

I-1 Introduction

Dans le présent chapitre nous allons décrire le mode opératoire des essais d'extraction du cadmium des eaux en présentant les réactifs utilisés, les adjuvants qui peuvent entrer en jeu ainsi que les méthodes d'analyse des paramètres physico-chimiques. Le dosage du Cadmium sera plus largement détaillé du fait que c'est la concentration résiduelle de cet élément qui va déterminer l'efficacité du procédé de traitement.

I-2 Préparation des solutions

I-2-1 Solutions de cadmium

La solution mère de cadmium (1 g/l en Cd^{2+}) a été préparée en faisant dissoudre 1,63 g de chlorure de cadmium (CdCl_2) (Aldrich) dans un litre d'eau distillée ou d'eaux minéralisées. Cette solution a été utilisée dans la préparation des solutions étalons de cadmium servant à étalonner l'électrode spécifique au cadmium ainsi que lors des essais en solutions synthétiques d'eau distillée ou eaux minéralisées.

L'eau distillée utilisée durant nos essais en laboratoire possède un pH variant entre 6,27 et 7,4 et une conductivité comprise entre 5 et 25 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

Afin d'observer l'effet de la minéralisation sur l'élimination de cadmium, nous avons utilisé comme milieux de dilution du cadmium plusieurs eaux minéralisées (eaux souterraines et eaux de surface). Les eaux souterraines sont des eaux de sources ou de forages (Ifri, Fontaine des Gazelles, Sidi khelil et El-Alia). Les eaux de surface sont des eaux des barrages Foug El Gherza et Fontaine des Gazelles de la région de Biskra.

I-2-2 Solution de chaux

La solution mère de chaux est préparée sous forme de lait de chaux en faisant dissoudre 10 g de chaux dans un litre d'eau distillée. Cette suspension doit être constamment agitée afin d'éviter toute décantation. L'agitation a été réalisée avec un agitateur magnétique (Fisher band 10 510). La chaux utilisée durant le traitement était la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à 95 % de pureté.

I-2-3 Solution de sulfate d'aluminium

Pour préparer la solution mère de sulfate d'aluminium, nous avons dilué 10 g de sulfate d'aluminium en poudre ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'eau distillée. Cette solution est utilisée comme coagulant lors du traitement par coagulation floculation.

I-2-4 Adjuvants utilisés

Afin d'améliorer l'abatement de cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium, nous avons utilisé deux types de bentonites argileuses bentonite de Mostaghanem et celle de Maghnia qui ont les caractéristiques présentées sur les tableaux 17 et 18.

Tableau 17 : Propriétés physico-chimiques des bentonites (Bendjama, 1982 ; Seghaïri,1998)

	Surface spécifique (m ² /g)	Capacité d'échange mécq/100 g	pH	Poids spécifique (g/cm ³)
Bentonite de Maghnia	80	95	6,2	2,645
Bentonite de Mostaghanem	65	72	9,1	2,714

Tableau 18 : Cations échangeables des bentonites (Bendjama, 1982 ; Seghaïri,1998).

	Cations échangeables (mécq/100 g)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Bentonite de Maghnia	30,6	12,8	36,2	9,5
Bentonite de Mostaghanem	46,7	8,1	7,8	6

Les bentonites utilisées ont été introduites sous formes de poudre à des doses préalablement pesées.

I-3 Méthodes de dosage

Les paramètres physico-chimiques des solutions (brutes ou après traitement) ont été déterminés suivant les méthodes d'analyse décrites par Rodier (1984) ou Tardat et Beaudry (1984) ou par les catalogues de l'appareil utilisé.

I-3-1 Dosage du cadmium

Pour le dosage du cadmium, différentes techniques ont prouvé leur efficacité telles que la polarographie, la chromatographie, la méthode colorimétrique ainsi que la spectrométrie d'absorption atomique (limite de détection de 0,001 à 0,2 µg/l) (Rodier,1984 ; LCPE,1994). Cependant, la méthode potentiométrique utilisée pour la détermination de la teneur en cadmium au cours de nos essais, semble intéressante et peut se substituer aux techniques précitées. L'utilisation des électrodes spécifiques n'a cessé de croître depuis les premières publications de Frank et Ross en 1966 (Mokhnache et Messadi,1992). L'électrode utilisée est conçue pour détecter et déterminer les ions cadmium (Cd^{2+}) de solutions aqueuses et peut être utilisée en laboratoire ou sur terrain. Durant nos essais, la détermination des teneurs en cadmium a nécessité l'utilisation de l'appareillage suivant :

- Electrode de référence d'AgCl (Elit 001, 56113).
- Electrode spécifique de cadmium (Elit 8241 Cd^{2+} 55670).
- Agitateur magnétique de type Fisher Band 10510
- Support complet (9203)
- pH mètre-potentiomètre (ref Elit 202 ISE)

I-3-1-1 Principe de l'électrode spécifique aux ions de cadmium

L'électrode spécifique aux ions du cadmium comporte une membrane solide constituée d'un mélange de sulfure du cadmium (CdS) et sulfure d'argent (Ag_2S) (Mokhnache et Messadi,1992). La mise en contact de l'électrode avec une solution contenant des ions du cadmium développe une différence de potentiel donné par l'équation suivante :

$$E = E_0 + \frac{2,3 RT}{n F} \log a_{\text{Cd}}$$

E : potentiel mesuré à l'électrode.

E_0 : Potentiel standard de l'électrode qui dépend de son élément interne de référence, de sa solution interne de remplissage et de l'électrode de référence à laquelle elle est associée.

T : représente la température absolue en degrés Kelvin

R : la constante des gaz parfaits

n : charge ionique

F : la constante de Faraday.

a_{Cd} : activité des ions Cd^{2+} en solution. L'activité est reliée à la concentration par la relation suivante : $a_{\text{Cd}} = \alpha C$

α : coefficient d'activité.

C : concentration des ions Cd^{2+} .

Le potentiel E est une fonction linéaire de $\log [\text{Cd}^{2+}]$ à condition de maintenir constante la force ionique de la solution considérée et cela peut être réalisée par addition d'un électrolyte fort en quantité suffisante (solution TISAB).

I-3-1-2 Solution TISAB

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons utilisé la solution commerciale TISAB de KNO_3 prête à l'emploi à un volume de 1 ml pour 50 ml d'échantillon. L'utilisation de la solution TISAB permet d'éliminer les interférences qui peuvent fausser les résultats.

La présence des ions Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , S^{2-} , I^- , peut interférer et masquer les ions de cadmium. Des concentrations élevées en Pb^{2+} et Fe^{3+} peuvent endommager la membrane surtout en milieu acide. La solution TISAB contient un agent qui complexe préférentiellement ces ions (Mokhnache et Messadi, 1992). Les ions OH^- à un pH supérieur à 8 peuvent former des complexes avec l'ion Cd^{2+} , la solution TISAB est donc préparée pour avoir un pH entre 5 et 5,5.

I-3-1-3 Préparation des solutions à analyser

Les solutions étalons ayant des concentrations en cadmium variant entre 0,001 et 50 mg/l, sont préparées à partir de la solution mère (100 mg/l de Cd^{2+}). La solution TISAB est introduite à ces étalons avec un rapport de 0,02, soit 1 ml de la solution TISAB pour 50 ml de la solution étalon. La même procédure est effectuée pour les échantillons.

Les flacons utilisés pour la conservation des solutions étalons ainsi que les béchers où nous conservons les échantillons à analyser sont en matière plastique pour éviter les phénomènes d'adsorption des ions du cadmium par le verre.

I-3-1-4 Traçage de la courbe d'étalonnage

La méthode potentiométrique utilisée lors de dosage du cadmium nécessite tout d'abord d'établir un étalonnage de l'électrode spécifique. Pour ce faire, nous avons mesuré le potentiel (lu sur le pH mètre-potentiomètre) pour les solutions étalons (de 0,004 à 50 mg/l) en Cd^{2+} . Il est imposé de répéter cette opération avant chaque série d'essais. Nous présentons, à titre d'exemple la droite d'étalonnage de la figure 7.

En utilisant la méthode des moindres carrés, la droite obtenue a pour équation :

$$E(\text{mV}) = 11,777 \text{ Log } C - 191,33$$

E : potentiel (mV)

C : concentration du cadmium (mg/l)

Avec un coefficient de corrélation $R = 0,9952$. Cette droite est représentée par la figure 7.

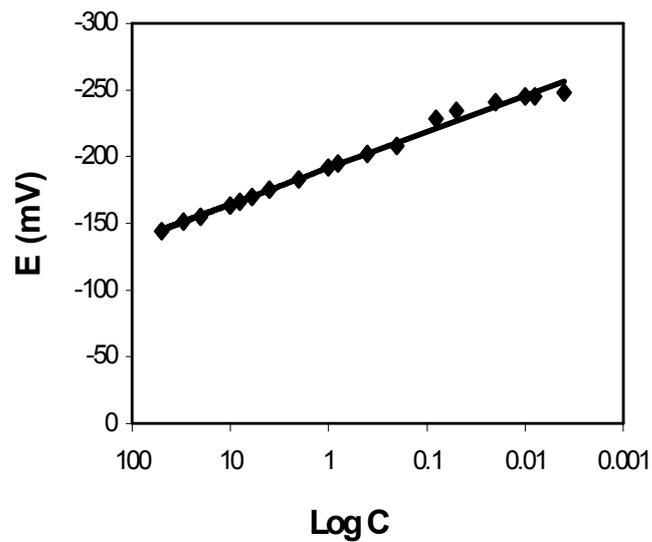


Figure 7 : Courbe d'étalonnage de l'électrode du cadmium.

I-3-1-5 Précision de la méthode

Toute mesure expérimentale possède une certaine erreur due aux instruments, à l'opérateur ou à la méthode elle-même. Afin d'estimer l'incertitude sur la détermination de la teneur en cadmium d'un échantillon d'eau par la méthode potentiométrique, nous avons recours au traitement statistique qui consiste à calculer la moyenne \bar{X} et l'écart type σ (Tardat et Beaudry, 1984)

Nous avons pris une solution contenant du cadmium à une concentration de 4 mg/l. Nous avons analysé cette solution huit fois. Les valeurs du potentiel sont représentées sur le tableau 19.

Tableau 19 : Potentiels mesurés pour une concentration de 4 mg/l de cadmium.

N° de l'essai	1	2	3	4	5	6	7	8
Potentiel E(mv)	-172	-168	-169	-169	-168	-168	-168	-168

La moyenne \bar{X} et l'écart type σ se calcule comme suit :

$$\bar{X} = \sum x_i / n = -168,75 \text{ mV}$$

x_i : potentiel mesuré pendant chaque essai

n : nombre des essais.

$$\sigma = \left(\sum (x_i - \bar{X})^2 / (n - 1) \right)^{1/2} = 1,38873$$

Pour un nombre limité de mesures, l'intervalle de confiance, avec une probabilité de 95%, peut s'exprimer ainsi :

$$x_i \pm t\sigma / (n)^{1/2}$$

t : limite de confiance choisie

La valeur de t est obtenue de la table 't' d'après Fisher . Ainsi pour $n = 8$, $t_{95\%} = 2,36$ (Tardat,1984)

$$\Delta X = t_{95\%} * \sigma / (n)^{1/2} = 0,82 \text{ mV}$$

$$x_i - 0.82 < x_i < x_i + 0.82$$

I-3-2 Dosage des paramètres de qualité des eaux

I-3-2-1 Température

Elle a été mesurée par un thermomètre.

I-3-2-2 pH

Lors de nos essais, nous avons utilisé un pH mètre digital (OP 211/1) sur lequel nous avons branché une électrode combinée, sensible au pH (HPT/378987). Ce pH mètre dispose d'une gamme de réglage de température comprise entre 10 °C et 60 °C.

I-3-2-3 Conductivité

Le conductivimètre utilisé (WTW LF 315) permet de donner rapidement la conductivité de l'échantillon. Les lectures sont données à 25 °C et exprimées en ms/cm ou $\mu\text{s/cm}$.

I-3-2-4 Dureté totale

La dureté totale des solutions est déterminée par titrage avec l'acide éthylène- diamine- tétracétique (EDTA) qui complexe de nombreux métaux notamment Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ce titrage se passe en présence du noir d'eriochrome T comme indicateur et en milieu tamponné entre 9,5 et 10 (Tardat et Beaudry, 1984).

I-3-2-5 Dosage du calcium et du magnésium

La mesure du calcium est déterminée par complexométrie de l'échantillon par l'EDTA à pH élevé afin de précipiter le magnésium en éliminant son intervention en présence d'un indicateur coloré (Murexide). La dureté magnésienne est calculée par différence entre la dureté totale et la dureté calcique (Tardat et Beaudry, 1984).

I-3-2-6 L'alcalinité

L'alcalinité se mesure par neutralisation d'un certain volume d'eau par une solution diluée d'un acide (acide sulfurique) en présence d'un indicateur coloré méthylorange pour la détermination du TAC et phénolphtaleïne pour TA (Tardat et Beaudry, 1984).

I-3-2-7 Dosage de chlorures

Le dosage de chlorures est déterminé par la méthode de Mohr, basée sur le titrage de l'échantillon pour une solution de AgNO_3 , en présence de chromate de potassium comme indicateur jusqu'au changement de coloration et la précipitation de Cl^- sous forme de AgCl (Tardat et Beaudry, 1984).

I-3-2-8 Dosage des sulfates et du potassium

La mesure du sulfate et du potassium est déterminée par la méthode colorimétrique grâce à un photomètre Palintest.

I-4 Description des essais

Durant notre étude expérimentale, l'élimination du cadmium est réalisée par la précipitation chimique à la chaux et la coagulation floculation au sulfate d'aluminium. Ces deux procédés ont été mis en œuvre grâce à un flocculateur de laboratoire (flocculateur 11198 Fisher bioblock scientific). Ce flocculateur possède six agitateurs à deux pales qui tournent de 10 à 200 tr/min et permet de réaliser simultanément 6 essais dans des béchers en plastique de 500 ml.

Concernant les conditions optimales d'agitation, nous avons adopté pour les deux procédés les conditions conventionnelles de Jar test (Degrémont, 1989) comme suit :

- Etape d'agitation rapide qui dure 3 minutes à une vitesse de 200 tr/min.
- Etape d'agitation lente pour une durée de 17 min à une vitesse de 60 tr/min .
- Etape de décantation pendant 30 minutes.

Après décantation, nous avons siphonné 25 ml de l'eau surnageante afin de mesurer le cadmium résiduel. De plus, ces conditions ont montré leur validité au cours de différents travaux portant sur l'élimination de différents composés minéraux ou organiques aussi bien sur la précipitation chimique à la chaux que sur la coagulation floculation au sulfate d'aluminium (Youcef et Achour, 2001 ; Guesbaya, 1998).

I-4-1 Essais de précipitation chimique à la chaux

Les essais de précipitation chimique à la chaux sont réalisés, selon le protocole de Jar test, sur des solutions synthétiques dopées par du cadmium (eau distillée et eaux minéralisées naturelles). Afin de déterminer la dose optimale correspondante au meilleur rendement d'élimination du cadmium, nous avons introduit des doses croissantes de chaux variant de 10 à 800 mg/l à une eau distillée contenant seulement du cadmium (20 mg/l). Divers paramètres ont ensuite été pris en considération tels que la teneur initiale en cadmium, la teneur en calcium et en magnésium et la minéralisation totale pour faire apparaître ceux qui peuvent avoir une influence sur l'élimination du cadmium. Les conditions expérimentales adoptées durant les essais de précipitation chimique à la chaux sont récapitulées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Conditions expérimentales de la précipitation chimique à la chaux.

Conditions expérimentales	Eau distillée	Eaux minéralisées	
		Eaux souterraines	Eaux de surface
Dose de chaux (mg/l)	10 à 800	10 à 800	10 à 200
Teneur initiale en Cd (mg/l)	5 à 50	20	5 et 20
Sels introduit Ca ²⁺ (mg/l)	20 à 600		
Mg ²⁺ (mg/l)	20 à 500		

I-4-1 Essais de coagulation floculation au sulfate d'aluminium

Les essais de coagulation floculation au sulfate d'aluminium sont effectués selon les conditions conventionnelles de Jar test dans des milieux aqueux enrichis par le cadmium, l'eau distillée et les eaux minéralisées. L'effet de la dose du coagulant, du pH, de la concentration initiale en cadmium, des sels spécifiques (calcium et magnésium) a été pris en considération pour pouvoir déterminer les paramètres qui semblent avoir un impact sur l'élimination du cadmium par ce procédé. Dans le but d'améliorer les rendements d'élimination du cadmium par la coagulation floculation au sulfate d'aluminium, nous avons testé différents adjuvants de floculation tels que la chaux, la bentonite de Mostaghanem et la bentonite de Maghnia. Ces adjuvants sont introduits durant l'étape de l'agitation rapide avant et après l'ajout du coagulant ainsi que pendant l'agitation lente. Les différentes conditions expérimentales fixées lors de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium sont présentées sur le tableau 21.

Tableau 21 : Conditions expérimentales de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium.

Conditions expérimentales	Eau distillée	Eaux minéralisées	
		Eaux souterraines	Eaux de surfaces
Dose de coagulant (mg/l)	10 à 100	10 à 80	10 à 80
PH	4 à 10	7,3 à 7,87	7,25 à 7,62
Adjuvants (mg/l) : Chaux	à 20		
Bentonite	10 à 200		
Teneur initiale en Cd (mg/l)	5 à 50	20	5 et 20
Sels introduits Ca ²⁺ (mg/l)	20 à 600		
Mg ²⁺ (mg/l)	20 à 500		

I-5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu donner un aperçu global sur la méthodologie expérimentale suivie durant notre étude. Nous avons présenté les méthodes analytiques déterminant les caractéristiques physico-chimiques des échantillons (bruts ou traités) notamment le dosage du cadmium. Nous avons également pu décrire les essais de précipitation chimique à la chaux et ceux de coagulation floculation au sulfate d'aluminium.