

## CINÉTIQUES ET ISOTHERMES DE FIXATION DE Zn(II) ET Cd(II) SUR DES RÉSINES ÉCHANGEUSES DE CATIONS

Reçu le 20/03/2002 – Accepté le 19/04/2003

### Résumé

Des méthodes relativement récentes, comme l'échange d'ions et l'extraction liquide-liquide, ont été largement utilisées pour séparer des métaux à l'état de traces. Pour ceux qui présentent notamment des propriétés analogues, la complexation par des agents chélatants s'avère nécessaire. Du fait de leur grande stabilité thermique et de la diversité des groupements fonctionnels des produits commerciaux disponibles, les résines ont été d'une grande utilité en analyse et dans l'industrie. Cette étude a trait à la rétention de métaux comme le cadmium et le zinc sur les résines acides Amberlite IRC-50, Dowex-50 X8 et Permutit C-67. Les études en flacon ont mis en évidence une grande affinité de ces éléments pour les résines utilisées, et que l'équilibre est atteint rapidement (30 à 60 min). Les ions  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  n'utilisaient au maximum que 88 à 91 % de capacité totale des résines étudiées. Le traitement des résultats pour les faibles concentrations a montré que les isothermes sont du type Langmuir comme ceux obtenus par ailleurs sur des échangeurs minéraux.

**Mots clés:** Amberlite, agents chélatants, chromatographie, colonne, Dowex, échange d'ion, métaux, Permutit, polymères, résines, rétention, séparation, sorption.

### Abstract

Relatively recent methods as ion exchange chromatography and solvent extraction have been widely used to separate trace metals. For those whose properties are close similar, the complexation by different ligands allowed to emphasize the role of the medium and led to improve the separations. According to their great chemical and thermal stability and to the variety of their functional groups, the polymers like resins are being more and more used in analyze and in some industrial processes. The present paper is a contribution to the study of the retention of metals on Amberlite IRC-50, Dowex-50 X8 and Permutit C-67. Batch experiments performed in pure water showed a relatively high affinity of these elements to the exchanger resins. The main phenomenon controlling the kinetics is likely ion exchange. The observed rapid kinetics (the equilibrium was reached in 30 to 60 min) are favourable factors in term of retention of metals whose properties are similar to those of cadmium and zinc.  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions used less than 91 % of the total capacity of the studied resins. Our results show that the isotherm nearly obeys a Langmuir-type law like those obtained by other experiments on the sorption of transition metals on inorganic compounds, conducted elsewhere and also reported in this paper.

**Key-words:** Amberlite, batch, chelating agents, chromatography, columns, Dowex, ion exchange, metals, Permutit, polymers, resins, retention, separation, sorption.

M. HADIOUI

M.Oimar MECHERRI

F. FERNANE

Z. HARRACHE

Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique

Laboratoire des Eaux  
Département de Chimie

Faculté des Sciences

Université de Tizi-Ouzou

M. FEDOROFF

Laboratoire de Radiochimie

Centre d'Etudes de Chimie

Métallurgique

CECM-CNRS de Vitry

Vitry-sur-Seine 94407 (France)

### ملخص

استعملت طرق حديثة نسبيا مثل التبادل الشاردي والاستخلاص سائل/ سائل لفصل معادن في حالة أثر. عندما يملك المعادن خصائص متشابهة، لا بد من استعمال معقدات "كيميائية". نظرا لاستقرارها للحرارة ولتنوع الفئات التابعة (العملية) لتلك المواد التجارية المهيأة، استعملت الراتنجيات بكثرة في التحليل والصناعة. هذا العمل يحتوي على تثبيت المعادن كالكاديوم والزنك على تلك الراتنجيات الحمضية "أمبرليت IRC50"، "دوكس 50X8" و"بيرموتيت C-67". لقد تم تفريق المعادن في وسط معقد. استفسرت النتائج بالنسبة لعوامل التبادل والإنتاجات التي عثرنا عليها. الأبحاث التي أديت في قنينات أطلت على مصاهرة (ألفة) تلك المعادن للإنتاجات المستعملة، وأبرزت سرعة التوازن. معاملة النتائج بينت أن خطوط التحارر من صنف "لانقموير" مثل تلك التي عثرت عليها مع المبادلات المعدنية (الجماد).  
**الكلمات المفتاحية:** أمبرليت، قنينات، معقدات، التبادل الشاردي، الراتنجيات، المعادن، تثبيت، تفريق، ادمصاص.

Le développement accéléré de l'industrie a généré depuis des décennies des rejets de plus en plus importants dont l'accumulation est préjudiciable à l'environnement [1-9]. Même si de nouveaux matériaux fixateurs autres que les résines organiques ont été élaborés et utilisés à des fins de décontamination (des radionucléides de l'industrie nucléaire, par exemple [4-6]), le fait que la fixation soit irréversible ne peut pas être toujours considéré comme un avantage si l'on veut complètement étudier l'influence des divers paramètres influant sur la rétention [10-15]. C'est pourquoi continue-t-on d'utiliser les résines organiques, chélatantes notamment, et/ou les résines classiques en milieu complexant.

Les ions étant généralement plus mobiles que les molécules organiques, les réactions d'échange sont très rapides comparées aux phénomènes d'adsorption ; on atteint alors l'équilibre au bout de 15 minutes à 1 heure de contact selon les cas. La granulométrie et la porosité des matériaux influent également sur la vitesse d'échange [16-21].

L'étude cinétique a pour but, d'une part, de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre d'échange, nous permettant ainsi de fixer la durée des expériences réalisées en flacon, et, d'autre part, de calculer le coefficient de sélectivité de la résine pour l'ion étudié.

L'étude de la fixation d'un ion métallique sur une résine cationique en fonction de la concentration initiale en métal de la solution à une température donnée constante (isotherme) permet, d'une part, de déterminer la température favorisant l'échange d'ions et, d'autre part, de calculer la capacité utile de la résine dans les conditions opératoires choisies.

Dans le présent travail, nous avons étudié les isothermes d'échange à température thermostatée ( $20 \pm 1$  °C). En effet, les phénomènes d'adsorption et d'échange d'ions sont en général exothermiques ; une température élevée défavorise l'équilibre de fixation. Il conviendrait alors de travailler à faibles températures (en particulier à température ambiante).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les résines utilisées sont :

- Amberlite IRC-50, forme H<sup>+</sup>, 0,3-0,9 mm ;
- Dowex-50 X8, forme H<sup>+</sup>, 71-125 μm ;
- Permutit C-67, forme H<sup>+</sup>, 0,3-1,2 mm.

Le dosage des métaux en solution est réalisé par absorptiométrie des dithizonates [22, 23], à 530 nm pour Zn et à 518 nm pour Cd à l'aide d'un spectrophotomètre UV Shimadzu modèle 120 – 01) et par ICP – AES (Spectrophotomètre Plasma Simultaneous ICP – AES, modèle Vista AXCCD).

### A. Cinétique de fixation

On met 50 mL de solution de M(II) 0,01 M (amenés avec quelques gouttes de soude 0,1N à un pH supérieur à 5 dans le cas de la forme H<sup>+</sup> des résines faiblement acides) en contact avec 1 g de résine sèche dans un flacon en polyéthylène.

L'agitation du système est assurée par un agitateur secoueur, à une vitesse d'environ 120 coups/mn. On détermine ensuite la quantité de métal fixée sur la résine en déterminant celle restant en solution. Cette expérience est répétée pour différents temps de contact (allant de 5 à 180 mn).

Les rapports des quantités initiales en métal sont ainsi de  $5 \cdot 10^{-4}$  mole par gramme de résine, soit 1 meq par gramme. En effet, le choix de la concentration initiale a été fait de telle sorte à pouvoir utiliser environ un dixième de la capacité totale de chaque résine.

Dans le cas de la résine Dowex-50 X8, nous avons utilisé 25 mL de solution de M(II)  $5 \cdot 10^{-3}$  M en contact de 0,5 g de résine, la capacité totale de cette dernière étant de 5 meq/g, soit la moitié de celle des deux autres résines.

### B. Isotherme de fixation

On met 50 mL de solution de M(II) de concentration C en contact avec 1 g de résine pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'échange (déterminé dans l'étude cinétique). Nous avons ensuite déterminé la quantité de métal fixé par la résine pour différentes valeurs de la concentration C ( $10^{-2}$  M,  $2 \cdot 10^{-2}$  M,  $4 \cdot 10^{-2}$  M, etc.) par absorptiométrie des dithizonates et par ICP – AES. Dans le cas de la résine Dowex-50 X8, nous avons utilisé 25 mL de solution de M(II) en contact de 0,5 g de résine.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le calcul des coefficients de sélectivité du Zn(II) et Cd(II) pour les résines Amberlite IRC-50, Dowex-50 X8 et Permutit C-67 (Tab. 1), nous permet de déduire l'ordre de sélectivité des résines pour les ions Cd<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>, et ce, en déterminant le coefficient  $K_{Cd}^{Zn}$  (ou  $K_{Zn}^{Cd}$ ) que l'on calcule de la manière suivante [11, 13-15] :

$$K_{Cd}^{Zn} = \frac{[Zn^{2+}]_{res}[Cd^{2+}]_{sol}}{[Zn^{2+}]_{sol}[Cd^{2+}]_{res}} = \frac{[Zn^{2+}]_{res}[H^+]_{sol}^2 [H^+]_{res}^2 [Cd^{2+}]_{sol}}{[Zn^{2+}]_{sol}[H^+]_{res}^2 [H^+]_{sol}^2 [Cd^{2+}]_{res}} = K_{2H}^{Zn} / K_{2H}^{Cd} \quad (1)$$

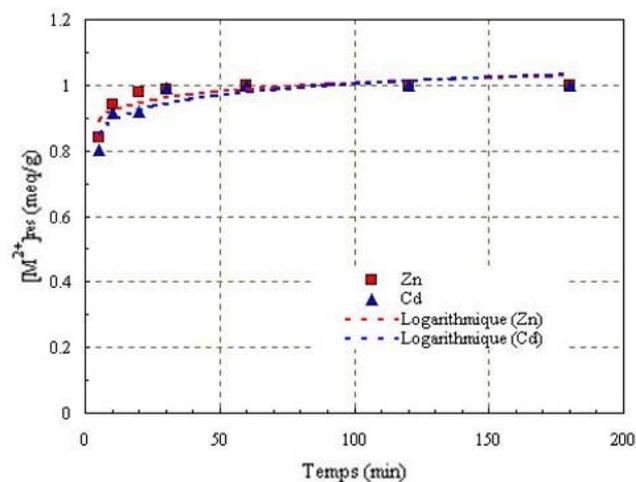
Résine	Ion métallique	Coefficient de sélectivité (Kg.L <sup>-1</sup> )		K <sub>Cd</sub> <sup>Zn</sup>	
		K <sub>2H</sub> <sup>M</sup>	K <sub>2Na</sub> <sup>M</sup>	A partir de la forme H <sup>+</sup>	A partir de la forme Na <sup>+</sup>
Amberlite IRC-50	Zn <sup>2+</sup>	0,85	1,23	1,10	1,08
	Cd <sup>2+</sup>	0,77	1,14		
Dowex-50 X8	Zn <sup>2+</sup>	1,37	0,54	0,78	0,79
	Cd <sup>2+</sup>	1,76	0,68		
Permutit C-67	Zn <sup>2+</sup>	0,77	1,39	1,12	1,18
	Cd <sup>2+</sup>	0,69	1,18		

**Tableau 1:** Coefficients de sélectivité des ions Zn<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> pour les résines Amberlite IRC-50, Dowex 50 X8 et Permutit C-67 [19].

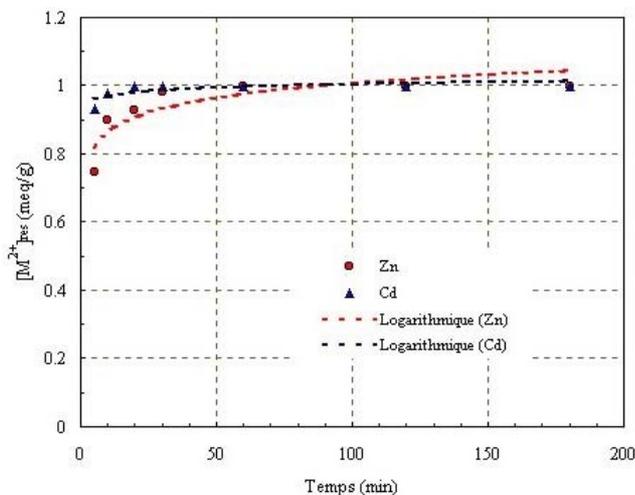
D'autre part, dans le cas où les résines sont sous la forme Na<sup>+</sup>, on écrira :

$$K_{Cd}^{Zn} = K_{2Na}^{Zn} / K_{2Na}^{Cd} \quad (2)$$

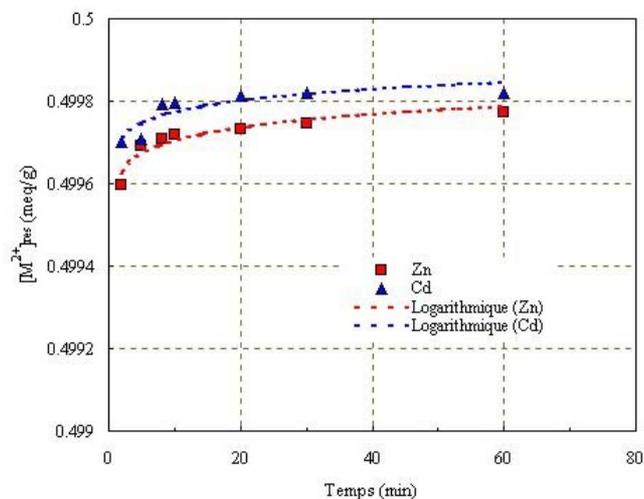
Les résultats des études cinétiques (Fig. 1-9) montrent que la fixation des cations métalliques cadmium et zinc est rapide, et l'équilibre atteint pour des temps de contact de l'ordre de 30 minutes à 1 heure, pour toutes les résines.



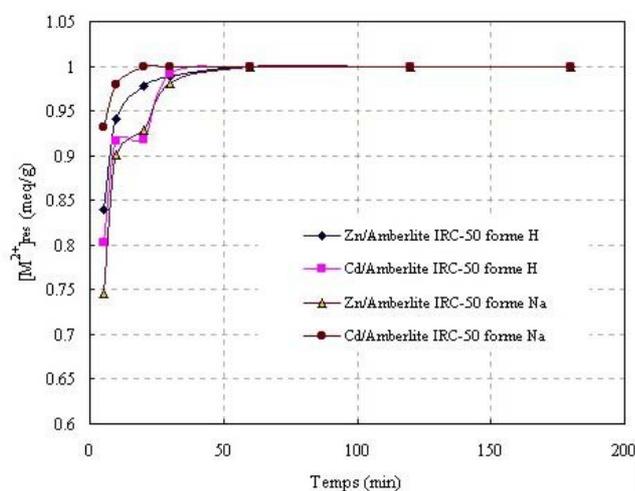
**Figure 1:** Cinétique de fixation de Cd<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> sur la résine Amberlite IRC-50, forme H<sup>+</sup>.



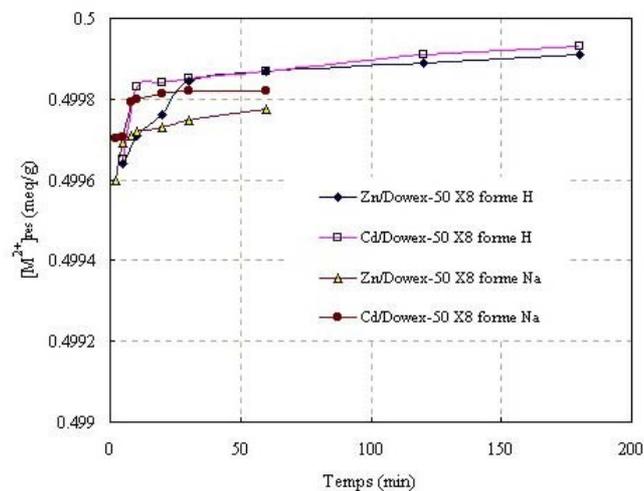
**Figure 2:** Cinétique de fixation de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur la résine Amberlite IRC-50, forme  $\text{Na}^+$ .



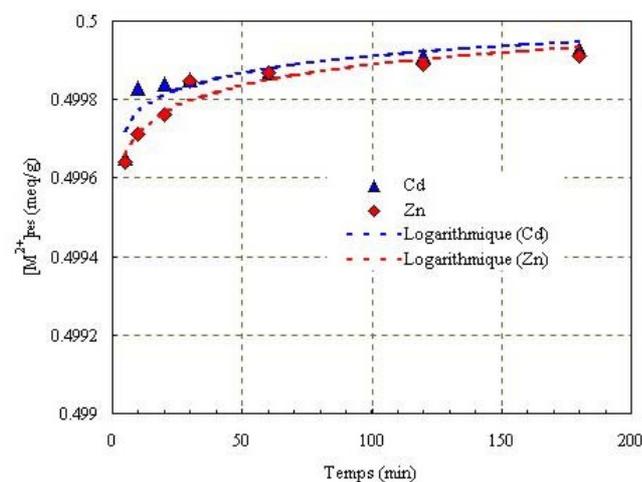
**Figure 5:** Cinétique de fixation de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur la résine Dowex-50 X8, forme  $\text{Na}^+$ .



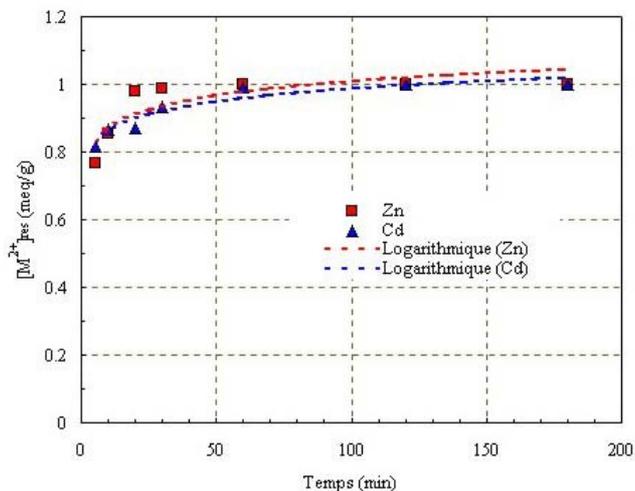
**Figure 3:** Cinétique de fixation de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur la résine Amberlite forme  $\text{H}^+$  et  $\text{Na}^+$ .



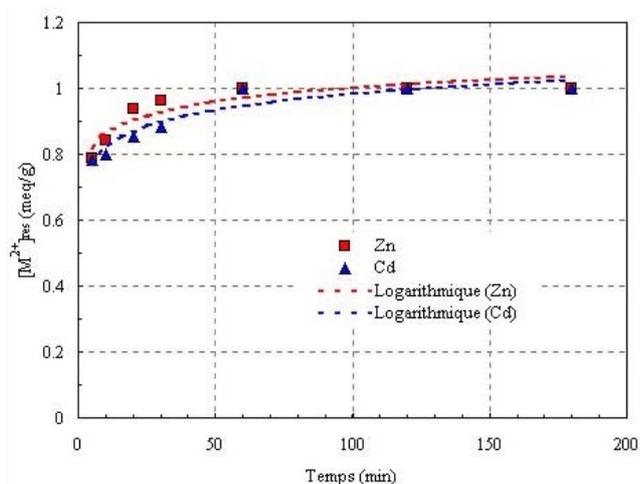
**Figure 6:** Cinétique de fixation de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur la résine Dowex-50 X8, forme  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$ .



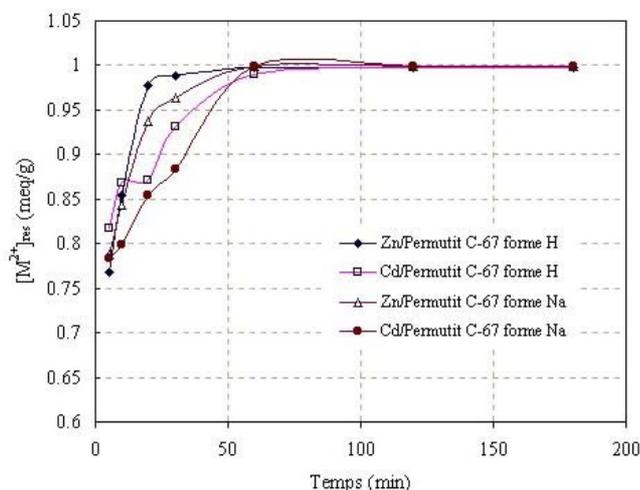
**Figure 4:** Cinétique de fixation de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur la résine Dowex-50 X8, forme  $\text{H}^+$ .



**Figure 7:** Cinétique de fixation de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur Permutit C-67, forme  $\text{H}^+$ .



**Figure 8:** Cinétique de fixation de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur la résine Permutit C-67, forme  $\text{Na}^+$ .



**Figure 9:** Cinétique de fixation de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur la résine Permutit C-67, forme  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$ .

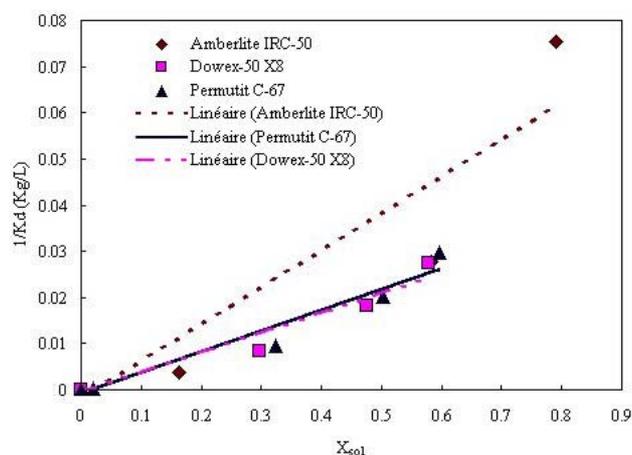
Un temps de contact d'environ 60 mn est nécessaire pour l'établissement de l'équilibre d'échange dans le cas de l'Amberlite IRC-50 et la Permutit C-67. Par contre, des temps de contact beaucoup moins importants (de 8 à 30 mn) suffisent pour atteindre l'équilibre d'échange dans le cas de la Dowex-50 X8. Nous pouvons, sans risque d'erreurs grossières, attribuer cette différence de cinétique d'échange à la granulométrie (0,3-0,9 mm pour l'Amberlite IRC-50 et 71-125  $\mu\text{m}$  pour la Dowex-50 X8), la surface de contact étant beaucoup plus importante pour la résine Dowex-50 X8.

Des expériences conduites dans des conditions analogues ont montré que le néodyme sur l'orthose [1, 3], le zinc et le nickel sur des ferrocyanures mixtes [2] et le strontium sur les acides polyantimoniques [21] s'équilibrent également rapidement, tandis que le cadmium s'échange moins rapidement avec l'échangeur minéral hydroxyapatite [24].

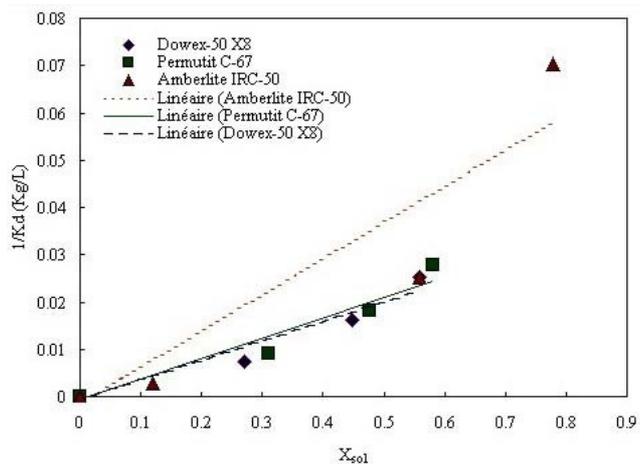
Les résultats obtenus pour les isothermes d'échange (Tab.2 et Fig.10-13) montrent que pour des concentrations

Résine	Forme ionique de la résine	Capacité utile (meq/g)	
		$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
Amberlite IRC-50	$\text{H}^+$	8,6	8,3
	$\text{Na}^+$	9,1	8,8
Dowex-50 X8	$\text{H}^+$	4,13	4,22
	$\text{Na}^+$	4,33	4,41
Permutit C-67	$\text{H}^+$	4,05	4,05
	$\text{Na}^+$	4,4	4,19

**Tableau 2:** Capacités utiles des résines Amberlite IRC-50, Dowex 50 X8 et Permutit C-67 lors des échanges avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  [19].



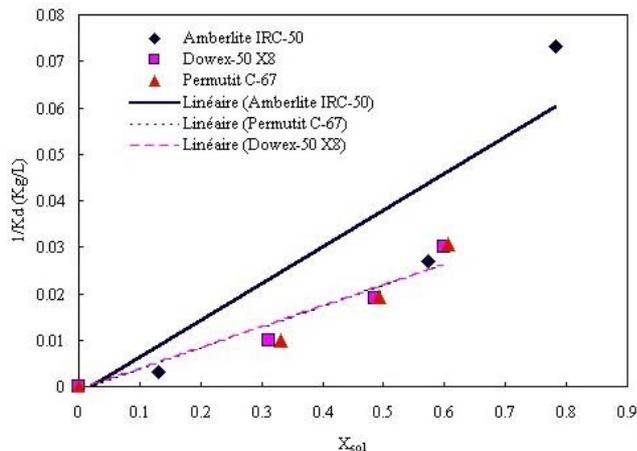
**Figure 10:** Isotherme d'échange de Cd(II) sur les résines Amberlite IRC-50, Dowex 50 X8 et Permutit C-67, forme  $\text{H}^+$ . Variation de  $1/K_d$  en fonction de  $X_{\text{sol}}$  pour de faibles valeurs de  $X_{\text{sol}}$ .



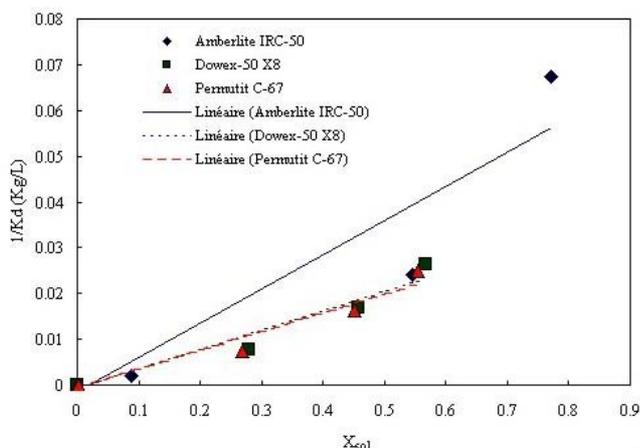
**Figure 11:** Isotherme d'échange de Cd(II) sur les résines Amberlite IRC-50, Dowex 50 X8 et Permutit C-67, forme  $\text{Na}^+$ . Variation de  $1/K_d$  en fonction de  $X_{\text{sol}}$  pour de faibles valeurs de  $X_{\text{sol}}$ .

en métal inférieures à la capacité totale de la résine, on obtient une fixation totale de la quantité de métal utilisée. Cependant, pour des concentrations légèrement inférieures ou supérieures à la capacité totale de la résine, la fixation

des métaux n'est plus totale. Ainsi, les capacités totales des résines utilisées ne sont atteintes en moyenne qu'à environ 87 % pour l'Amberlite IRC-50, 85,4 % pour la Dowex-50 X8 et 84,26% pour la Permutit C-67. D'autre part, on remarque également que les capacités utiles obtenues sont un peu plus importantes dans le cas où les résines sont sous forme saline ( $\text{Na}^+$ ) que sous la forme acide ( $\text{H}^+$ ). Ceci peut s'expliquer par le fait que les groupements fonctionnels sont plus ionisés lorsqu'ils sont sous forme de sel.



**Figure 12:** Isotherme d'échange de Zn(II) sur les résines Amberlite IRC-50, Dowex 50 X8 et Permutit C-67, forme  $\text{H}^+$ . Variation de  $1/K_d$  en fonction de  $X_{\text{sol}}$  pour de faibles valeurs de  $X_{\text{sol}}$ .



**Figure 13:** Isotherme d'échange de Na(II) sur les résines Amberlite IRC-50, Dowex 50 X8 et Permutit C-67, forme  $\text{Na}^+$ . Variation de  $1/K_d$  en fonction de  $X_{\text{sol}}$  pour de faibles valeurs de  $X_{\text{sol}}$ .

Nous avons préféré utiliser des solutions diluées pour pouvoir montrer que les isothermes sont du type isotherme de Langmuir [21, 25, 26, 27]. En effet, pour expliciter et décrire quantitativement la distribution des ions entre l'échangeur d'ion et la solution, on admet généralement qu'il s'agit d'un processus de sorption, cette supposition étant justifiée pour des matériaux tels que les argiles et les autres composés solides inorganiques qui manifestent en même temps des propriétés d'échange et de sorption physique. Les traitements mathématiques applicables

aboutissent généralement à des isothermes modifiés de Langmuir ou de Freundlich [8, 28].

Dans le cas des résines organiques, outre l'échange ionique et la diffusion dans les pores et entre les grains, il semble donc qu'on puisse avoir une adsorption en monocouches, comme le montrent les résultats expérimentaux en milieu dilué.

L'isotherme de Langmuir modifié est donné par la variation de  $(1/K_d)$  en fonction de la fraction ionique du métal en solution, avec :

$$K_d = \frac{X_{\text{res}} C_E}{X_{\text{sol}} C_0} \quad (\text{en L/Kg}) \quad (3)$$

où  $K_d$  est le coefficient de distribution (rapport de  $[\text{M}^{2+}]_{\text{res}}$  sur  $[\text{M}^{2+}]_{\text{sol}}$ );  $X_{\text{res}}$  et  $X_{\text{sol}}$  représentent la fraction ionique  $X$  de l'ion métallique dans la résine et dans la solution, respectivement :

$$X_{\text{res}} = \frac{[\text{MH}^{2+}]_{\text{res}}}{C_E} \quad \text{et} \quad X_{\text{sol}} = \frac{[\text{M}^{2+}]_{\text{sol}}}{C_0}; \quad (4)$$

$C_E$  est la capacité totale de la résine (en meq/g), et  $C_0$ , la concentration initiale du métal en solution (en meq/mL).

## CONCLUSION

L'étude statique en flacon des cinétiques et des isothermes d'échange de Cd(II) et Zn(II) sur les résines cationique Amberlite IRC-50, Permutit C-67 et Dowex-50 X8, nous a permis de déterminer les paramètres cinétiques, les constantes caractérisant les échanges ainsi que le comportement des résines vis-à-vis des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Le traitement des résultats pour les faibles concentrations a montré que les isothermes sont du type Langmuir comme ceux obtenus par ailleurs sur des échangeurs minéraux. D'autres travaux, non décrits ici [8, 9, 17-19], ont montré que la séparation de ces deux métaux est possible en milieu complexant, à l'aide d'élutions successives sur ces résines, ainsi que par extraction liquide-liquide à l'aide des mêmes agents complexants. Les études les plus récentes sont ainsi axées sur le couplage de la chromatographie et de l'extraction par solvant, ainsi que sur la synthèse de ligands et de résines spécifiques et la conception de membranes échangeuses dans un but analytique et en vue de leurs applications industrielles [29-37].

## REFERENCES

- [1]- Boeglin J.-C., "Pollution industrielle de l'eau, Caractérisation, Classification, Mesure", *Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des Procédés*, G 1210.
- [2]- Beaudry J.-P., "Traitement des eaux", Les éditions Le Griffon d'argile Inc. (1984).
- [3]- Hüll W., "Échangeurs d'ions pour les eaux industrielles", Centre de recherches nucléaires de Karlsruhe, B.P. 3640, D-7500 Karlsruhe, Germany.
- [4]- Mecherri M.O., Budiman-Sastrowardoyo P., Rouchaud J.C., Fedoroff M., "Study of neodymium sorption on orthose and calcite for radionuclide migration modelling in groundwater", *Radiochim. Acta*, 50, (1990), p.169.
- [5]- Mecherri M.O., Loos-Neskovic C., Fedoroff M., "Ion fixation kinetics and column performances of nickel and zinc hexacyanoferrates (II)", *Analyst*, 115, (1990), p. 981.

- [6]- M.O. Mecherri, P. Budiman-Sastrowardoyo, L. Kamal, J.C. Rouchaud, M. Fedoroff, "Study of the sorption of neodymium on granite minerals", *Radiochim. Acta*, 58/59, (1992), pp.267-270.
- [7]- Mecherri M.O., Hadioui M., Fernane F., and Harrache Z., "Theoretical Study of the Separation Possibilities of Two Metal Ions by Ion-Exchange Chromatography in Complex Media. Computing Program and Application", Submitted to *Solvent Extr. and Ion-Exch.*, september 2001, manuscript number 01-71.
- [8]- Mecherri M.O., Hadioui M., Fernane F., and Harrache Z., "Theoretical Study of the Separation Possibilities of Two Metal Ions by Liquid-liquid Extraction in Complex Media. Computing Program and Application. Submitted to *Solvent Extr. and Ion-Exch.*, october 2001, manuscript number 01-77.
- [9]- Mecherri M.O., Fernane F., Hadioui M. et Fedoroff M., "Etude des échanges  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  et  $\text{K}^+/\text{H}^+$  et de la fixation de cations métalliques sur des résines échangeuses d'ions", *J. of Alger. Chem. Soc.* (soumis pour publication, févr. 2002).
- [10]- Mecherri M.O., Fernane F., Hadioui M. and Harrache Z., "Separation of Some Toxic Metals on Ion Exchange Resins by the Batch and Column Methods", Communication to Polymer Processing Symposium (PPS), Ankara, Turkey (accepted on June 2001).
- [11]- Minczewski, Chwastowska J., Dybczynski R., "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis", Ellis Horwood, New York, (1982).
- [12]- Tremillon B., "Electrochimie analytique et réactions en solution", Tome I, Edition Masson, Paris (1993).
- [13]- Ringbom, "Les complexes en chimie analytique", Dunod, Paris (1967).
- [14]- Charlot G., "Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions", Édition Masson, (1983).
- [15]- Poitrenaud, "Séparation par distribution entre phases, Extraction liquide-liquide", *Techniques de l'Ingénieur*, p.1425 et p.1426.
- [16]- Mecherri M.O., Sahmoune A., Hadioui M., "Etude de l'interaction de cations métalliques avec des matériaux fixateurs en vue de la décontamination des effluents", Communication au 1er Séminaire Méditerranéen sur l'Eau et l'Environnement, Université de Constantine, Algérie, 5-6 juin (2000).
- [17]- Hadioui M., Harrache Z., Fernane F., Derridj F., Mecherri M.O. et Sahmoune A., "Effet de la complexation sur la séparation par échange d'ions de métaux lourds ayant des propriétés chimiques voisines. Prévisions théoriques et applications", Communication au Congrès de la Société Algérienne de Chimie, SAC\_2002, Université de Sétif, mai (2002).
- [18]- Fernane F., Hadioui M., Harrache Z., Derridj F., Mitiche L., Mecherri M.O., Sahmoune A., "Fixation du cadmium, nickel et cuivre sur matériaux fixateurs synthétiques et naturels", Communication au Congrès de la Société Algérienne de Chimie, SAC\_2002, Université de Sétif, mai (2002).
- [19]- Harrache Z., Hadioui M., Fernane F., Derridj F., Mecherri M.O., "Préparation et caractérisation des ferrocyanures mixtes de zinc et de nickel. application à l'élimination de métaux toxiques", Communication au Congrès de la Société Algérienne de Chimie, SAC\_2002, Université de Sétif, mai (2002).
- [20]- Hwa-Young Lee, Son-Ki Ihm and Dong-Hui Lee, "Kinetic Study On The Extraction Of Copper From Aqueous Acetate Buffers With Versatic Acid 10", *Solvent Extraction And Ion Exchange*, 5(1), (1987), pp. 55-71
- [21]- McKay G., Ho Y.S. and Ng J.C.Y., "Biosorption Of Copper From Waste Waters: A Review", *Separation And Purification Methods*, 28(1), (1999), pp. 87-125.
- [22]- Rodier J., "Analyse de l'eau, eaux industrielles, eaux résiduaires, eau de mer", Dunod Bordas, Paris (1978).
- [23]- Charlot G., "Dosages absorptiométriques des éléments minéraux", Masson (1978).
- [24]- Hadioui M., "Etude comparative de la séparation du zinc et du cadmium par chromatographie d'échange d'ions et par extraction liquide-liquide. Application à la dépollution", Thèse de Magister en Chimie Appliquée, Université de Tizi-Ouzou, septembre (2001).
- [25]- Jeanjean J., Rouchaud J.C., Tran L., Fedoroff M., "Sorption of Uranium and other Heavy Metals on Hydroxyapatite", *J. Radioanal Nucl. Chem. I Letters* (1995).
- [26]- Jeanjean J., Fedoroff M., Zouad S., Loos-Neskovic C., Piffard Y., "A comparative study of the sorption of strontium on polyantimonic acid ( $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) and phosphoantimonic acid ( $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{O}_6 (\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, t. 31, (1994), pp. 1037-1048.
- [27]- Langmuir I., "The mechanism of the surface phenomena of flotation", *Gen. El. Rev.*, 24. 1025-1033, (1921). In: C.-E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, OPU, Alger (1993).
- [28]- McKay G., Ho Y.S. and Ng J.C.Y., "Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review", *Separation And Purification Methods*, 28(1), 87-125 (1999).
- [29]- Hwa-Young Lee, Son-Ki Ihm and Dong-Hui Lee, "Kinetic Study On The Extraction Of Copper From Aqueous Acetate Buffers With Versatic Acid 10", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5(1), (1987), pp. 55-71.
- [30]- Mecherri M.O., "Etude de la sorption du néodyme sur l'orthose comme modèle pour la prévision de la migration des radionucléides dans le cadre du stockage des déchets radioactifs", Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, février (1991).
- [31]- Schöneberger A., Bart H.-J., "Reactive Sorption of Heavy Metals by Extractant-Impregnated-Polymers. Sorption Equilibria and Kinetics", 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prague, Czech Republic, 23-28 August (1998).
- [32]- Traving M., Bart H.-J., "Reactive Sorption – a Synergetic Combination of Reactive Extraction and Adsorption", 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prague, Czech Republic, 23-28 August (1998).
- [33]- Bodzek M., Korus I., Loska K., "Removing of Metal Ions from Galvanic Wastewater by Hybrid Complexation-ultrafiltration Process", 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prague, Czech Republic, 23-28 August (1998).
- [34]- Belyakov V., Dzyazko J., "Using of Inorganic Ion-Exchangers based on Titanium Phosphate for Water Purification", 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prague, Czech Republic, 23-28 August (1998).
- [35]- Alexandrova S., Boyadzhiev L., Saboni A., Estel L., "RF-pertraction for copper removal", 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prague, Czech Republic, 23-28 August (1998).
- [36]- Barona A., Aranguiz I. and Elias A., "Chelating Extraction of Metals as a Remediation Treatment for Moderately Contaminated Soils", 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98 Prague, Czech Republic, 23-28 August (1998).
- [37]- Fateev V.N., "Solid Polymer Electrolyte Electrolysis Systems. Application for Ecological Purposes", 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prague, Czech Republic, 23-28 August (1998). □