.....	13
--	----

II.3.1 Squelettes.....	13
------------------------	----

II.3.2 Groupes fonctionnels .....	14
-----------------------------------	----

II.4 Les résine échangeur d'ions.....	19
---------------------------------------	----

II.5 Autres types d'échangeurs.....	19
II.6 Régénération de la résine.....	19
II.7 L'utilisation.....	20
II.8 Propriétés physico-chimiques de la résine .....	20
II.8.1 La capacité d'échange d'ions.....	20
II.8.2 Stabilité et longévité.....	20
II.8.3 Masse volumique.....	21
II.8.4 Rétention d'humidité.....	21
II.8.5 Résistance au séchage.....	21
II.8.6 Stabilité osmotique.....	21
II.8.7 Gonflement.....	21
II.8.8 Affinité.....	22
II.8.9 Porosité.....	22
II.8.10 Taux de régénération.....	22
II.9 Traitement par résine échangeur d'ions.....	22

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES ET METHODES DE DOSAGE.....24**

#### **III.TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES ET METHODES DE DOSAGE**

III.1 Détermination de certains paramètres physico-chimiques.....	24
III.1.1 Présentation de la résine.....	25
III.1.2 Caractéristiques physico-chimiques de la résine A400E.....	26
III.1.3 Réactifs chimiques et Méthode de dosage.....	26
III.1.4 Capacité d'échange.....	27
III.1.5 Capacité statique.....	27
III.1.6 Détermination de l'indice de gonflement.....	28
III.1.7 Détermination du taux d'humidité.....	28

III.1.8 Nombre d'ions présents dans la résine.....	29
--	----

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

<b>CHAPITRE IV: Résultats et Discussions.....</b>	<b>29</b>
IV.1 Capacité d'échange.....	30
IV.2 Détermination de l'indice de gonflement.....	31
IV.3 Détermination du taux d'humidité.....	31
IV.4 Nombre d'ions présents dans la résine.....	32
IV.4.1 Détermination du nombre d'ions total $n_t$ : .....	32
IV.4.2 Détermination du nombre d'ions fixés $n_f$ .....	33
IV.4.3 Détermination du nombre d'ions sorbes $n_s$ .....	34
<i>Conclusion.....</i>	<b>36</b>
<i>Références Bibliographiques.....</i>	<b>39</b>

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***



**INTROUCTION GENERALE**

L'eau est un élément essentiel de la vie, La pollution de la ressource en eau se caractérise par la présence de micro-organismes, de substances chimiques ou encore de déchets industriels. Elle peut concerner les cours d'eau, les nappes d'eau, les eaux saumâtres mais également l'eau de pluie, la rosée, la neige et la glace polaire.

Les différentes activités humaines recourent à des dizaines de milliers de produits chimiques les eaux usées produites par les artisans, les commerçants, les établissements de soin, les collectivités mais également par les particuliers sont à l'origine de pollutions. Quant aux activités industrielles, elles sont responsables, pour moitié, des rejets polluants organiques (matières en suspension, produits azotés et phosphorés) et de la quasi-totalité des rejets toxiques (métaux, hydrocarbures, acides, matières) et de déséquilibre écologique en réchauffant les eaux. Tout d'abord des doses importantes de sulfate dans l'eau que vous buvez peuvent avoir un effet laxatif sur l'organisme. Le sulfate est susceptible dans ce cas de provoquer des diarrhées entraînant à la longue une grave déshydratation. Des troubles digestifs ainsi que des nausées peuvent survenir et entraîner chez certaines personnes des douleurs abdominales. Des sulfates sont rejetés dans l'environnement aquatique avec les déchets des industries qui emploient des sulfates et de l'acide sulfurique, comme les industries minières et les fonderies, les usines de papeterie kraft, les usines textiles et les tanneries le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) atmosphérique, formé par la combustion des carburants fossiles et les procédés de grillage utilisés en métallurgie, peut aussi contribuer à la teneur en sulfates des eaux de surface. On a souvent noté une corrélation entre les teneurs en sulfates des eaux de surface et les teneurs en dioxyde de soufre des émissions d'origine anthropique [4,5].

Pour limiter l'impact négatif du sulfate sur la santé, il existe de nombreuses méthodes, certaines d'entre elles utilisées dans des laboratoires spécialisés. Les trois principaux systèmes de traitement des eaux utilisées pour élimination du sulfate de l'eau sont osmose inverse, la distillation et échange d'ions [19]. Echange d'ions offre de grandes perspectives dans ce domaine d'application et elle a des avantages par rapport aux techniques classiques. En effet, l'échange d'ions permet d'éliminer les sulfates des eaux usées. Notre travail se focalise dans cette perspective.

Notre mémoire se subdivise en trois principales parties :

**\*La partie théorique**, est constituée de deux chapitres :

- **Le premier chapitre** : développe généralités sur les sulfates et synthèse des méthodes et leurs éliminations.

- *Le deuxième chapitre* constitue un rappel sur les résines et propriétés fondamentales des résines échangeuses d'ions.

**\*La partie expérimentale :**

- ✓ *Le troisième chapitre* : est consacré à l'étude des techniques expérimentales utilisées et méthodes de dosage.

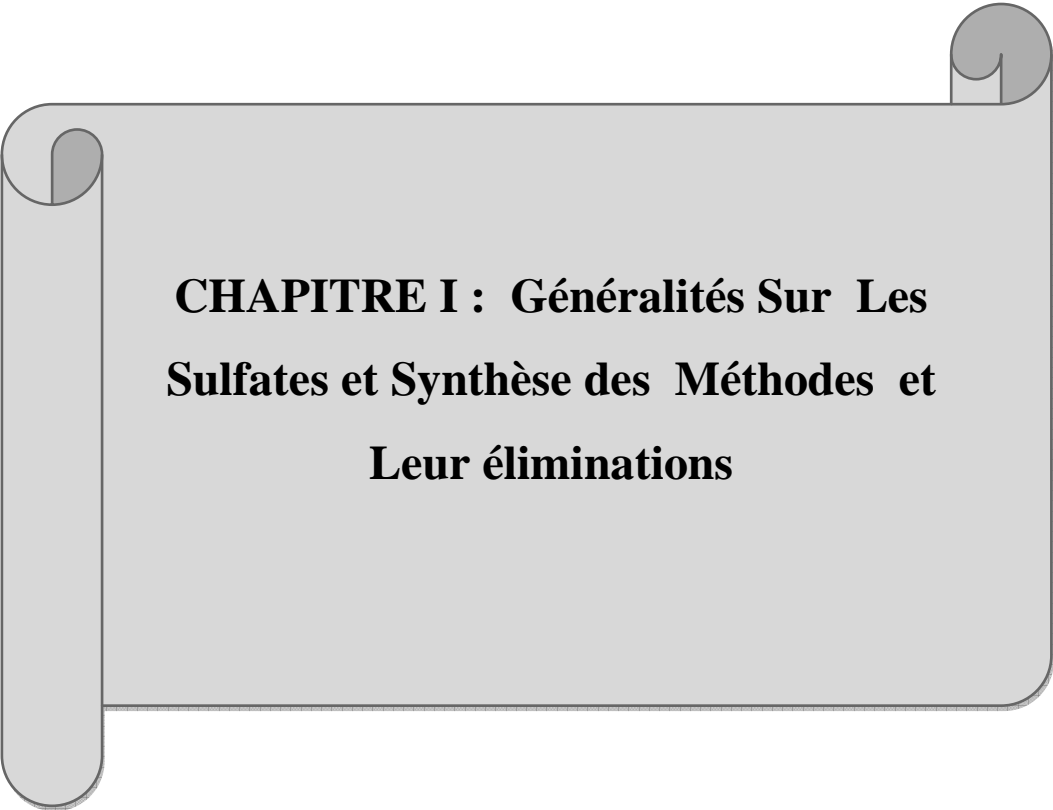
**\*Résultats et discussion :**

- ✓ *Le quatrième chapitre* : comprend l'ensemble des résultats de nos études effectuées ainsi que leur discussion, suivie de la conclusion générale. Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de l'université Mohamed Boudiaf M'sila.

***PARTIE***  
***THEORIQUE***

# ***CHAPITRE I***

*Généralités Sur Les Sulfates et  
Synthèse des Méthodes et Leur  
éliminations*



**CHAPITRE I : Généralités Sur Les  
Sulfates et Synthèse des Méthodes et  
Leur éliminations**

## **Chapitre I : Généralités Sur Les Sulfates et Synthèse des Méthodes et Leur éliminations**

Dans ce chapitre nous présenteront, dans un premier temps des généralités sur les sulfates, les propriétés ioniques et chimiques de ces éléments et leur utilisation

.

## I.GENERALITES SUR LES SULFATES ET SYNTHESSES DES METHODES ET LEUR ELIMINATION :

### I.1 GENERALITE SUE LES SULFATES :

#### I.1.1 Introduction :

Les sulfates ( $\text{SO}_4$ ) peuvent être trouvés dans presque toutes les eaux naturelles. L'origine de la plupart des composés sulfates est l'oxydation des minerais de sulfites, la présence de schistes, ou de déchets industriels. L'ion sulfate est un des éléments majeurs des composés dissous dans l'eau de pluie.

Des Concentrations importantes en sulfates dans l'eau que nous buvons peuvent avoir un effet laxatif important combiné avec le calcium et le magnésium, les deux éléments majeurs de la dureté de l'eau. Le sulfate peut être attaqué par une bactérie qui le réduit en sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Le niveau maximum de sulfate suggéré par l'OMS dans les lignes directrices de la qualité demandée pour l'eau destinée à la consommation, d'après les accords de Genève en 1993 est de 500mg/l. Les normes de l'UE qui sont plus récentes, 1998, complètes et strictes que les normes de l'OMS suggèrent un maximum de 250 mg/l en sulfates dans l'eau destinée à la consommation humaine. Alors que la N.M.03.7.001 relative à la qualité des eaux d'alimentation humaine a fixé la valeur maximale admissible à 400 mg/l [1].

#### I.1.2 Origine des sulfates :

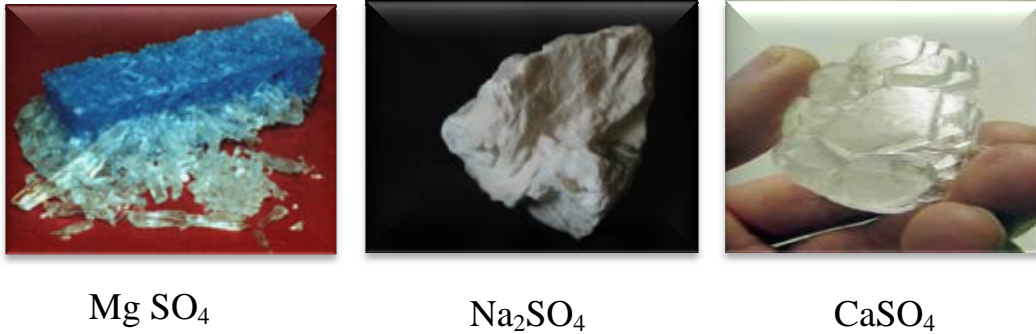
Certains sols et certaines pierres contiennent des minéraux de sulfates. Comme l'eau souterraine se déplace à travers ceux-ci, certains sulfates sont dissous dans l'eau. Le sulfate de magnésium est très agressif (double action).

\*  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$  (faible solubilité, alcalinité faible, pH faible).

\*  $\text{C}_3\text{A} + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 26\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (expansive).

\*L'attaque par le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CaSO}_4$  dans les sols) est plus lente en raison de sa faible solubilité. Elle conduit à la formation d'étrangéité expansive [1].

\* L'attaque par le sulfate de sodium (très soluble) ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) entraîne la formation d'étrangéité secondaire expansive.

 $\text{Mg SO}_4$  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  $\text{CaSO}_4$ **Figure I.1 :** Les différentes origines de sulfate

### I.1.3 Rôle des sulfates :

Les sulfates représentent la source majeure de soufre, un composant essentiel de nombreuses Protéines de la peau des ongles, des cheveux, et des hormones comme l'insuline. Sans lui ces Molécules n'ont pas la bonne forme et ne peuvent pas fonctionner. Il entre également dans la Composition de certaines vitamines, du cartilage, des tendons et des os. Par ailleurs, les sulfates accélèrent le transit intestinal [1].

### I.1.4 Besoins en sulfates :

L'apport journalier en acides aminés soufrés est estimé à 13-14 mg par kg de poids. Un régime qui apporte assez de protéines répond aux besoins de l'organisme [1].

### I.1.5 Impact des sulfates sur la santé :

On peut facilement trouver le soufre dans l'environnement sous forme de sulfure. Lors de différents procès, on rejette dans l'environnement des composés soufrés qui peuvent avoir des conséquences néfastes pour les animaux ou pour l'homme. Ces composés soufrés gênants sont aussi formés dans la nature lors de divers réactions la plupart du temps lorsque des substances qui ne sont pas naturellement présentes ont été ajoutées. Ces liaisons sont indésirables car elles ont souvent une mauvaise odeur et elles sont souvent toxiques. Globalement, les substances sulfuriques peuvent avoir sur la santé les effets suivants:

- Effets neurologiques et modification du comportement.
- Perturbation de la circulation sanguine.
- Problème au cœur.
- Problèmes aux yeux, problèmes de vision.
- Problème de reproduction.
- Dommages sur le système immunitaire.

- Désordre gastro-intestinal.
- Problème de fonctionnement du foie et des reins.
- Défaut de l'ouïe.
- Perturbation du métabolisme hormonale.
- Problème dermatologique.
- Suffocation et embolie pulmonaire [22].

### **I.1.6 L'utilisation des sulfates :**

Le sulfate de sodium est utilisé dans l'industrie textile, en particulier au Japon. Il réduit la quantité de charges négatives sur les fibres ce qui facilite la pénétration des teintures. Contrairement au chlorure de sodium, il a l'avantage de ne pas corroder les instruments en acier inoxydable utilisés pour la teinture. Comme charge blanche ou mate, voire comme fluidifiant et ajusteur de viscosité pratique, il est encore présent dans les encres et les colorants, les mélanges réfrigérants. Les autres utilisations du sulfate de sodium incluent le dégivrage des vitres, le nettoyage des moquettes et la fabrication d'amidon. Il est utilisé comme additif dans l'alimentation du bétail (numéro E514).

En laboratoire, le sulfate de sodium anhydre est utilisé comme agent de séchage pour les solutions organiques.

Le sel de Glauber, c'est-à-dire la mirabilite ou sulfate de sodium déca hydratée, était utilisé dans le passé comme laxatif. Il a également été proposé pour stocker la chaleur dans des systèmes passifs de chauffage solaire. Cette utilisation profite de ses propriétés de solubilité inhabituelle, ainsi que de sa chaleur de cristallisation élevée ( $78,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Il entre dans la composition des émulseurs anti incendie AFFF (Agent Formant un Film Flottant), notamment pour les extincteurs à eau pulvérisée avec additif<sup>5</sup>. Combiné à de l'éthanol, il rend l'eau des extincteurs avec additif irritant pour les yeux [4].

### **I.1.7 Normes :**

La présente Norme internationale spécifie une méthode par analyse en flux continu (CFA) permettant de déterminer la teneur en sulfates de différents types d'eaux (à savoir les eaux souterraines, l'eau potable et les eaux résiduaires).

Concernant l'eau de distribution, la référence de qualité est fixée à 250 mg/L par le code de la santé publique. Plusieurs recommandations et valeurs guides sont retrouvées dans la littérature (**tableau I.1**).

L'ion sulfate étant l'un des anions les moins toxiques, aucune valeur guide fondée sur des critères de santé n'est proposée par l'OMS.

En raison des effets gastro-intestinaux résultant de l'ingestion d'une eau de boisson à forte teneur en sulfates, l'OMS recommande que les autorités sanitaires soient informées lorsque la concentration de l'eau dépasse 500 mg/L. Elle précise que la présence de sulfates dans l'eau de boisson peut lui conférer un goût. Le seuil de détection gustative le plus bas est de 250 mg/L pour le sulfate de sodium (OMS, 2004a) [2].

**Tableau I.1** : Valeurs de référence proposées par différents organismes

Valeur directive	OMS	Santé Canada	US EPA
98/83/CE	2004	1994	
Annexe IB			
250 mg/L	250 mg/L	500 mg/L	SMCL** = 250 mg/L

#### ➤ Teneurs limites

Faisant suite aux directives européennes, le décret relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles. les sulfates apparaissent dans la catégorie des substances indésirables avec un niveau guide de 250mg/l et une concentration maximale admissible (CMA) de 250mg/l. la recommandation organisation mondiale de la santé (OMS) est de 250 mg/l [2].

#### ➤ Attitudes à suivre selon la teneur en sulfates dans l'eau distribuée

La consommation d'eau, n'est pas admise dans les cas suivants :

- Au de là de 100 mg/l, eau déconseillée pour toutes les catégories de population
- C'est pourquoi la teneur de l'eau de distribution en sulfate est limitée à 250 milligrammes par litre (mg/l). En 2016, la concentration en sulfate de l'eau de BW a varié entre 45,3 et 118,9 mg/l [5].

## I.2 Techniques D'éliminations :

### I.2.1 Techniques d'élimination envisageables :

Il y a trois systèmes de traitement qui permettent d'éliminer le sulfate présent dans l'eau destinée à la consommation :L'osmose inverse, la distillation, l'échangeur d'ions [3].

#### ❖ L'osmose inverse :

Est un système de traitement de l'eau qui élimine la plupart des éléments dissous et des produits chimiques, tel que le sulfate, présents dans l'eau en poussant l'eau à travers une surface en plastique similaire à la cellophane connue en tant que "membrane semi-perméable". Généralement, cela peut permettre d'éliminer entre 93 et 99% du sulfate dans l'eau destinée à la consommation. Cela dépend du type d'unité. Une petite unité d'osmose inverse produit environ 12 litres d'eau par jour. Une unité légèrement plus grande, normalement installée sous l'évier, produira entre 19 et 75,6 litres par jour. Une unité d'osmose inverse produit généralement seulement 3.8 litres d'eau chaque 15-38 litres d'eau traitée. L'eau restante est rejetée.

#### ❖ La distillation :

.Est un système de traitement d'eau dans lequel l'eau est portée à ébullition, puis la vapeur est refroidie jusqu'à ce qu'elle condense dans un récipient séparé. Les substances dissoutes, telles que le sulfate, reste dans le récipient initial. Si elles sont mises en place correctement, les unités de distillation peuvent éliminer presque 100% des sulfates. Les unités de distillation ont besoin d'environ 4 heures pour produire 3,8 litres d'eau, donc par conséquent ce type de traitement utilise une quantité substantielle d'énergie pour cette opération.

#### ❖ Applications d'électrodialyse :

L'électrodialyse est un ancien procédé de laboratoire qui utilise initialement des membranes sans perméabilité sélective. La découverte de membranes possédant une perméabilité sélective a totalement renouvelé le procédé. L'une des premières applications de l'électrodialyse est le dessalement des eaux saumâtres. De nos jours l'utilisation de l'électrodialyse ne cesse d'augmenter. Parmi les secteurs d'utilisation les plus courants, nous pouvons citer [6] :

- **La métallurgie :**
  - Régénération des bains de décapage
  - Récupération des métaux en traitement de surface (Cu, Ni, Ag, Sn,.....)
- **La chimie pharmaceutique :**
  - Purification de produits de base.
  - Déminéralisation des eaux mères de cristallisation.
  - Désacidification.
  - Concentration de l'acide.
  - Réaction de substitution et double décomposition.
- **La biotechnologie :**
  - Traitement de jus de fermentation.
  - Standardisation ionique d'un mélange réactionnel.
  - Séparation d'acide aminé par rapport à d'autres composés.
- **L'agroalimentaire :**
  - Déminéralisation et désacidification du lactosérum, de jus de fruits, des mouts de raisin et des solutions sucrées.

La dépollution des eaux et traitement des effluents.

### ❖ **L'échangeur d'ions :**

- ❖ Est la méthode la plus connue pour éliminer de grosses quantités présentes dans l'eau pour des installations publiques, ou des unités commerciales, mais le plus souvent pour un usage résidentiel privé. C'est un procédé où un élément chimique est remplacé par un autre.

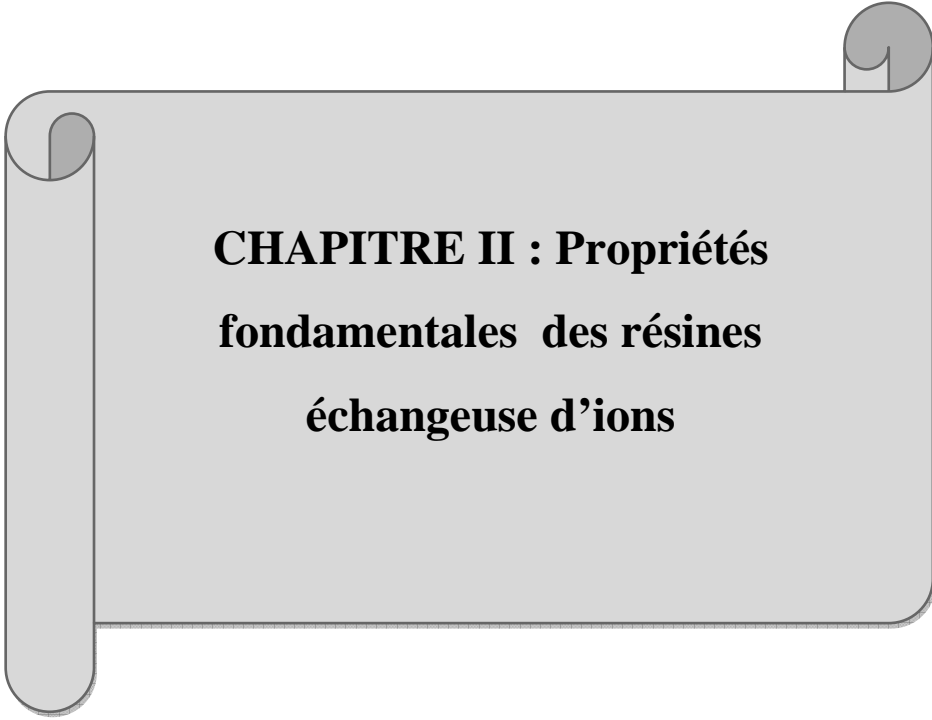
De nombreuses personnes sont familières avec l'adoucissement de l'eau, un type conventionnel de systèmes échangeurs d'ion. Ce système fonctionne de telle manière que de l'eau dure -chargée en calcium et en magnésium- passe par un réservoir rempli de résine spéciale saturée avec des ions de sodium. Les minéraux qui provoquent la dureté de l'eau se collent à la résine, et à la place du sodium et dissout dans l'eau. Les systèmes échangeurs d'ions pour éliminer le sulfate utilisent un type

de résine différent, mais travaillent de manière analogue. Les ions sulfates présents dans l'eau échangent leurs places avec les autres ions qui sont sur la résine, habituellement le chlore. Lorsque la résine est pleine de sulfate, elle doit être régénérée avec une solution salée.

Les adoucisseurs d'eau ne permettent pas d'éliminer le sulfates, et les systèmes permettant d'éliminer le sulfate ne réduisent pas la dureté de l'eau, bien que certains systèmes commerciaux peuvent à la fois réduire la dureté de l'eau et éliminer les sulfates. Si à la fois un adoucisseur d'eau et une élimination des sulfates l'adoucisseur d'eau est généralement placé avant le système d'élimination du sulfate. Chaque système de traitement d'eau nécessite une maintenance régulière afin de maintenir une qualité de fonctionnement à travers le temps. Il est important de suivre les recommandations du fabricant pour la maintenance des systèmes de traitement d'eau [5].

# ***CHAPITRE II***

*Propriétés fondamentale des résines  
échangeuse d'ions*



**CHAPITRE II : Propriétés  
fondamentales des résines  
échangeuse d'ions**

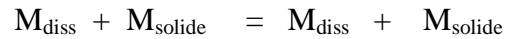
**Chapitre II : Généralités Sur Les Résines échangeuses d'ions et leur Propriétés fondamentales:**

Dans ce chapitre nous présenterons Généralités sur les résines échangeuses d'ions et leurs propriétés fondamentales.

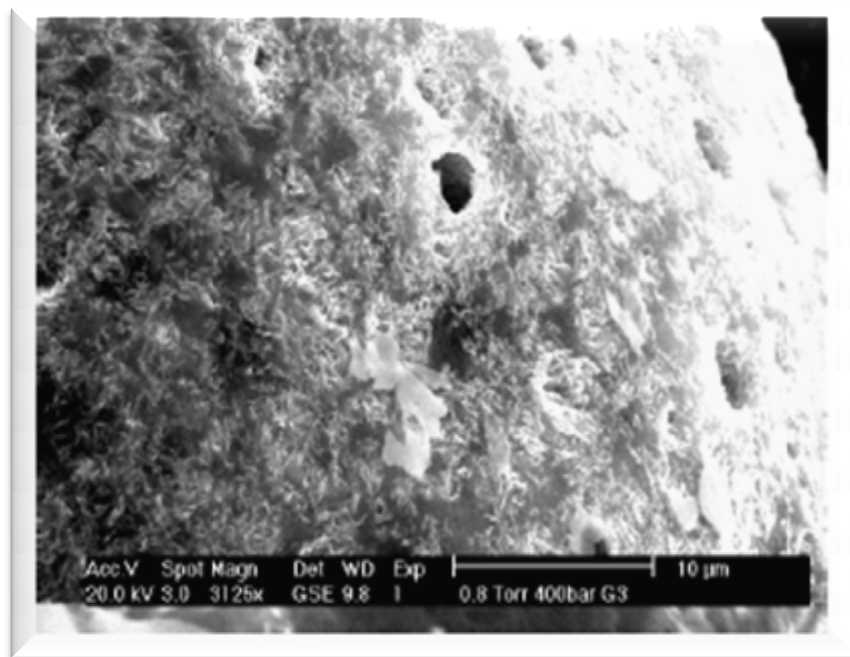
## II .L'échange d'ions

### II.1 Principes et définition :

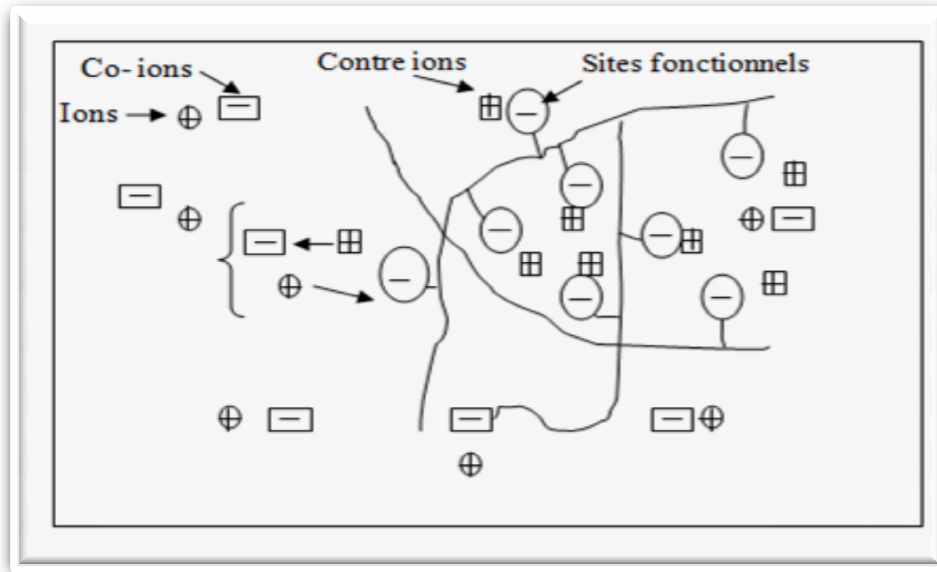
On réserve le nom d'échange d'ion à la réaction d'échange entre deux phases non miscibles qu'on peut observer entre certain composé solide ou plus rarement liquide et une solution ionique généralement aqueuse. Si l'on appelle M et M' deux ions différents elle s'écrit :



Elle a pour résultat de remplacer un ion en solution par un autre introduit par un solide qu'on appelle échangeur. C'est un réseau macromoléculaire minéral ou organique portant des charges électriques retenant à leurs voisinages par simple attraction électrostatique les charges antagonistes. Celle-ci constitue les ions mobiles où contre ions susceptibles d'échanger et capable de passer en solution alors que le réseau est un ion géant insoluble. La Figure II.1 donne la structure microscopique d'un grain de résine [10].



**Figure II.1** : structure microscopique d'un grain de résine



**Figure II.2 :** Schéma d'une macromolécule de résine échangeuse d'ions [Brun,1989]

## II.2 Classification granulaire des échangeurs:

On distingue deux catégories :

Les résines de type gel et celle de type macroporeux ou macro réticulé, leurs structures de base est identique c'est une structure macromoléculaire qui est obtenue dans les deux cas par copolymérisation. Par exemple de styrène et de di vinylbenzène (DVB), leur différence réside dans la porosité au moment de la polymérisation, on ajoute au mélange de monomère une substance pyrogène qui se mélange intimement avec eux, mais ne polymérise pas (c'est donc un solvant de monomères dans lequel le polymère insoluble précipite).

On peut, par exemple utiliser comme agent pyrogène :

- L'heptane
- Des acides gras saturés
- Des alcools, ou polyalcool en C4 et C10
- Des oligomères linéaires du styrène

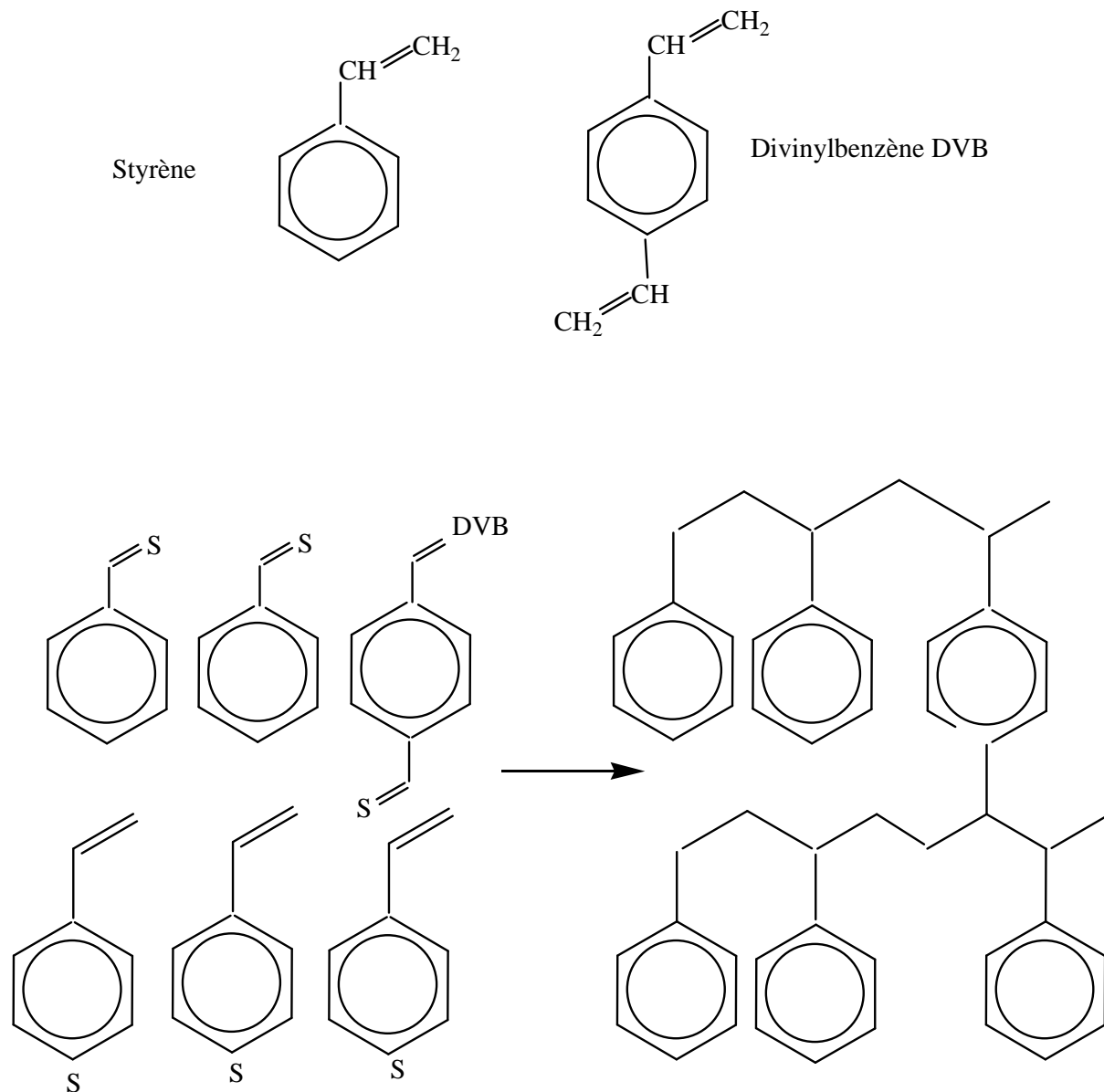
L'agent pyrogène forme au sein de la bille des canaux qui constituent une porosité artificielle, on appelle donc macroporeuse les résines qui contiennent ces canaux, les autres résines dont la porosité est naturelle sont dites de type gel [11,26].

## II.3 Structure des divers types d'échangeurs d'ions

### II.3.1 Squelettes

#### ➤ Squelette Polystyrénique

La polymérisation du styrène (ou vinylbenzène), sous l'influence d'un catalyseur d'activation.



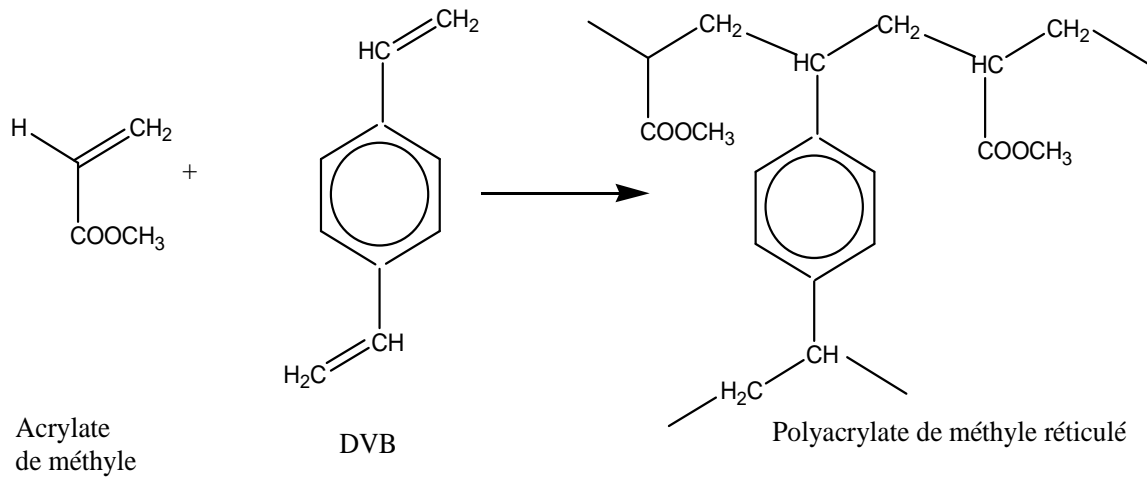
**Figure II. 3 :** Polymérisation du styrène et réticulation par le divinylbenzene

Plus souvent un peroxyde organique, produit un polystyrène linéaire, matière Le plastique malléable, transparente, soluble dans certains solvants, avec une température de ramollissement définie. Si une certaine proportion de divinylbenzene (DVB) est mélangée au styrène. Le polymère se réticule et devient alors totalement insoluble (**Figure II.3**). Dans la fabrication des résines échangeuses d'ion, la polymérisation se fait généralement en suspension. Des

gouttelettes d'oligomère se forment dans ce milieu et croissent jusqu' à devenir des billes dures et sphériques de polymère [18,19].

➤ **Squelette polyacrylique**

En polymérisant un acrylate, un méthacrylate ou de l'acrylonitrile que l'on peut réticuler avec du divinylbenzène (comme le styrène), on obtient par exemple le squelette de la **Figure II.4**



**Figure II.4** : Exemple de squelette polyacrylique

➤ **Autres types de squelettes**

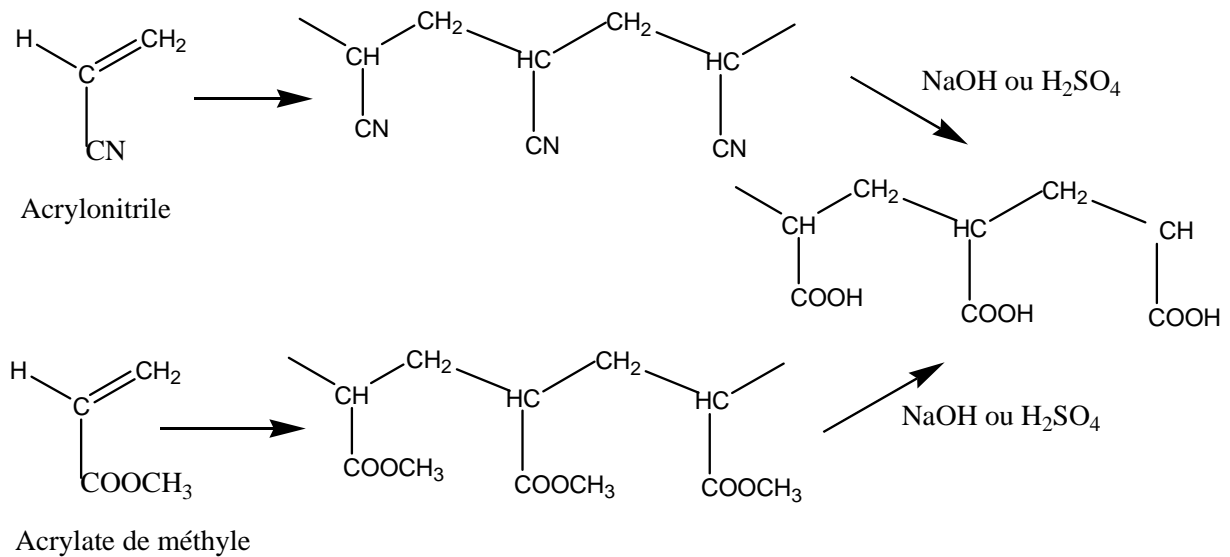
Les autres types sont moins courants, mais il faut citer :

- Les résines formophenolique.
- Les résines polyalkylamines obtenues à partir de polyamines (par exemple diéthylénetriamine) par condensation avec de l'épichloridrine.

Dans ce dernier cas, on obtient t directement un échangeur d'anion en une seul étape[19].

### II.3.2 Groupes fonctionnels :

- ❖ **Echangeurs de cations sulfoniques ou carboxyliques fortement acides** : Les billes chimiquement inertes de polystyrène sont traitées par de l'acide sulfurique ou sulfochlorique concentré. Ce produit est la résine échangeuse d'ion la plus courante.
- ❖ **Echangeur de cation faiblement acide** : Ceux ci sont pratiquement toujours obtenus à partir d'un squelette polyacrylique que l'on hydrolyse. On peut partir de polyacrylate de méthyle ou de polyacrylonitrile (**Figure II.5**).



Pour simplification le divinylbenzène n'est pas représenté

**Figure II.5:**Préparation d'un échangeur de cation carboxylique

- ❖ **Echangeurs d'anions** :on peut séparer les échangeurs d'anions en deux groupes :
  - Les échangeurs d'anions fortement basiques (polystyrénique).
  - Les échangeurs d'anion faiblement basique (polyacrylique).
- ❖ **Echangeurs d'anions polystyrénique** : Les billes de polystyrènes sont traitées avec du chlorométhylméthyl éther.  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ , en milieu anhydre en présence d'un catalyseur  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{SnCl}_4$  on obtient du polystyrène chlorométhyl. En une seconde étape ,on peut remplacer le chlore du groupe chlorométhyl par amine ou même de l'ammoniac selon le réactif choisi, on obtient un échangeur d'anions plus ou moins fortement basique .

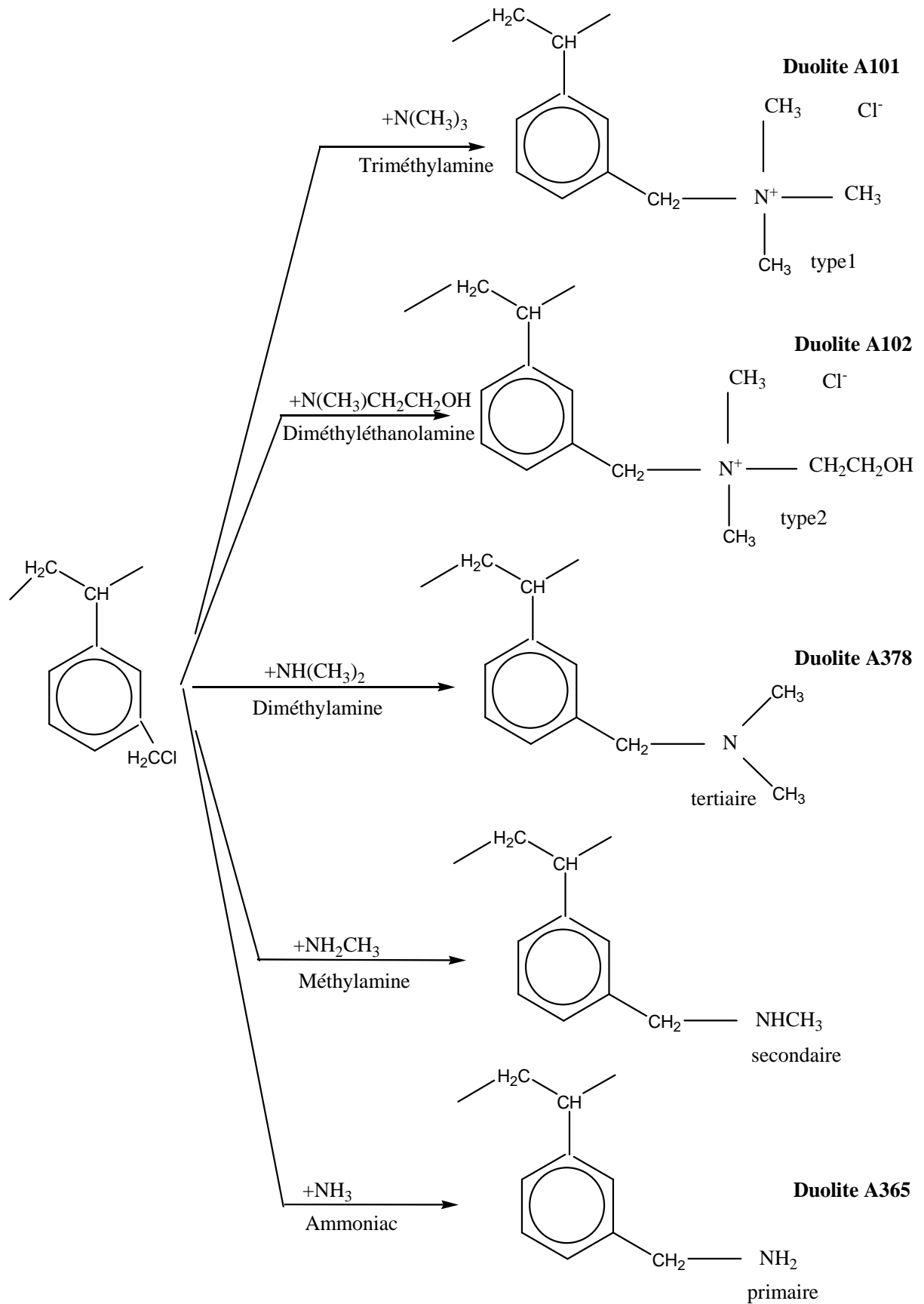


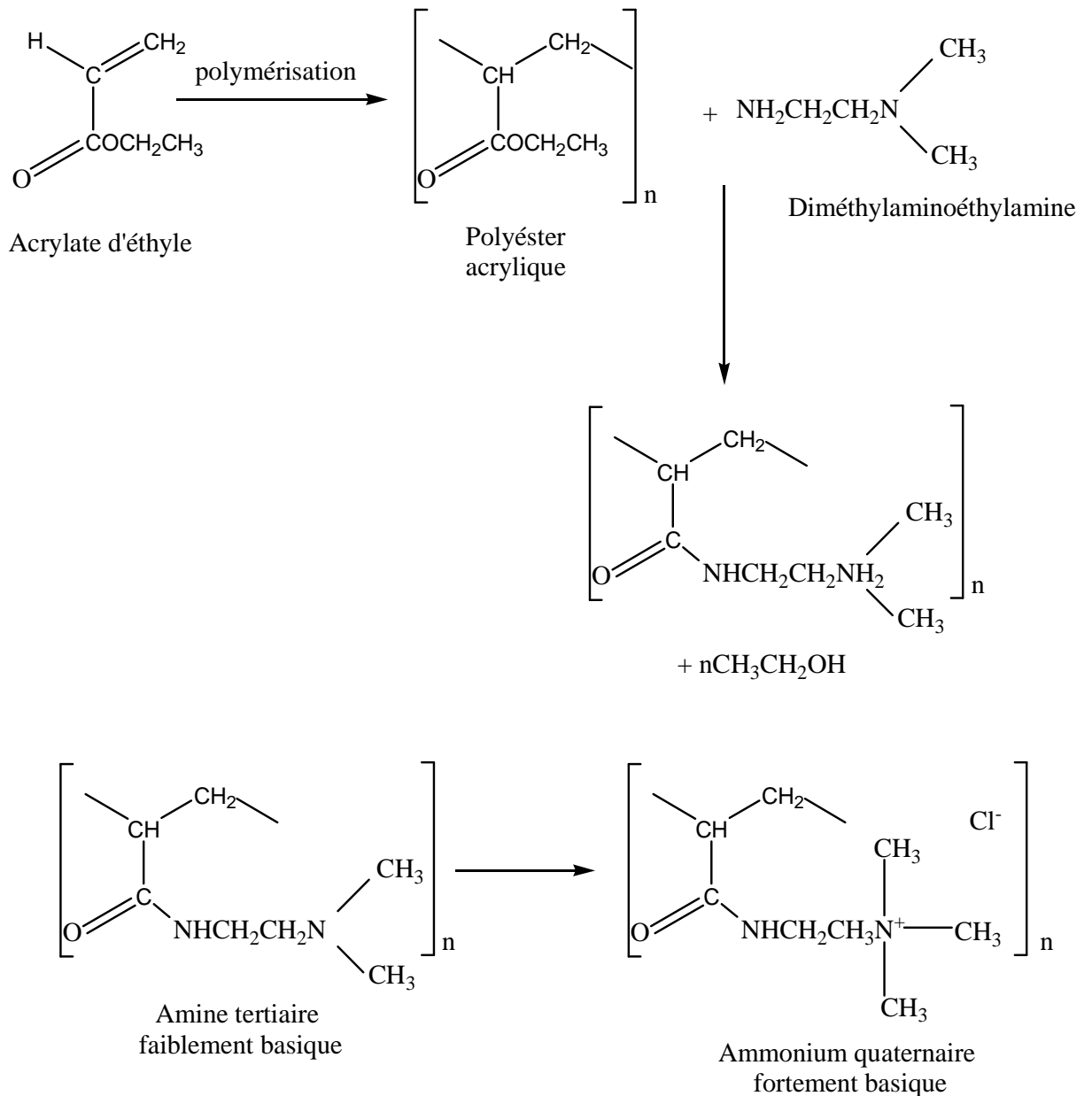
Figure II.6 : Préparation des échangeurs d'anions polystyrénique

Les résines ayant des groupes ammonium quaternaires sont toutes fortement basique par convention, On appelle type 1 des groupes benzyltriméthyl ammonium, les plus fortement basique de type 2 les groupes benzyldiméthyléthanolammonium, dont la basicité est légèrement plus faible.

Les échangeurs d'anions représentés dans les réactions de la figure 5 sont classés par ordre de basicité décroissante [20].

❖ **Echangeurs d'anions polyacryliques :**

Leur fabrication **Figure II.6** est analogue à celle des résines polyacryliques citées décroissante.



❖ Pour simplification, le divinylbenzène n'a pas été représenté.

On prépare des bielles à partir d'un ester acrylique et de divinylbenzène copolymérisés en suspension avec un catalyseur d'activation par radical libre.

Le polyester acrylique ainsi formé est alors activé par réaction avec une polyamine contenant au moins une amine secondaire ou plus fréquemment tertiaire.

L'amine primaire produit une aminolyse de l'ester du polymère et le transforme en amide. Tandis que l'autre extrémité de la polyamine ainsi fixée au squelette forme le groupe actif de l'échangeur d'anions.

On obtient toujours par cette méthode un échangeur faiblement basique, que l'on peut par la suite le rendre quaternaire au moyen de chlorure de méthyle ou de sulfate de diméthyle pour obtenir un échangeur fortement basique [17].

#### II.4 Les résine échangeur d'ions :

Les résines échangeuses d'ions sont des substances granulaires insolubles comportant dans leur structure macroporeuse des ions positifs ou négatifs, se présentant dans la majorité des cas sous forme de billes, elles ont la capacité de permuter, sans modification physique et sans altération, leurs ions **A** contre des ions **B** de même signe se trouvant dans l'eau brute, dans le cas d'une eau dure, deux résines peuvent être employées en fonction de la composition initiale de l'eau et des objectifs de traitement attendus. L'échange d'ions est réalisé dans des filtres (métalliques ou composites). L'eau à traiter y est injectée sous pression pour forcer son passage au travers du lit de résines disposé sur un plancher équipé de buses. L'eau circule de haut en bas (plus rarement de bas en haut). Lorsque le lit de résines au contact de l'eau a échangé l'intégralité de ses ions, une solution de régénération est injectée à contre-courant. En fonction de la nature de la résine employée cette solution sera : Une solution de chlorure de sodium (NaCl) pour les résines d'adoucissement, Ou un acide fort (généralement H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ou HCl) pour les résines de décarbonatation [23,27].

#### II.5 Autres types d'échangeurs :

✚ **Résines adsorbants** : Bien que ces résines ne soient pas à proprement parler des échangeurs d'ions, elles s'y apparentent de si près qu'il est indispensable de les mentionner ici on peut les classer par polarité décroissante :

- ✓ **Adsorbant ionisé**, en fait échangeurs fortement basiques utilisés sous la forme de chlorure.
- ✓ **Adsorbant phénolique**, à fonction phénol ou faiblement basiques.
- ✓ **Adsorbants inertes**, copolymère macroporeux de styrène et de DVB à très haute réticulation et forte porosité.

✚ **Résine inerte** : Des polymères sans groupes actifs peuvent être utilisés pour séparer soit deux couches de résines entre elle, soit une résine d'un roseau de reprise.

#### II.6 Régénération de la résine :

Cette technique est la plus ancienne : la solution à traiter passe du haut vers le bas de la colonne, et la solution régénérante passe dans le même sens.

Le problème est que les résines fortement acides et fortement basiques ne sont pas converties totalement sous la forme H et OH respectivement à la fin de la régénération, car une conversion complète exigerait des quantités très grandes de régénérant. Il en résulte que les couches inférieures du lit de résine sont peu régénérées, alors que les couches supérieures le sont très bien. Au début de la phase d'épuisement suivante, la fuite ionique est élevée, car les ions non éliminés au bas de la colonne sont déplacés par les ions  $H^+$  (ou  $OH^-$ ) produits par l'échange d'ions dans les couches supérieures [21,28].

### II.7 L'utilisation :

- protection des chaînes d'échange d'ions par fixation de polluants présents dans l'eau d'alimentation (acides humiques, détergents).
- décoloration de sirops de sucre, glycérine, moûts de raisin, lactosérum.
- séparation, purification, concentration dans l'industrie pharmaceutique et la chimie de synthèse.

Indépendamment de l'échange d'ions, les résines peuvent être utilisées en tant que catalyseur (par exemple acide) ou en tant qu'adsorbant, décolorant [23].

### II.8 Propriétés physico-chimiques de la résine :

#### II.8.1 La capacité d'échange d'ions :

Elle est définie par le nombre d'ions pouvant être échangés par une unité de volume ou par masse de résine. Pratiquement on détermine deux capacités [12].

##### ❖ La capacité totale :

Elle représente le nombre de sites actifs disponibles. Dans le cas d'un échangeur polystyrenique le maximum de sites actifs correspond à la greffe d'un groupe actif par noyau benzénique

❖ **La capacité utile:** Elle a la même définition que la précédente seulement, elle varie en fonction des conditions hydraulique et chimique de chaque cas particulier.

#### II.8.2 Stabilité et longévité :

Les résines échangeuses d'ions disponibles industriellement ont un taux de réticulation suffisant pour assurer une parfaite insolubilité et de suite une structure chimique stable. Elles sont aussi dotées d'une stabilité dans le temps qui garantit plusieurs années de service.

### II.8.3 Masse volumique :

La densité des résines (ou masse volumique des grains) est une caractéristique importante, car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le cas de flux ascendant. La densité d'une résine cationique s'inscrit habituellement dans les fourchettes suivantes:

- Echangeurs de cations fortement acides : 1,18 à 1,38 g/cm<sup>3</sup>.
- Echangeurs de cations faiblement acides : 1,13 à 1,20 g/cm<sup>3</sup>.

### II.8.4 Rétention d'humidité :

Les résines activées portent des ions fixes et des ions mobiles. Ces ions sont toujours entourés de molécules d'eau au sein même des billes de résine. La teneur en eau d'une résine échangeuse d'ions est une fonction inverse du taux de réticulation.

### II.8.5 Résistance au séchage :

Le séchage et la réhydratation répétés conduisent à la rupture de la plupart des résines de type gel. On est donc obligé de conserver les résines toujours à l'état humide.

### II.8.6 Stabilité osmotique :

Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque groupe actif de la résine se modifie. L'ion fixé n'a en général, ni la même taille ni surtout la même couche d'hydratation que l'ion déplacé. La bille de résine peut donc se gonfler ou bien se contracter considérablement au cours de la réaction. Les tensions que subit la résine au moment de ces changements de volume sont appelées : forces osmotiques[12]. Ces forces osmotiques exercent une pression équilibrée par la tension mécanique du réseau [22].

### II.8.7 Gonflement :

Le gonflement est la résultante de différentes forces. La tendance des constituants polaires et ioniques de la résine à s'entourer de molécules de solvant et par suite à écarter les mailles de la matrice s'oppose à la résistance croissante de celle-ci. L'équilibre est atteint lorsque les forces élastiques de la matrice contrebalancent la tendance à la solvataion. Le gonflement dépend de différents facteurs :

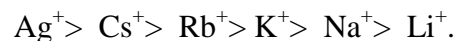
- La nature du solvant: plus celui-ci est polaire, plus la tendance des ions à se solvate est grande.
- Le taux de pontage: l'eau pénètre d'autant plus facilement à l'intérieur de la résine que le taux de pontage est faible.

- La capacité de la résine: le gonflement est d'autant plus important que la capacité est élevée.
- La nature et la valence des ions échangeables de la résine: la quantité d'eau absorbée par une résine donnée augmente lorsque les ions fixés sur les groupements fonctionnels tendent à la solvatation et une faible charge.
- La concentration de la solution: le gonflement augmente quand la concentration extérieure diminue [13].

### II.8.8 Affinité :

C'est une propriété qui est déterminée en présence de deux ions au moins en solution externe après établissement d'un équilibre. S'il ne se partage pas de façon égale, on dit que la résine présente une différence d'affinité pour les deux ions. En général lorsque la valeur du coefficient de distribution d'un ion est élevée c'est-à-dire passe en plus grande proportion dans la résine, on dit qu'il a la plus grande affinité, c'est l'inverse lorsque le coefficient est petit. Les expériences montrent que les ions polyvalents ont une plus grande affinité que les ions monovalents pour les résines échangeuses d'ions. Au sein du groupe d'ions de même charge, les différences de l'affinité semblent surtout liées à la taille de l'ion hydraté [14].

C'est ainsi que, pour une résine sulfonée échangeuse d'ions l'affinité décroissent dans l'ordre suivant :



Pour les cations divalents, l'ordre est :  $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

### II.8.9 Porosité :

Ils existent des résines dites macroporeuses dont les pores sont de l'ordre de 100 nm, alors que ceux d'une résine de type gel sont de l'ordre du nanomètre.

### II.8.10 Taux de régénération :

Chaque résine possède un taux de régénération qui la spécifie des autres. Il indique le nombre de sites actifs récupérés qui se trouve dans la résine régénérée [15].

## II.9 Traitement par résine échangeur d'ions :

L'échange ionique consiste à transférer des ions indésirables de l'eau brute sur un support insoluble, appelé échangeur d'ion, qui les capture et libère en contrepartie une quantité

équivalente d'ion dont la présence n'est gênante. Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anionique (échangeur d'ions). Si on désigne par  $R^+$ , les groupements structuraux et fixe de la résine, la réaction peut se résumer de la façon suivante :

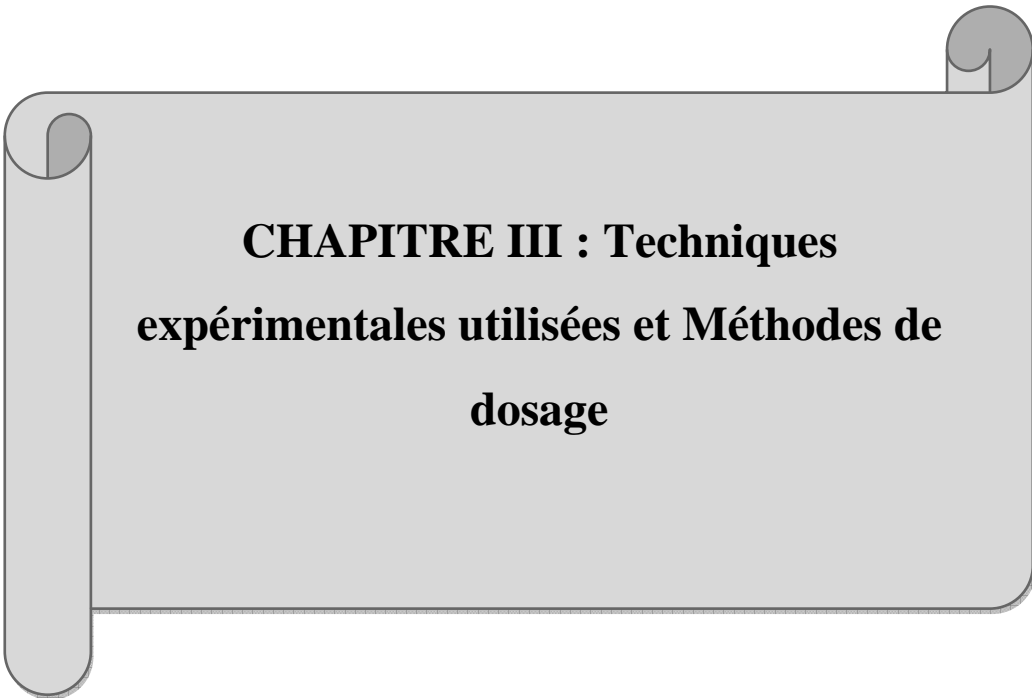


L'ion échangeable  $X^-$  peut être  $Cl^-$  ou  $HCO_3^-$ . Il existe même une sélectivité différente suivant l'espèce anionique [6,7].

***PARTIE***  
***EXPERIMENTALE***

# ***CHAPITRE III***

*Techniques expérimentales utilisées et  
Méthodes de dosage*



**CHAPITRE III : Techniques  
expérimentales utilisées et Méthodes de  
dosage**

**Chapitre III : Techniques expérimentales utilisées et méthodes de dosage :**

Dans ce chapitre nous présentons les matériaux et les méthodes de dosage utilisés dans ce travail. Ce travail a été effectué au laboratoire.

### III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES ET METHODES DE DOSAGE

#### III.1 Détermination de certains paramètres physico-chimiques

##### III.1.1 Présentation de la résine :

Purolite A400E est un échangeur d'anions à base forte en gel transparent de type 1 avec à la fois une capacité de fonctionnement élevée et la capacité d'atteindre de faibles niveaux de silice résiduelle. Des quantités minimales de soude caustique sont nécessaires par rapport à celles typiques de la structure classique d'ammonium quaternaire du type 1 (Purolite A600) à base de polystyrène. Il a une structure de gel clair, montrant une excellente efficacité de régénération et des caractéristiques de rinçage. Purolite A400E fonctionne bien dans les systèmes de déminéralisation à lit mixte et à lit superposé, où des plages de tailles de particules spécialement adaptées permettent d'obtenir ou de maintenir de bonnes séparations.

Purolite A400E a une stabilité physique exceptionnelle pour une résine de type gèle conventionnelle qui permet une longue durée de vie sans le développement d'une chute de pression excessive; il présente également une bonne cinétique d'échange, permettant d'atteindre des niveaux de concentrations très faibles d'anions acides forts et faibles à des débits pratiques. Spécialement fabriqué pour une utilisation dans les usines alimentaires. La Figure III.1 présente la résine anionique A400E.



**Figure III.1 :** Résine anionique A400E

### III.1.2 Caractéristiques physico-chimiques de la résine A400E :

Au cours de ce travail, nous avons utilisé une résine échangeuse d'anion Purolite A400E. Les principales caractéristiques physico-chimiques cette résine sont portées sur le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Caractéristiques physico-chimiques de la résine A400E

Structure du polymère	Résine gel polystyrénique réticule au divinylbenzène
Groupes fonctionnels	Amine quaternaire de type I
Forme ionique	Cl <sup>-</sup>
Capacité totale (min)	1,3eq /L (28,4kgf/ft <sup>3</sup> ) (Cl <sup>-</sup> )
Rétention d'humidité	48-54 % (Cl <sup>-</sup> )
Densité réelle	1 ,08
Gonflement réversible, Cl <sup>-</sup> ,OH <sup>-</sup>	30%
Température limites	100°C (212 ,0°F) (Cl <sup>-</sup> )

### III .1.3 Réactifs chimiques et Méthode de dosage:

#### ❖ Réactifs chimiques :

Les solutions utilisées durant ce travail ont été préparées à partir des réactifs chimiques purs destinés à l'analyse (tableau III.2). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée (Aquatron distiller). Les pesées des solutés ont été effectuées avec une balance de précision de marque KERN 770.

**Tableau III.2:** Réactifs chimiques utilisés.

Réactif	Pureté	Marque	Concentration de solution préparée
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96 %	Sigma-Aldrich	0,1 N. 0,5 N
HNO <sub>3</sub>	69 %	Riedel-De Haën	0,5 N
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98 %	Riedel-De Haën	0,5 N
HCl	36 %	Riedel-De Haën	0,5 N
NaOH	98%	MERCK	0,5 N

**❖ Méthode de dosage:**

Fixez la burette sur son support et remplissez-la de NaOH de concentration 0,5 N, en prenant garde de faire la mise à zéro correctement. Choisissez un erlenmeyer parfaitement propre et sec, puis, avec une pipette jaugée, prélevez exactement 10 ml de la solution NaSO<sub>4</sub> (0,3 N) versez-les dans l'erlenmeyer. Ajoutez 3 ou 4 gouttes de phénolphtaléine dans l'erlenmeyer. À l'aide de la burette, ajoutez goutte à goutte la solution de NaOH jusqu'à ce qu'une coloration rose violette. Le montage expérimental ayant permis de réaliser les essais de dosage par NaOH est présenté dans la Figure III.2.



**Figure III .2 : Méthode de dosage acide au basique**

**III.1.4 Capacité d'échange :**

Elle représente le nombre d'équivalents ioniques correspondant au nombre de moles de groupements échangeurs que comporte le réseau macromoléculaire par unité de masse (Kg) de résine sèche ou par unité de volume (L) de résine humide, elle est exprimée en: éq / L ou éq/kg.

**III.1.5 Capacité statique :**

Elle est déterminée pour une résine en équilibre ionique en contacte d'une solution connu de titre.

**▪ Mode opératoire :**

On pèse 2g de résine et on les met dans un bêcher en contact de 100 ml d'une solution de NaCl 0,1N pendant 24 heures en agitation modérée. Après on sépare la résine de la solution et on la rince à l'eau distillée, en suite on met la résine en contacte de 300 ml d'eau distillée pendant au moins 6 à 8 heures. On sépare la résine de l'eau et on la met en contact de 100ml

de à  $\text{NaSO}_4$  0,3 N pendant 12 à 24 heures ; on prélève 10 ml de la solution pour effectuer le dosage.

### III.1.6 Détermination de l'indice de gonflement :

Le gonflement correspond à la variation du volume de la résine qui est due à la pénétration de l'eau dans le réseau macromoléculaire, pour cela on mesure deux volumes de la résine l'un à l'état sec ( $V_i$ ) et l'autre à l'état humide ( $V_f$ ). On donne ci-dessous l'expression de calcul du gonflement en pourcent.

$$I_G = \frac{V_f - V_i}{V_f} 100\% \quad (\text{Eq III.1})$$

#### ▪ Mode opératoire :

Un échantillon de résine est introduit dans une éprouvette, on mesure le volume de la résine à l'état sec ( $V_i$ ), on l'immerge ensuite dans la solution étudiée, après 24 heures, on note les nouveaux volumes ( $V_f$ ).

### III.1.7 Détermination du taux d'humidité :

Le séchage de la résine à l'air libre, par simple évaporation ne permet pas d'éliminer la totalité de l'eau contenue dans chaque grain. Cette quantité utile est mesurée par pesée avant et après séchage à l'étuve. Le taux d'humidité exprimé en % est donné par la relation (Eq III.2).

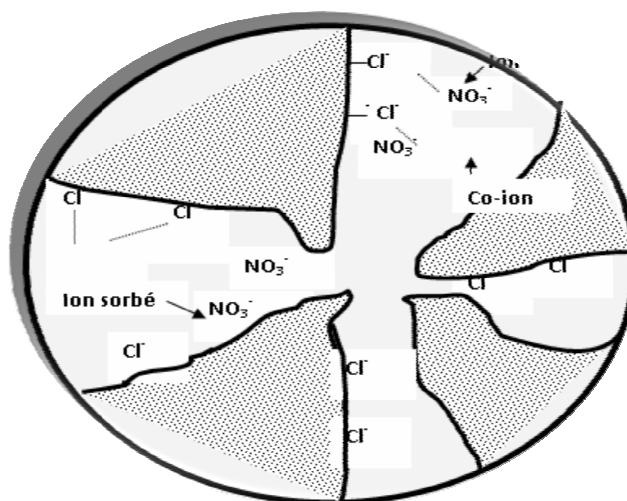
$$H = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100\% \quad (\text{Eq III.2})$$

**$m_i$** : La masse de la résine avant séchage en gramme.

**$m_f$** : La masse de la résine après séchage en gramme.

#### • Mode opératoire

On récupère la résine utilisée dans l'étude du gonflement, qu'on sépare de la solution d'équilibre et on la rince avec 200 ml de l'eau distillée. Après l'égouttement de la résine, celle-ci est laissée à l'air libre jusqu'à élimination de l'eau superficielle, puis pesée ( $m_i$ ). On introduit ensuite la résine dans l'étuve pour le séchage entre 30 et 35°C et à des intervalles de temps d'environ 1 heure on fait sortir la résine de l'étuve pour la peser à la température ambiante jusqu'à l'obtention d'un poids constant ( $m_f$ ).



**Figure III.3:** Schéma d'une macromolécule échangeuse d'ions.

### III.1.8 Nombre d'ions présents dans la résine :

Une résine en équilibre avec une solution contenant l'ion étudié renferme un certain nombre de cet ion, exprimé en équivalent-gramme par unité de volume de résine utilisée et appelé nombre total ( $n_t$ ), il représente la somme du nombre d'ions fixés ( $n_f$ ) et le nombre d'ions sorbes ( $n_s$ ) :

$$n_t = n_f + n_s \quad (\text{Eq III.3})$$

#### a) Détermination du nombre d'ions total $n_t$ :

Il est déterminé par la désorption des ions contenus dans la résine déjà en équilibre ionique avec la solution étudiée.

- **Mode opératoire :**

On met 2g de résine en contact de 200 ml de la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations : 0,25N ; 0,5N ; 1N ; 2N en agitation pendant 24 heures. Après on débarrasse la résine de la solution, on la rince avec de l'eau distillée 3 fois et on la met avec 300 ml de NaCl (1N) en agitation pendant 24 heures ; à la fin on effectue des prélèvements de chaque solution pour doser les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  déplacés.

#### b) Détermination du nombre d'ions fixés $n_f$ :

On le détermine après élimination des ions sorbes d'une résine en équilibre ionique avec la solution étudiée.

- **Mode opératoire :**

On met 2g de résine en contact de 200ml de la solution  $H_2SO_4$  à différentes concentrations : 0,25N ; 0,5N ; 1N ; 2N en agitation pendant 24 heures. Après on récupère la résine et on la lave à l'eau distillée 3 fois. La résine récupérée est additionnée à 400ml d'eau distillée tout en agitant le système pendant 24 heures, ensuite on la met dans 300ml de NaCl (1N) en agitation pendant 24 heures, à la fin on effectue des prélèvements de chaque solution pour doser par NaOH les ions sulfate déplacés.

c) **Détermination du nombre d'ions sorbes  $n_s$  :**

Le nombre d'ions sorbes est déterminé par différence entre le nombre d'ions totale ( $n_t$ ) et le nombre d'ions fixés ( $n_f$ ) :

$$n_s = n_t - n_f \quad (\text{Eq III.4})$$

***RESULTATS ET  
DISCUSSIONS***

# ***CHAPITRE IV***

## ***Résultats et Discussions***



**CHAPITRE IV: Résultats et Discussions**

## **Chapitre IV : Résultats Et Discussions D'analyses**

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de l'étude de détermination de la capacité d'échange de la résine, l'indice de gonflement, détermination du taux d'humidité, et le nombre d'ions total présents dans la résine (d'ions fixés, et sorbes).

### IV.1 Capacité d'échange :

La capacité statique est exprimée par :

$$C_s = \frac{n_e}{V_{\text{résine}}} \quad (\text{Eq IV.5})$$

$n_e$ : Nombre d'équivalent gramme.

$V_{\text{résine}}$ : Volume de la résine.

$$n_e = \frac{(n_e)_i - (n_e)_f}{V_{\text{résine}}} \quad (\text{Eq IV.6})$$

$(n_e)_i$  et  $(n_e)_f$  : Nombre d'équivalent initial et final respectivement.

$$C_s = \frac{\left[ N_a - \frac{N_b V_b}{V_e} \right] \cdot V_T}{V_{\text{résine}}} \quad (\text{Eq IV.7})$$

Avec:

$C_s$  : Capacité statique de la résine, éq /l.

$V_T$  : Volume de la solution.

$N_b$  : Normalité de NaOH éq /l.

$V_b$  : Volume de NaOH.

$N_a$  : Normalité de la solution NaSO<sub>4</sub> éq /l.

$V_e$  : Volume prise d'essai de l'échantillon à titrer.

$V_{\text{résine}}$  : Volume de la résine utilisée.

$$C_s = \frac{\left[ 0.3 - \frac{0.5 \times 3.3}{10} \right] \times 100}{5.7} = 2.28 \text{ eq/l}$$

La capacité statique de la résine est égale à 2,28 eq/l

### IV.2 Détermination de l'indice de gonflement :

Les résultats de mesure de l'indice de gonflement sont donnés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1:** Résultats de l'indice de gonflement

Solutions étudiées	Concentration De la solution (N)	V <sub>i</sub> (ml)	V <sub>f</sub> (ml)	Gonflement %
OH <sup>-</sup>	0,5	5,1	10,1	49,50
Cl <sup>-</sup>	0,5	5,1	9,5	46,31
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,5	5,1	7	27,14
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,5	5,1	9	43,33
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5	5,1	8,5	40

Les valeurs données dans le tableau IV.1 montrent que les indices de gonflement obtenus pour les ions OH<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> sont assez élevés, le reste des ions ont une différence presque de 10% du taux de gonflement l'un par rapport à l'autre.

### IV.3 Détermination du taux d'humidité :

Les résultats de mesure du taux d'humidité de la résine étudiée au contact de différentes solutions sont présentés dans le tableau IV.2:

**Tableau IV.2 :** Résultats du taux d'humidité.

Solutions Etudiées	Concentration De la solution (N)	Masse de la résine humide (g)	Masse de la résine sèche (g)	Taux d'humidité %
OH <sup>-</sup>	0,5	7,9	4,45	43,67
Cl <sup>-</sup>	0,5	8,5	4,41	48,11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,5	7,22	4,42	38,78
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,5	9,41	4,93	47,60
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5	8,52	4,70	44,83

Le tableau IV.2 montre que le taux d'humidité de la résine au contact de différents électrolytes varie dans la plage de 38,78% à 43,67 %, les valeurs les plus élevées ont été observées pour les ions  $Cl^-$  et  $PO_4^{3-}$ .

#### IV.4 Nombre d'ions présents dans la résine :

##### IV.4.1 Détermination du nombre d'ions total $n_t$ :

Le nombre total d'équivalent des ions  $SO_4^{2-}$  dans la résine est calculé directement par la relation suivante.

$$n_a = \frac{n_b \cdot V_b}{V_a} \quad (\text{Eq IV.8})$$

Avec :

$N_b$  : concentration d'acides NaOH

$V_b$  : volume de NaOH

$n_a$  : concentration  $H_2SO_4$

$V_b$  : volume équivalence

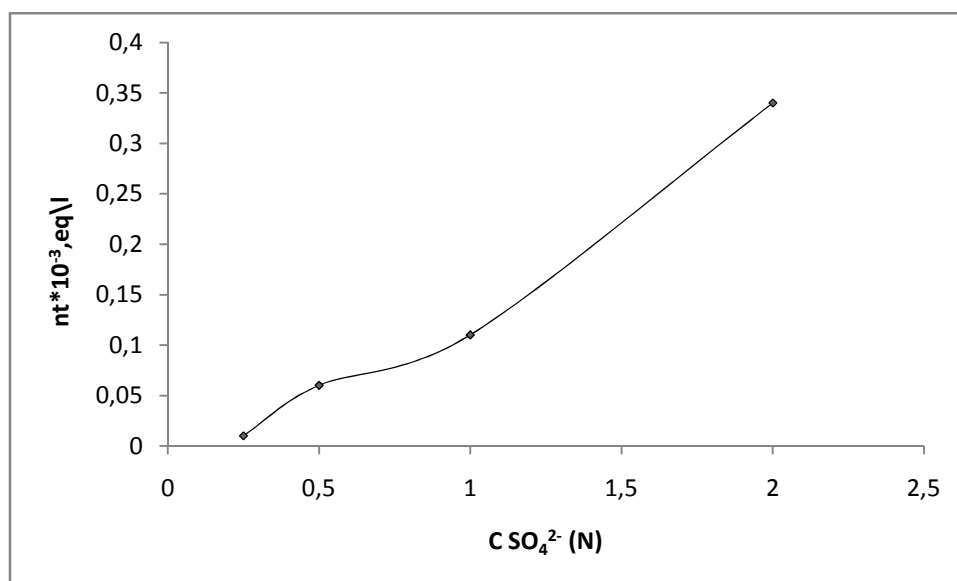
$V_{\text{solution}}$  : volume de la solution  $H_2SO_4$

Les résultats du nombre d'ion total obtenus sont donnés dans le tableau IV.3.

**Tableau VI.3 :** Résultats du nombre d'ions total

C $SO_4^{2-}$ (N)	0,25	0,5	1	2
$n_t \cdot 10^{-3}$ , eq/l	0,17	0,34	0,63	1,38

Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de dépendance du nombre d'équivalent gramme des ions  $SO_4^{2-}$  total en fonction de la concentration de la solution étudiée (figure IV1).



**Figure IV.1 :** Variation du nombre d'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  total en fonction de la concentration de la solution étudiée

On constate que les résultats obtenus, montrent une augmentation du nombre d'ions total avec la concentration de la solution d'équilibre.

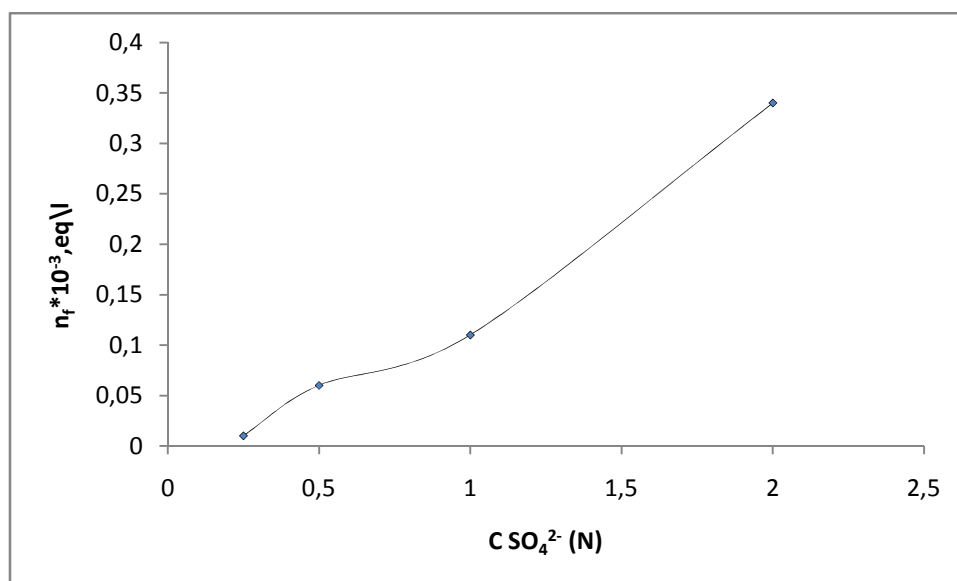
#### IV.4.2 Détermination du nombre d'ions fixés $n_f$ :

On utilise la même formule précédente ((Eq IV.8) pour calculer le nombre équivalent des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les résultats de mesure des absorbances et les valeurs de concentration des sulfates sont regroupées dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4:**Résultats du nombre d'ions fixé.

$C \text{SO}_4^{2-} \text{ (N)}$	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
$n_f * 10^{-3}, \text{ éq / l}$	0,16	0,28	0,52	1,04

En traçant le nombre d'équivalent gramme des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  fixés en fonction de la concentration de la solution étudiée, on obtient la courbe donnée dans la figure IV.2.



**Figure IV.2:** Variation du nombre d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  fixés en fonction de la concentration de la solution étudiée

La figure IV.2 montre une augmentation du nombre d'ions fixés avec la concentration de la solution d'équilibre.

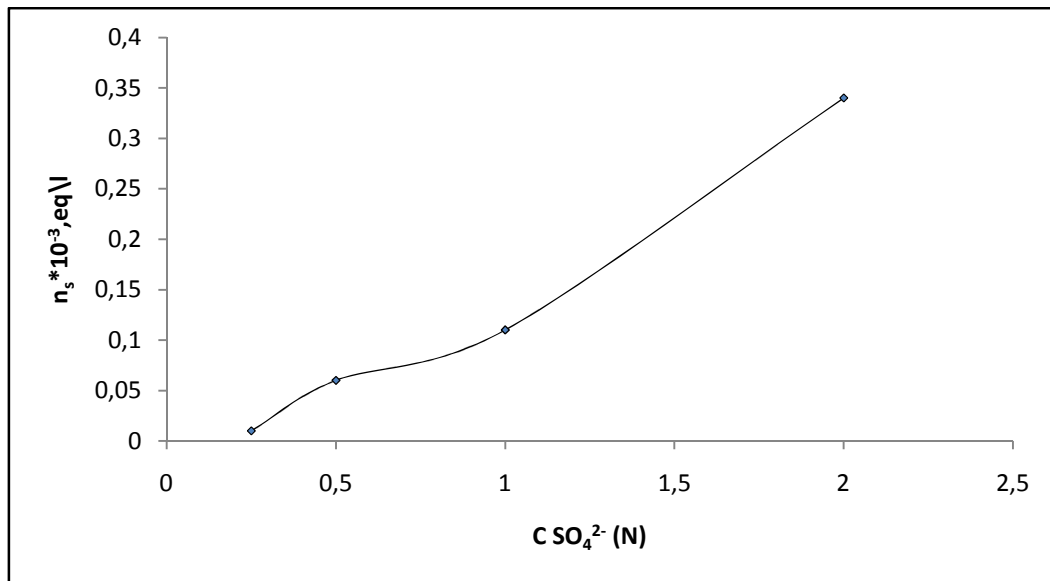
#### IV.4.3 Détermination du nombre d'ions sorbes $n_s$ :

Le nombre d'équivalent gramme d'ions sorbés est calculé par différence entre le nombre d'ion total ( $n_t$ ) et le nombre d'ion fixé ( $n_f$ ). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5:** Résultats du nombre d'ions sorbés.

$C \text{ SO}_4^{2-} (\text{N})$	0,25	0,5	1	2
$n_s \cdot 10^{-3} \text{eq/l}$	0,01	0,06	0,11	0,34

En traçant le nombre d'équivalent par gramme des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sorbes en fonction de la concentration de la solution étudiée, on obtient la courbe donnée dans la figure IV.3.



**Figure IV.3:** Variation du nombre d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sorbés en fonction de la concentration de la solution étudiée.

La courbe donnée dans la figure IV.3 est composée de deux segments. Pour le premier, correspondant à l'intervalle de concentration [0,25N, 1N] on a une augmentation lent du nombre d'ions sorbés, dans le second où la concentration de la solution varie de [1N, 2N] on observe une augmentation importante du nombre d'ions sorbés avec la concentration de la solution d'équilibre.

***CONCLUSION  
GENERALE***

## Conclusion Générale

---

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales pour l'élimination des sulfates des eaux polluées en utilisant la technique d'échange d'ions.

Pour cette fin nous avons étudié les propriétés physico-chimiques d'une résine échangeuse d'anions (Purolite A400E), telles que : la capacité d'échange, le gonflement et l'humidité. Les deux derniers paramètres ont été étudiés pour les ions:  $OH$ ,  $Cl$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , et  $SO_4^{2-}$ .

Les résultats obtenus montrent des taux de gonflement relativement élevés pour les ions  $OH$  et  $Cl$ , tandis que les valeurs d'humidité les plus élevées ont été observées pour les ions  $Cl$  et  $PO_4^{3-}$ .

L'étude de la concentration de la solution externe sur le nombre d'ions sorbés a montré que le nombre d'ions sorbés augmente avec la concentration de la solution. On peut expliquer cette augmentation par l'augmentation des activités des ions.

***REFERENCES***

***BIBLIOGRAPHIQUES***

## Référence bibliographiques

---

[1] <http://www.lenntech.fr/sulfates.htm>

[2] P.J.Packer, C.P.j.Caygill, M.J.Hill and S.A.Leach ,J.Water STR-Aqua, 44 (1995) .

[3]O. M. Ratel, Elimination des nitrates des eaux potables, Document technique, Fonds national pour le développement des adductions d'eau.

[4]↑ « Sulfate de sodium » dans la base de données de produits chimiques Reptox de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 23 avril 2009 ,↑ Ce sont des températures de transition thermochimique, qui attestent des modifications structurales de l'état cristallin.

[5] MEMOTECH N° 7, L'élimination des sulfates pour la production d'eau potable.

[6] Chekioua A., (2016). — Epuration par électrodialyse de l'acide sulfurique contaminé par les ions de fer : Etude de la spéciation du système Fe(II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, thèse de doctorat, *Université de Annaba*.

[7] F.Dardel. , Résine échangeuse d'ions et eau potable, Eau Ind, Nuis, 112 (1987) .

[8] K. Mancini, Nitrate in drinking water, Water quality specialist, (1998).

[9] A .Kapoor, T. Viraraghavan, Nitrate removal from drinking waters, J, Envir, Eng, 378 (1997).

[10] US Agency for ion Exchange and demineralisation international developpement, Tech Brief, (1997).

[11] L .Savidon, Les résines échangeuses d'ions, 2ème édition, Paris, (1965).

[12] T. V. Arden, F. Dardel, Opération chimique unitaire, échange d'ions, technique de l'ingénieur, Vol J 2 II Paris, (1996).

[13] Ch –Oehme, Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de galvanoplastie,Ed, Oberflache –Surface, Lewatite, 6 (1971) .

[14] B. Tremillon, Les separations par les resins échangeuses d'ions, éd Gauthier Villard,( 1965).

## Référence bibliographiques

---

- [15] Memento technique de l'eau, Degrement, Edition du cinquantaire, 9eme Ed, Tome 1, France, (1989).
- [16] J. Francis, Essentiel of ion exchange, WQA conference, (1999).
- [17] P. X. Yang, S. Nitorisravut et S. J. Y .Wu, Water Res, 29 (1995) 1525.
- [18] F. Dardel, Traité genie des procédés, échange d'ion, technique de l'ingénieur, J 2783, Paris,(1985).
- [19] Echangeurs d'ions, résines adsorbante et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, à l'epuration d'eaux residuaires et à la chimie, Ed Bayer, Lewatit, 10(1992)
- [20] NALW chemical company, Ion exchange process, (1998).
- [21] Control and treatment technology for the metal finishing industry-ion exchange, USEPA EPA 625/81-007, Remco Engin, 4 (1991).
- [22] [http://dardel.info/IX/processes/regeneration\\_FR.html](http://dardel.info/IX/processes/regeneration_FR.html).
- [24] <https://www.lenntech.fr/francais/data-perio/s.htm>.
- [25] [file:///C:/Users/Z-TECH/Downloads/Resines Decarbo M-EP-003-FR%281%29.pdf](file:///C:/Users/Z-TECH/Downloads/Resines%20Decarbo%20M-EP-003-FR%281%29.pdf)
- [26] **Cherif** A.T., Gavach C., Cohen T., Dagard P. and Albert, L., (1988).—Sulfuric acid concentration with an electro-electrodialysis process. *Hydrometallurgy*, 21:191-201.
- [27] **Casas** J.M., Alvarez, F., Cifuentes, L., (2000).— Aqueous speciation of sulfuric acid–cupric sulfate solutions. *Chemical Engineering Science* . **55 (24): 6223–6234**.
- [28] **Chang** W., Xingbin L., Zhigan D., Gang.F., Minting L., Cunxiong L., (2010). — Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from an acid leach solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials*, **176: 226–230**.
- [29] **Delimi** R., (1995).— Colmatage d'une membrane échangeuse d'anions par des ions organiques aromatiques. Etude des propriétés a l'équilibre et sous courant électrique, Thèse de Doctorat de l'université de Montpellier II.
- [30] **Wei** O., Ren X., Guo J., Chen.Y., (2016).—Recovery and separation of sulfuric acid and iron from dilute acidicsulfate effluent and waste sulfuric acid by solvent extraction and stripping. *Journal of Hazardous Materials*, **304: 1–9**.