



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie analytique

Par :

Mlle TRARI Fatima Zohra

Sur le thème

Extraction liquide solide des métaux lourds par un biosorbant

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BENHACHEM Fatima Zahra	MCA	Université de Tlemcen	Présidente
Mr MIRAOUI Abdelkader	MCB	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme BENMANSOUR Yasmine	MAB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr OUKEBDANE Khalil	Professeur	Université de Tlemcen	Co-encadrant

Année Universitaire: 2023 ~ 2024

« Certes, il y'a des travaux pénibles ; mais la joie de la réussite n'a-t-elle pas à compenser nos douleurs ? »

Jean de la bruyère

Remerciements

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

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à monsieur « BELKHOUCHE Nasr-Eddine », directeur du laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen,

Un grand merci à mon encadreur M^r. MIRAOUI Abdelkader (maitre de conférences à l'université de Tlemcen). Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour sa disponibilité, son encadrement précieux et son soutien quotidien qui ont permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes remerciements à M^{me} BENHACHEM Fatima Zahra (maitre de conférences à l'université de Tlemcen), qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à M^{me} BENMANSOUR Yasmine (maitre-assistant à l'université de Tlemcen) d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont également à M^{me} BENAOUA Wafaa, ingénieur de laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, qui s'est toujours intéressée à mon travail qu'elle a agrémenté de conseils judicieux et très appréciés et qui m'a permis l'accès au matériel.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicace

Un mémoire n'est pas le fruit d'un travail de son créateur, mais le résultat de plusieurs collaborations. Il existe des joies et des gratifications que les mots et les phrases parviennent difficilement à les exprimer. Pour cela :

Je remercie tout d'abord mon dieu le tout puissant qui m'a donné la volonté et la force pour réaliser ce modeste travail.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à mon héros papa, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour et le respect que j'ai toujours pour vous.

A ma mère qui a dédié sa vie à moi, ce travail est le tien. Ton amour, ta tendresse, et l'éducation exemplaire dont j'ai bénéficié ont façonné qui je suis aujourd'hui. Femme au cœur d'or, les mots ne suffisent pas à exprimer ma gratitude profonde.

Je souhaite que vous soyez fière de moi, et que j'ai pu répondre aux espoirs que vous avez fondé en moi.

A mes chers frères, Mehdi et Khalil merci pour vos soutiens moraux et vos conseils précieux, je vous souhaite le bonheur et la réussite dans vos vies.

A ma grande mère maternelle, soit l'expression des vœux que vous n'avez cessé de formuler dans vos prières. Que dieu vous préserve santé et langue vie.

A la personne le plus idéal c'est vrai qu'il n'est pas avec nous mais il reste toujours le plus présent, à l'âme de mon grand-père.

A tous mes cousines et surtout : Asmaa, Amina, Esmaa, Amara.

A toutes la famille TRARI et FATMI.

A mes amis : Chaimae, Fatima Zohra, Anfel, Khadija, Marwa.

A toute la promotion de chimie analytique 2023/2024

A travers ses lignes je ne peux pas vous décrire tous mes sentiments d'amour, le seul mot que je peux dire est merci, vraiment merci beaucoup à toute personne qui a contribué à la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. L'extraction liquide-solide.....	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Principe de l'extraction liquide-solide.....	4
I.1.3. Caractérisation du système d'extraction.....	4
I.1.4. Choix de la phase solide :.....	4
I.1.5. Mécanismes de l'extraction liquide-solide.....	4
I.2. L'adsorption.....	5
I.2.1. Introduction	5
I.2.2. Définition.....	5
I.2.3. Types d'adsorption	5
I.2.3.1. L'adsorption physique	6
I.2.3.2. L'adsorption chimique.....	6
I.2.4. Mécanisme d'adsorption	6
I.2.5. La cinétique d'adsorption.....	6
I.2.5.1. Le modèle cinétique du pseudo premier ordre	7
I.2.5.2. Le modèle cinétique du pseudo second ordre	7
I.2.6. Les isothermes d'adsorption.....	7
I.2.6.1. Isotherme de Freundlich.....	8
I.2.6.2. Isotherme de Langmuir	9
I.2.7. Thermodynamique d'adsorption.....	10
I.3. Les métaux lourds :.....	10
I.3.1. Introduction	10
I.3.2. Définition.....	10
I.3.3. Origine des métaux lourds.....	11
I.3.3.1. Les sources naturelles	11
I.3.3.2. Les sources anthropiques.....	11

I.3.4.	Types des métaux lourds:	12
I.3.4.1.	Les métaux essentiels	12
I.3.4.2.	Les métaux non essentiels	12
I.3.5.	Impact des métaux lourds sur l'environnement et l'homme	12
I.4.	Biomasses	12
I.4.1.	Définition	12
I.4.2.	La constitution de la biomasse	13
I.4.3.	L'utilisation de la biomasse	13
I.5.	La nèfle	13
I.5.1.	Description du fruit	13
I.5.2.	Les variétés de néflier	14

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1.	Introduction	16
II.2.	Produits chimiques utilisés	16
II.3.	Appareils et verreries utilisés	16
II.4.	Préparation de l'extractant	17
II.5.	Préparation d'une solution de 500 ppm de Pb et Cd	17
II.6.	Procédé d'extraction	17
II.7.	Techniques d'analyse des métaux	18
II.7.1.	Introduction	18
II.7.2.	Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	19
II.8.	Dosage de la solution aqueuse de cadmium et de plomb	19
II.9.	Optimisation du procédé	19
II.9.1.	Effet de temps d'agitation	19
II.9.2.	Effet de pH	20
II.9.3.	Effet de la masse de l'extractant	20
II.9.4.	Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse	20

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.	Introduction	22
---------------	---------------------------	-----------

III.2. pH points zéro charge (pH_{pzc}).....	22
III.3. Courbe d'étalonnage.....	22
III.4. Extraction de Pb(II) et Cd(II) par la biomasse GN	23
III.4.1. Etude de la cinétique.....	23
III.4.1.1. Introduction.....	23
III.4.1.2. Détermination du temps d'équilibre.....	23
III.4.1.3. Modèle cinétique.....	24
III.4.1.4. Modèles de diffusion.....	25
III.4.2. Etude paramétrique.....	28
III.4.2.1. Effet de pH.....	28
III.4.2.2. Effet de la concentration initiale en solution aqueuse	29
III.4.2.3. Effet de masse de l'extractant	31
Conclusion générale	34
Références bibliographiques	35

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1: Différents modes de rétention d'un élément métallique dans un solide

Figure I.2: Les différents étapes du mécanisme d'adsorption

Figure I.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

Figure I.4: Modèle d'adsorption multicouche

Figure I.5: Modèle d'adsorption monocouche

Figure I.6: Classification périodique des éléments

Figure I.7: Les fruits de Nèfle

Figure I.8: Photographie d'une coupe transversale de la nèfle

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1: Les graines de nèfle broyée

Figure II.2: Procédé d'extraction de Cd (II) et Pb (II) par la biomasse (GN).

Figure II.3: Spectrométrie d'absorption atomique (Perkin Elmer / PinAAcle 900H).

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1: Courbe d'étalonnage des métaux étudiés.

Figure III.2: Evolution du rendement d'extraction de Pb(II) et de Cd(II) par GN en fonction du temps.

Figure III.3: Modèle cinétique pseudo premier ordre à la sorption des ions Pb(II) et Cd(II) par GN.

Figure III.4: Modèle cinétique pseudo second ordre à la sorption des ions Pb(II) et Cd(II) par GN.

Figure III.5: Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) par GN.

Figure III.6: Effet de pH initial sur le rendement d'extraction de Pb(II) et de Cd(II).

Figure III.7: La capacité de sorption de plomb et cadmium par GN en fonction de $[Pb^{2+}]$ et $[Cd^{2+}]$.

Figure III.8: Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Pb(II) et Cd(II) sur l'extractant GN

Figure III.9: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Pb(II) et Cd(II) sur l'extractant GN.

Figure III.10: Effet de la masse de l'extractant sur le rendement d'extraction de Pb(II) et Cd(II).

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Source industrielles et agricoles des métaux : Pb et Cd.

Chapitre II : Matériels et méthode

Tableau II.1 : Les propriétés chimiques des différents produits.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Les équations de régression et les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage.

Tableau III.2 : Les données cinétiques de sorption de Pb(II) et de Cd(II) par l'extractant GN.

Tableau III.3 : Les données cinétiques de la diffusion de Pb(II) et Cd(II) par l'extractant GN.

Tableau III.4 : Constantes de l'application des isothermes d'adsorption pour le Pb(II) et le Cd(II).

Liste des abréviations

[A]_L : La concentration du soluté A dans la phase liquide.

[A]_s : La concentration du soluté A dans la phase solide.

[Cd²⁺] : Concentration en cadmium (II) dans la phase aqueuse (ppm).

[Pb²⁺] : Concentration en plomb (II) dans la phase aqueuse (ppm).

C_e : La concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre en mg.L⁻¹.

D : Le coefficient de distribution (partage).

g : Gramme.

GN : Les graines de nèfle.

K : La constante d'équilibre de la transformation.

k₁ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹).

k₂ : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo second ordre (mg.g⁻¹.min⁻¹).

K_f : Constantes de Freundlich.

k_L : La constante d'équilibre de Langmuir en L.g⁻¹.

min : Minute.

mL : Millilitre.

n : Constante de l'intensité de sorption (Freundlich).

pH_{pzc} : pH de point zéro charge.

ppm : Partie par million (mg/L).

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_m : La quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant en mg.g⁻¹.

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) .

R(%) : Le rendement.

R² : Coefficient de corrélation.

SAA : Spectromètre d'adsorption atomique.

t : Le temps (min).

tpm : Tour par minute.

μL : Microlitre.

Introduction générale

Chaque année, les rejets industriels et anthropiques de métaux lourds dans les systèmes aquatiques entraînent une contamination continue des rivières, lacs et océans, posant un risque significatif pour la santé humaine en raison de leur toxicité même à faibles concentrations. Les ions cadmium et plomb, particulièrement toxiques et non-biodégradables, s'accumulent dans les chaînes alimentaires et sont omniprésents dans la biosphère. Leur présence et leur impact sont influencés par divers processus biologiques, chimiques et physiques.

Le cadmium (II) et le plomb (II) sont les métaux lourds les plus courants et les plus nocifs pour l'homme et l'environnement. Ils sont considérés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) comme deux « des dix produits chimiques gravement préoccupants pour la santé publique » en raison de leurs risques pour la santé humaine, de leur accumulation dans les organismes et de leur haut degré de persistance dans l'environnement.

L'élimination des ions de métaux lourds des eaux usées est un enjeu crucial pour la protection de l'environnement. De nombreuses technologies ont été développées pour traiter ces polluants, notamment la co-précipitation, l'échange d'ions, l'adsorption, les techniques électrochimiques, la filtration et l'osmose inverse. Parmi elles, l'adsorption est préférée pour son efficacité et sa simplicité, surtout pour les faibles concentrations, bien que la filtration membranaire soit coûteuse pour les grandes quantités d'effluents.

La capacité d'adsorption et le faible coût sont des critères essentiels pour choisir des matériaux adsorbants. Cette étude vise à développer des biosorbants efficaces en utilisant des déchets alimentaires, qui sont souvent sources de pollution environnementale. Transformer ces résidus en biosorbants potentiels permet de valoriser les déchets tout en contribuant à l'assainissement de l'environnement.

Ce travail étudie l'adsorption de plomb et de cadmium du milieu aqueux par les noyaux de nêfles. Différents paramètres ont été étudiés tels que : le pH, la concentration initiale en métal la température...etc.

Le manuscrit est divisé en trois parties :

- Une partie théorique qui porte sur la pollution par les métaux lourds, les biomasses, ainsi que le développement des méthodes d'extraction et de récupération des polluants en particulier l'extraction liquide – solide,

- La partie expérimentale est consacrée à la description des expériences effectuées pour la préparation des solutions de plomb et de cadmium, l'étude des différents paramètres d'extraction et la description du procédé d'extraction.
- Dans la partie résultats et discussion de ce mémoire, on a abouti à des résultats qui nous permettent de déterminer les paramètres influents sur l'extraction de plomb et de cadmium, et les conditions optimales pour avoir un bon rendement d'extraction.

On terminera notre travail par une conclusion générale et perspectives.

Etude bibliographique

I.1. L'extraction liquide-solide

I.1.1. Introduction

L'extraction liquide-solide est la méthode analytique la plus utilisable pour préparer des échantillons de solides en séparant les analytes entre la matrice et l'extracteur [1] et est considérée comme un remplacement de l'extraction liquide-liquide [2].

La technique d'extraction liquide-solide est une méthode efficace pour récupérer et séparer sélectivement des ions métalliques des solutions aqueuses [3].

I.1.2. Principe de l'extraction liquide-solide

L'extraction liquide-solide est un procédé qui permet de transférer des matériaux de différentes espèces métalliques d'une phase liquide à une phase solide [4].

I.1.3. Caractérisation du système d'extraction

Le soluté (A) est partagé entre deux phases, une phase liquide et une phase solide, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint [4] :



$[A]_L$: La concentration du soluté A dans la phase liquide ;

$[A]_s$: La concentration du soluté A dans la phase solide.

Le coefficient de distribution (partage) D est définie par la relation :

$$D = [A]_s / [A]_L \quad (I.2)$$

I.1.4. Choix de la phase solide :

Le choix de la phase solide est régi par les critères suivants [5] :

- L'insolubilité de la phase solide dans l'eau,
- Possibilité d'être imprégnée par des extractant organiques,
- Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
- Simplicité du procédé de recyclage.

I.1.5. Mécanismes de l'extraction liquide-solide

On peut utiliser différents mécanismes pour récupérer des ions métalliques dans une extraction liquide-solide [5] :

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

I.2. L'adsorption

I.2.1. Introduction

L'adsorption est souvent utilisée pour retenir des substances toxiques, car elle représente un choix très intéressant dans l'industrie [6].

I.2.2. Définition

L'adsorption est la fixation de molécules gazeuses ou liquides sur une surface solide. La figure I.1 montre les différents modes de rétention d'un élément métallique dans un solide [7].

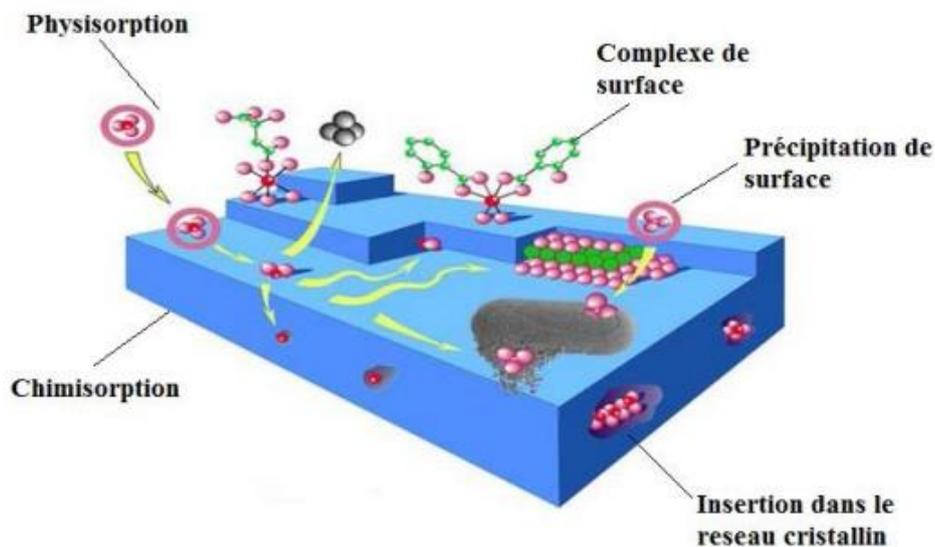


Figure I.1: Différents modes de rétention d'un élément métallique dans un solide [7].

I.2.3. Types d'adsorption

Selon la nature de la liaison formée ainsi que la quantité d'énergie libérée lors de la rétention on distingue deux types d'adsorption [8] :

I.2.3.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique est aussi appelée physisorption, elle se produit grâce à la faible force de Van Der Waals entre l'adsorbant et l'adsorbat [6].

I.2.3.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est une réaction chimique due à des interactions chimiques et implique des liaisons importantes lors de l'adsorption [6].

I.2.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un processus qui implique quatre étapes potentiellement interagissant avec l'adsorbant [9] :

- La diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase qui se situe au voisinage de la surface de l'adsorbant,
- La diffusion extragranulaire qui correspond au transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant,
- Le transfert intragranulaire, désignant le déplacement de l'adsorbat de la surface extérieure vers les sites actifs,
- Réaction d'adsorption au niveau des sites actifs, où une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

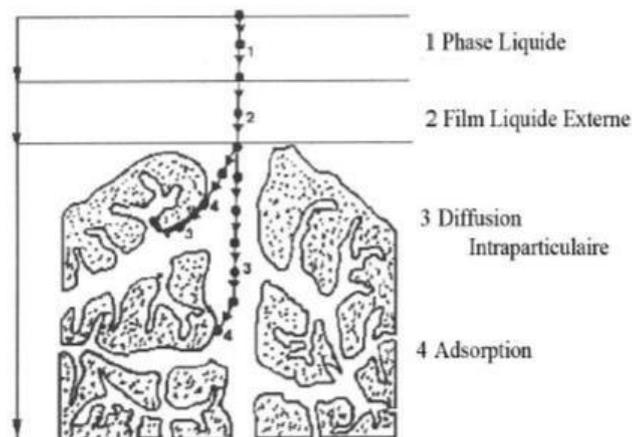


Figure I.2: Les différents étapes du mécanisme d'adsorption [5].

I.2.5. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente la quantité adsorbée évolue en fonction du temps de contact entre la phase solide (adsorbant) et la phase liquide (adsorbat) [10].

I.2.5.1. Le modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de Lagergren se base sur la quantité de soluté fixée à la surface du support solide. Ce modèle a été utilisé pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. La loi de vitesse peut être écrite comme suit [11] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.3)$$

Qui donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (I.4)$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

I.2.5.2. Le modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle de pseudo second ordre montre l'existence d'un processus d'adsorption chimique, tel que l'échange d'électrons entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [12] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.5)$$

Qui donne :

$$\frac{1}{q_t} - \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_e^2 k_2}\right) \frac{1}{t} \quad (I.6)$$

Où :

k_2 est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

I.2.6. Les isothermes d'adsorption

L'adsorption des métaux est caractérisée à l'équilibre par des isothermes, lesquels servent à décrire les interactions entre le solide et le soluté. Ces isothermes se présentant sous forme graphique, illustrant la quantité de soluté retenu par le solide q_e en fonction de la concentration du soluté dans la phase liquide C_e [11].

Giles et al, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et leur pente initiales [11] .

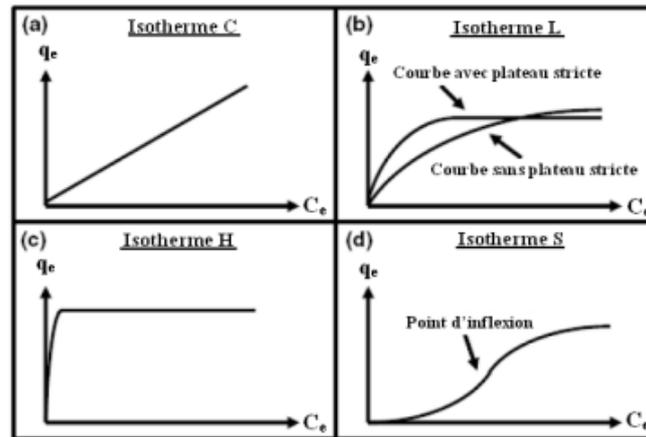


Figure I.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [11].

On peut citer [12] :

- **Type L**, dite de « Langmuir », montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- **Type S**, dite « Sigmoidale », indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat,
- **Type C**, dite de « Constante de partition », est le signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration,
- **Type H**, dite de « Haute affinité », indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

I.2.6.1. Isotherme de Freundlich

En 1906, Freundlich a proposé un modèle et établi un isotherme très approprié [12], appliquée au processus d'adsorption multicouche [13].

Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (k_f et n) qui est principalement employé pour l'adsorption en solution [12].

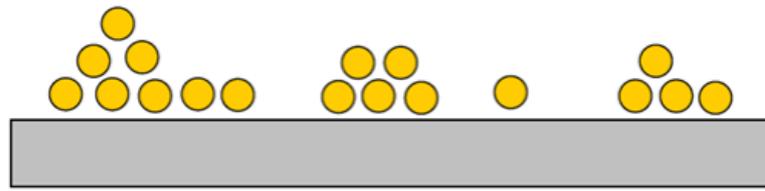


Figure I.4: Modèle d'adsorption multicouche [13].

$$q_e = k_f \cdot C_e^n \quad (I.7)$$

Où :

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1} ;

C_e : La concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre en mg.L^{-1} ;

K_f et n : Constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Ces deux constantes peuvent être déterminées expérimentalement en prenant le logarithme de l'expression précédente, ce qui donne l'équation suivante [12] :

$$\ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e \quad (I.8)$$

I.2.6.2. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1916) s'applique à l'adsorption de molécules gazeuses ou liquides sur des surfaces métalliques [12].

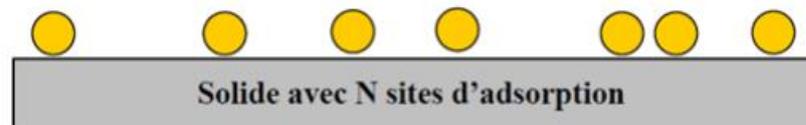


Figure I.5: Modèle d'adsorption monocouche [13].

Le modèle de Langmuir est basé sur les trois hypothèses suivantes [13] :

- L'adsorption est localisée et se limite à la formation d'une seule couche,
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme,
- Aucune interaction n'a lieu entre les molécules adsorbées.

Il existe cinq équations de Langmuir dans la littérature , deux d'entre elles sont les plus utilisées [13] :

$$\text{Langmuir I : } \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m k_L} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.9})$$

$$\text{Langmuir II : } \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + C_e \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.10})$$

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1} ,

q_m : La quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant en mg.g^{-1} ,

C_e : La concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre en mg.L^{-1} ,

k_L : La constante d'équilibre de Langmuir en L.g^{-1} .

I.2.7. Thermodynamique d'adsorption

L'adsorption s'accompagne toujours d'un processus thermique, qui peut être exothermique ou endothermique. Le principal critère permettant de différencier la chimisorption de la physisorption est la mesure de la chaleur d'adsorption [14]. L'enthalpie d'adsorption est donnée par la relation de Vant'Hoff [13] :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{I.11})$$

Où :

K : La constante d'équilibre de la transformation,

ΔH : Variation de l'enthalpie,

R : Constante des gaz parfaits,

T : Température en Kelvin.

I.3. Les métaux lourds :

I.3.1. Introduction

De nos jours, il est de plus en plus préoccupant de constater une augmentation des métaux lourds dans notre environnement à cause de la généralisation de leur utilisation dans les secteurs industriels, domestiques, agricoles et technologiques [15]. Ce qui pose des risques pour la santé humaine et les écosystèmes.

I.3.2. Définition

D'un point de vue scientifique, il existe de nombreuses définitions des métaux lourds en fonction du contexte, ils peuvent être définis comme [14] :

- Les métaux qui ont une masse volumique dépasse 5 g/cm³,
- Les métaux qui ont un numéro atomique élevé, généralement supérieur à celui du sodium (Z=11),
- Les métaux qui ont un effet toxique pour le système biologique et environnemental.

Les métaux présents dans la classification périodique, comme illustré dans la figure I.6, (classification de Mendeleïev), se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement, souvent en quantités très faibles sous forme de traces, et ils ne sont généralement pas biodégradable [14].

Bloc s												Bloc p									
H		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Bloc f																		
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr					

Figure I.6: Classification périodique des éléments [14].

I.3.3. Origine des métaux lourds

I.3.3.1. Les sources naturelles

Les métaux lourds sont présents naturellement et sont libérés lors de processus tels que les précipitations géochimiques des roches et de l'eau de source, l'activité volcanique et bactérienne [16].

I.3.3.2. Les sources anthropiques

Les principales sources de contamination sont d'origine humaine et incluent la pollution atmosphérique, la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle [16].

Tableau I.1: Sources industrielles et agricoles des métaux [14].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques ;	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni ;
Pigments et peintures ;	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe;
Alliages et soudures ;	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu ;
Engrais ;	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn;
Matières plastiques ;	Cd, Sn, Pb;

I.3.4. Types des métaux lourds:

I.3.4.1. Les métaux essentiels

Parmi les éléments essentiels pour les êtres vivants, on retrouve onze éléments : le fer, le cuivre, le zinc, le cobalt, le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium, le sélénium, le nickel et l'étain [17].

I.3.4.2. Les métaux non essentiels

Ces métaux ne jouent aucun rôle biologique et sont absorbés en quantités infimes, ce qui les rend dangereux (plomb, cadmium, mercure). Ces éléments ne sont pas soumis à des règles [17].

I.3.5. Impact des métaux lourds sur l'environnement et l'homme

Les métaux lourds présentent un danger pour plusieurs raisons [17] :

- Ils ne se dégradent pas au cours du temps,
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations,
- Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques,
- Ils peuvent contaminer l'homme par pénétration à travers la peau, ingestion ou inhalation.

I.4. Biomasses

I.4.1. Définition

La biomasse englobe toutes les matières organiques d'origine végétale ou animale. Elle peut provenir des diverses sources telles que les forêts, les déchets organiques, les effluents d'élevage, les coproduits agricoles, ainsi que des milieux marins et aquatiques [18].

Dans notre étude, nous nous intéressons à la biomasse végétale qui est principalement composée de polymères complexes à base de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de quelques composés inorganiques présents en faibles concentration [18].

I.4.2. La constitution de la biomasse

En générale, la biomasse végétale est constituée du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène, et d'azote et d'autres éléments chimiques selon la culture de cette dernière [19]. La grande partie de biomasse est composée de cellulose, hémicellulose et de la lignine [19].

I.4.3. L'utilisation de la biomasse

La biomasse est utilisée dans plusieurs procédés industriels grâce aux caractéristiques qu'elle représente et la facilité pour son stockage. L'application de la biomasse diffère selon les besoins [20] :

- C'est une source énergétique importante ;
- C'est un vecteur important pour l'extraction des huiles ;
- La production des biocarburants.

I.5. La nêfle

I.5.1. Description du fruit

La nêfle est un petit fruit rond, parfois ovoïde, mesurant environ 5 à 6 cm de diamètre, et de couleur jaune orangé. Elle possède une saveur fruitée, est juteuse et légèrement acidulée. Bien que délicieuse, cette nêfle est extrêmement délicate et sensible au transport. En effet, pour éviter qu'elle ne devienne trop acide, il est essentiel de la récolter à pleine maturité [21].



Figure I.7: Les fruits de Nêfle.

Les nèfles présentent l'inconvénient d'avoir de gros noyaux bruns ou noirs, occupant une grande partie du fruit, et peuvent être valorisés comme de bons précurseurs [21].

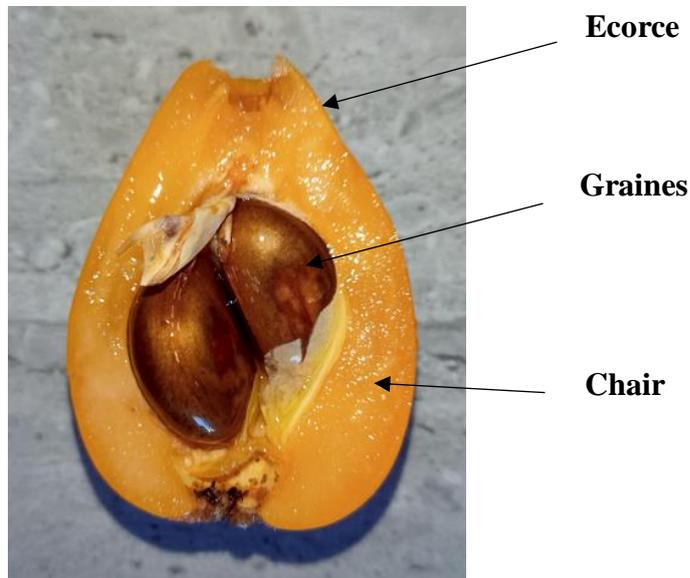


Figure I.8: Photographie d'une coupe transversale de la nèfle.

I.5.2. Les variétés de néflier

On recense plus de 800 variétés de nèfles au Japon et quinzaine en Algérie [21].

Il est intéressant de noter qu'il existe une variété spécifique appelée la nèfle du Japon, tout en coexistant avec une autre variété connue sous le nom de nèfle commune. Chacune de ces variétés peut présenter des caractéristiques distinctes en termes de goût, d'apparence et de culture [21].

Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de toutes les expériences réalisées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées, on s'est intéressé à l'extraction liquide-solide du Pb (II) et du Cd (II) à partir de la biomasse des graines du nêfle (GN). Le dosage de la solution aqueuse de plomb et de cadmium est suivi par spectrométrie d'absorption atomique.

Plusieurs tests d'extraction ont été effectués pour étudier les paramètres opératoires suivants :

- Effet du temps d'agitation,
- Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse,
- Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- Effet de la masse de l'extractant,
- Effet de la température.

II.2. Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés durant ce travail sont :

Tableau II.1: Les propriétés chimiques des différents produits.

Produits	Formule	Fournisseurs	Pureté %
Nitrate de cadmium tétrahydraté	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich	98
Nitrate de plomb (II)	$Pb(NO_3)_2$	Sigma-Aldrich	99
Acide nitrique	HNO_3	CHIMICALS	69
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Sigma-Aldrich	99

II.3. Appareils et verreries utilisés

- Micro pipette de volumes variables 10-100 μ L et 100-1000 μ L,
- Erlenmeyers, Béchers, Pipettes, Fioles jaugée, Entonnoirs,
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (adwa),
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique (OHAUS),
- L'agitation est faite avec un agitateur magnétique à multiposte (FALC),
- Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type (yellow line),
- Un spectromètre d'absorption atomique de marque (PerkinElmer).

II.4. Préparation de l'extractant

Les graines de nèfle utilisées comme biosorbant dans cette étude ont été préparés en suivant ce protocole :

- Lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés solubles,
- Séchés dans l'étuve à 50°C pendant 48 heures
- Broyés les noyaux de nèfles pour obtenir des grains de diamètre entre 0,2mm et 0,25mm (figure II.1)



Figure II.1: Les graines de nèfle broyée.

II.5. Préparation d'une solution de 500 ppm de Pb et Cd

Dans *deux fioles jaugées de 250 mL*, on introduit dans la première 0,199 g de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (331,22 g/mol) et dans la deuxième 0,343 g de nitrate de cadmium tétrahydraté ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (308,42 g/mol). On dissout cette quantité de sel pour chaque fiole dans le minimum d'eau distillée puis on complète jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

II.6. Procédé d'extraction

L'extraction liquide-solide de Cd (II) ou de Pb (II) est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution aqueuse (50 mL) est mis en contact avec une quantité de l'extractant (0,100 g) pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées. A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées par centrifugation et la phase aqueuse a été analysée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

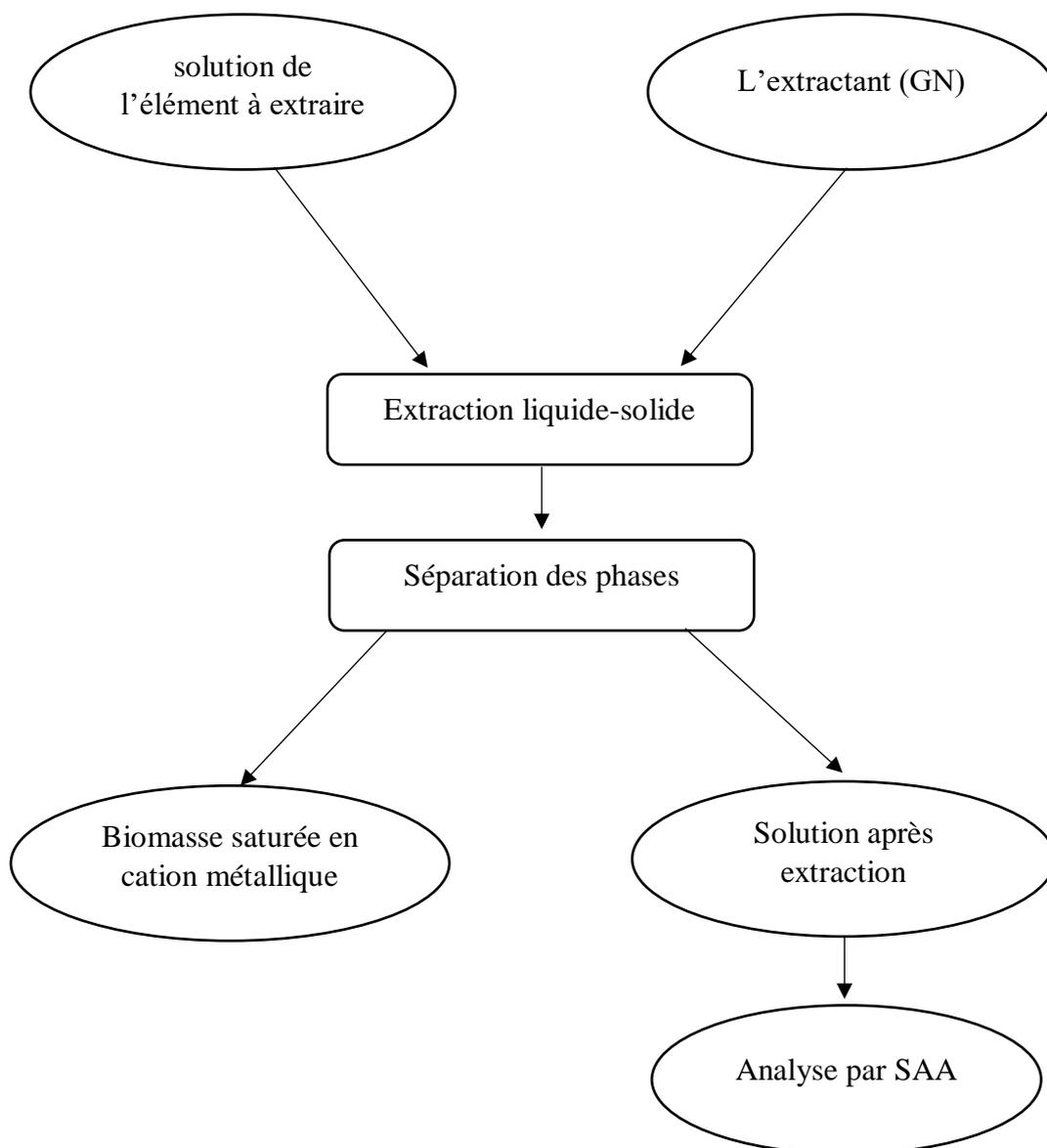


Figure II.2: Procédé d'extraction de Cd (II) ou de Pb (II) par les (GN).

II.7. Techniques d'analyse des métaux

II.7.1. Introduction

L'analyse quantitative vise à mesurer la quantité de différents composés présents dans un mélange. Les méthodes utilisées peuvent être de nature physique ou chimique, et les deux principales catégories d'analyse sont : l'analyse volumétrique et l'analyse gravimétrique [22].

L'analyse peut également être effectuée à l'aide de méthodes spectroscopiques, qui permettent la détermination de la composition chimique de manière beaucoup plus rapide que les dosages classiques [13].

II.7.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La technique d'absorption atomique par flamme principalement est utilisée pour quantifier les métaux présents en solution. Elle constitue une approche analytique élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par l'apport d'une énergie extérieure sous forme d'un rayonnement électromagnétique spécifique (photons) à une fréquence précise.

Les photons absorbés ont des propriétés propres aux éléments présents, permettant de faire une détermination quantitative de la présence d'un élément par la mesure de la quantité de lumière absorbée (chaque élément est analysé individuellement avec une longueur d'onde spécifique) [7].



Figure II.3: Spectrométrie d'absorption atomique (Perkin Elmer / PinAAcle 900H).

II.8. Dosage de la solution aqueuse de cadmium et de plomb

Le dosage de cadmium et de plomb, avant et après extraction, est effectué par spectrométrie d'absorption atomique à une longueur d'onde de 283,31 nm pour le plomb, et 228,80 nm pour le cadmium.

II.9. Optimisation du procédé

II.9.1. Effet de temps d'agitation

Dans des erlenmeyers, on introduit la même quantité de l'extractant (0,100 g). on verse dans chacun 50 mL de la solution contenant le cation à extraire (séparément ou dans le mélange), et on applique une agitation de 500 tpm à l'aide d'un agitateur magnétique à multiposte pendant une durée du temps allant de 1 à 180 minutes pour chaque mélange. Après la séparation des deux phases, la phase liquide est analysée par la SAA.

II.9.2. Effet de pH

Une quantité de 0,100 g de l'extractant GN est introduite dans des erlenmeyers avec un volume de 50 mL de la solution aqueuse dont le pH a été ajusté à des différentes valeurs allant de 2 à 6 par l'ajout d'une solution d'acide nitrique (HNO_3) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH). L'ensemble des deux phases est mis sous agitation de 500 tpm jusqu'à le temps d'équilibre. Après la séparation des deux phases, la phase liquide est analysée par la SAA.

II.9.3. Effet de la masse de l'extractant

On introduit des masses différentes des GN, allant de 0,05 à 0,5 g, dans des erlenmeyers, puis on ajoute un volume de 50 mL de la solution contenant le cation à extraire, le tout est mis sous agitation de 500 tpm jusqu'à le temps d'équilibre. Après la séparation des deux phases, la phase liquide est analysée par la SAA.

II.9.4. Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse

Une quantité de 0,100 g de l'extractant GN est introduite dans des erlenmeyers avec un volume de 50 mL de la solution contenant le cation à extraire à différentes concentrations allant de 5 à 500 ppm. L'ensemble des deux phases est mis sous agitation de 500 tpm jusqu'à le temps d'équilibre. La phase liquide est analysée par la SAA après la séparation des deux phases.

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction de Cd(II) ou de Pb(II) à partir de la biomasse des graines du nêfle (GN). Pour le dosage, on a choisi la méthode de spectrométrie d'absorption atomique.

III.2. pH points zéro charge (pH_{pzc})

La détermination de la pH_{pzc} d'un adsorbant est très importante pour les études d'adsorption. A un pH inférieur au point de charge nulle, la surface de l'adsorbant est généralement chargée positivement. Par contre, à des niveaux de pH supérieurs au pH_{pzc} , la charge de la surface devient négative.

Dans des flacons fermés on introduit 25 mL de solution de KNO_3 0,1 M dont le pH initial est varié entre 1 et 12 (la solution de HNO_3 0,1 M ou NaOH 0,1 M a été utilisée pour ajuster le pH) en contact avec 0,05 g d'adsorbant. Le pH final est déterminé après 24h d'agitation, Le pH_{pzc} est le point de l'intersection de la courbe $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$ avec l'axe horizontale [23]. On constate que le point zéro charge est égale à 5,4 pour l'extractant GN.

III.3. Courbe d'étalonnage

Pour doser les différents métaux étudiés, plusieurs solutions de chaque métal à différentes concentrations sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de chaque métal. Pour chaque solution, on mesure l'absorbance à la longueur d'onde d'absorption qui correspond à chaque métal par SAA. La courbe d'étalonnage de chaque métal est représentée dans la figure III.1.

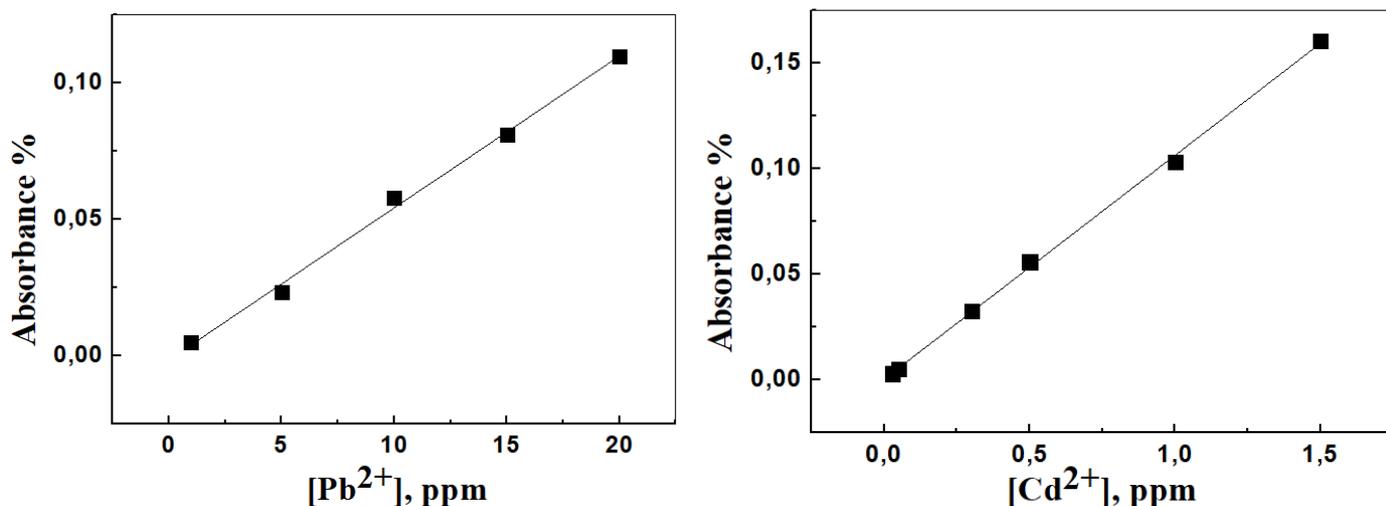


Figure III.1: Courbe d'étalonnage des métaux étudiés.

Tableau III.1 : Les équations de régression et les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage.

Métaux	λ (nm)	Equation de régression	R ²
Pb(III)	283,31	Abs = 0,00556 [Pb ²⁺] - 0,00143	0,9956
Cd(III)	228,80	Abs = 0,1058 [Cd ²⁺] + 0,00035	0,9987

III.4. Extraction de Pb(II) et Cd(II) par la biomasse GN

III.4.1. Etude de la cinétique

III.4.1.1. Introduction

L'extraction du Pb(II) et Cd(II), à partir d'une solution aqueuse nitratée est réalisée dans des erlenmeyers sous agitation de 500 tpm, en mélangeant 0,100 g de l'extractant GN et de 50 mL de la solution contenant le cation à extraire séparément à une concentration déterminée.

III.4.1.2. Détermination du temps d'équilibre

Dans des erlenmeyers, on introduit la même quantité de l'extractant GN (0,100 g). on verse dans chacun 50 mL de la solution contenant le Pb (II) ou le Cd (II), et on applique une agitation de 500 tpm à l'aide d'un agitateur magnétique à multiposte pendant une durée de temps allant de 1 à 180 minutes pour chaque mélange. Après la séparation des deux phases, la phase liquide est analysée par la SAA.

Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction de Pb(II) et Cd(II) en fonction de la durée d'agitation est tracée (figure III.2). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.

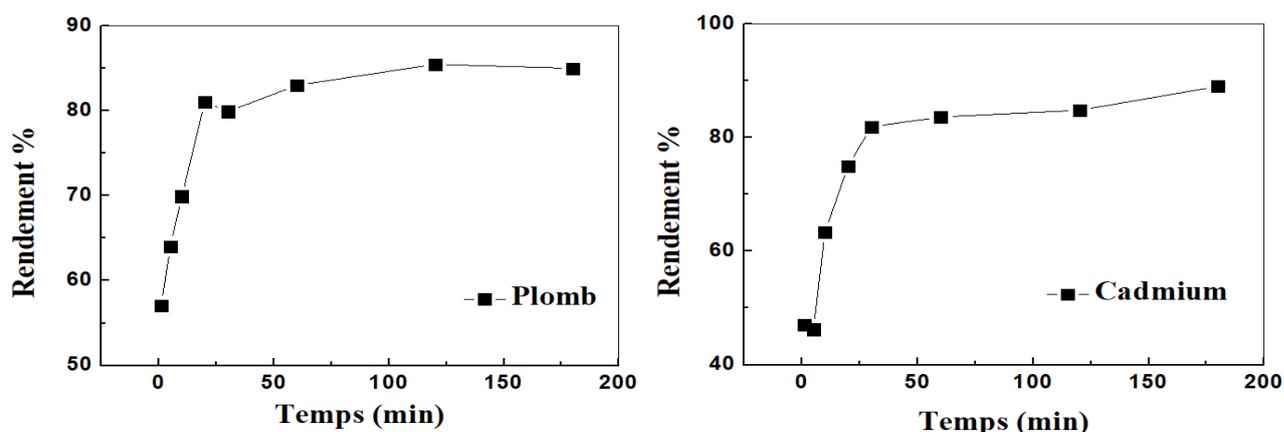


Figure III.2: Rendement d'extraction de Pb(II) et de Cd(II) par GN en fonction du temps.

V = 50 mL; m = 0,1 g; [Pb²⁺] = [Cd²⁺] = 20 ppm; Ø = 500 tpm

La figure III.2 illustre l'évolution du rendement d'extraction de Pb(II) et de Cd(II) en fonction du temps. On observe une augmentation progressive du rendement d'extraction en fonction du temps, où le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 60 min pour les deux métaux.

III.4.1.3. Modèle cinétique

III.4.1.3.1. Modèle du pseudo premier ordre

La figure III.3 représente le modèle cinétique du pseudo premier ordre d'extraction de Pb(II) et de Cd(II) par l'extractant GN. Les paramètres de l'équation de pseudo premier ordre (équation I.4) sont rapportés dans le tableau III.2.

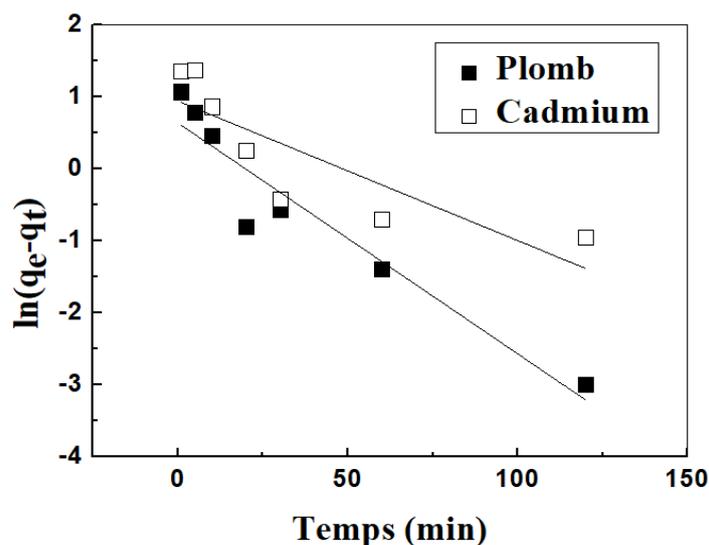


Figure III.3: Modèle cinétique pseudo premier ordre à la sorption des ions Pb(II) et Cd(II) par GN. $V = 50$ mL; $m = 0,1$ g; $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 20$ ppm; $\emptyset = 500$ μ m

III.4.1.3.2. Modèle du pseudo second ordre

La figure III.4 représente le modèle cinétique du pseudo second ordre d'extraction de Pb(II) et de Cd(II) (séparément) par l'extractant GN. Les paramètres de l'équation de pseudo second ordre (équation I.6) sont rapportés dans le tableau III.2.

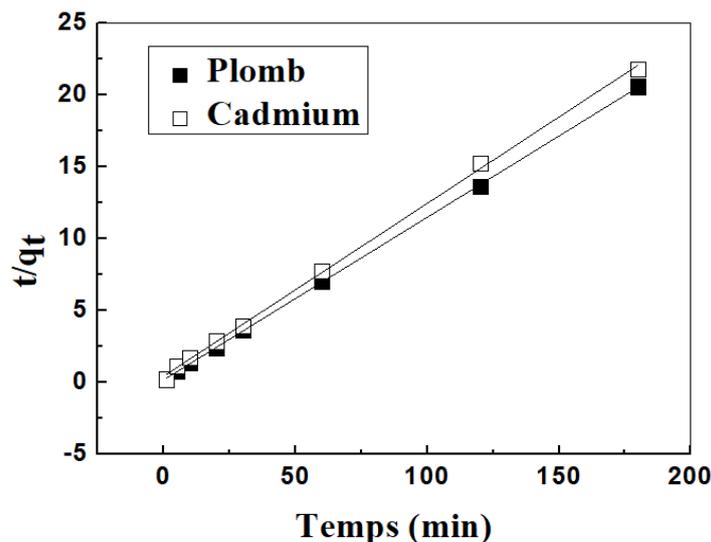


Figure III.4: Modèle cinétique pseudo second ordre à la sorption des ions Pb(II) et Cd(II) par GN. V = 50 mL; m = 0,1 g; [Pb²⁺] = [Cd²⁺] = 20 ppm; Ø = 500 tpm.

Tableau III.2 : Les données cinétiques de sorption de Pb(II) et de Cd(II) par l'extractant GN.

	Plomb	Cadmium
Pseudo premier ordre	R ² = 0,8163 q _e (calc) = 1,526 mg/g q _e (exp)= 8,795 mg/g k ₁ = 0,0208 min ⁻¹	R ² = 0,6602 q _e (calc) =2,56 mg/g q _e (exp)= 8,26 mg/g k ₁ = 0,0194 min ⁻¹
Pseudo second ordre	R ² = 0,9998 q _e (calc) = 8,84 mg/g q _e (exp)= 8,795 mg/g k ₂ = 0,0725 mg.g ⁻¹ .min ⁻¹	R ² = 0,9990 q _e (calc) = 8,31 mg/g q _e (exp)= 8,26 mg/g k ₂ = 0,0336 mg.g ⁻¹ .min ⁻¹

Les valeurs de R² et q_e (théorique et expérimentale) montrent que le modèle cinétique du second ordre est le plus adéquat pour décrire le processus d'adsorption de Pb(II) et de Cd(II) sur l'extractant GN dans les conditions opératoires adoptées.

III.4.1.4. Modèles de diffusion

Il existe plusieurs étapes pour la diffusion des ions métalliques de la phase liquide vers la phase solide [13] :

- ❖ Si la diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant (diffusion à travers le film liquide) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation suivante est utilisée :

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

Avec F est un nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante :

$$F = \frac{qt}{qe} \quad (\text{III.2})$$

- ❖ Si la diffusion des ions de la surface des particules magnétiques de l'extractant vers ces pores (diffusion intraparticulaire) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation suivante est utilisée :

$$-\ln(1-F^2) = k.t \quad (\text{III.3})$$

- ❖ Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels des particules contrôle le processus d'adsorption, la relation suivante est utilisée :

$$3-(1-F)^{2/3}-2F = k.t \quad (\text{III.4})$$

Où t est le temps et k est la constante de vitesse.

L'application de ces formules sur nos résultats expérimentaux donne les résultats qui sont représentés dans les figures III.5 et dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Les données cinétiques de la diffusion de Pb(II) et Cd(II) par l'extractant GN.

	Plomb		Cadmium	
	k, min ⁻¹	R ²	k, min ⁻¹	R ²
Film liquide	0,0407	0,8249	0,0634	0,9166
Intraparticulaire	0,0382	0,8328	0,0591	0,9260
Réaction chimique	0,009	0,7658	0,0072	0,7191

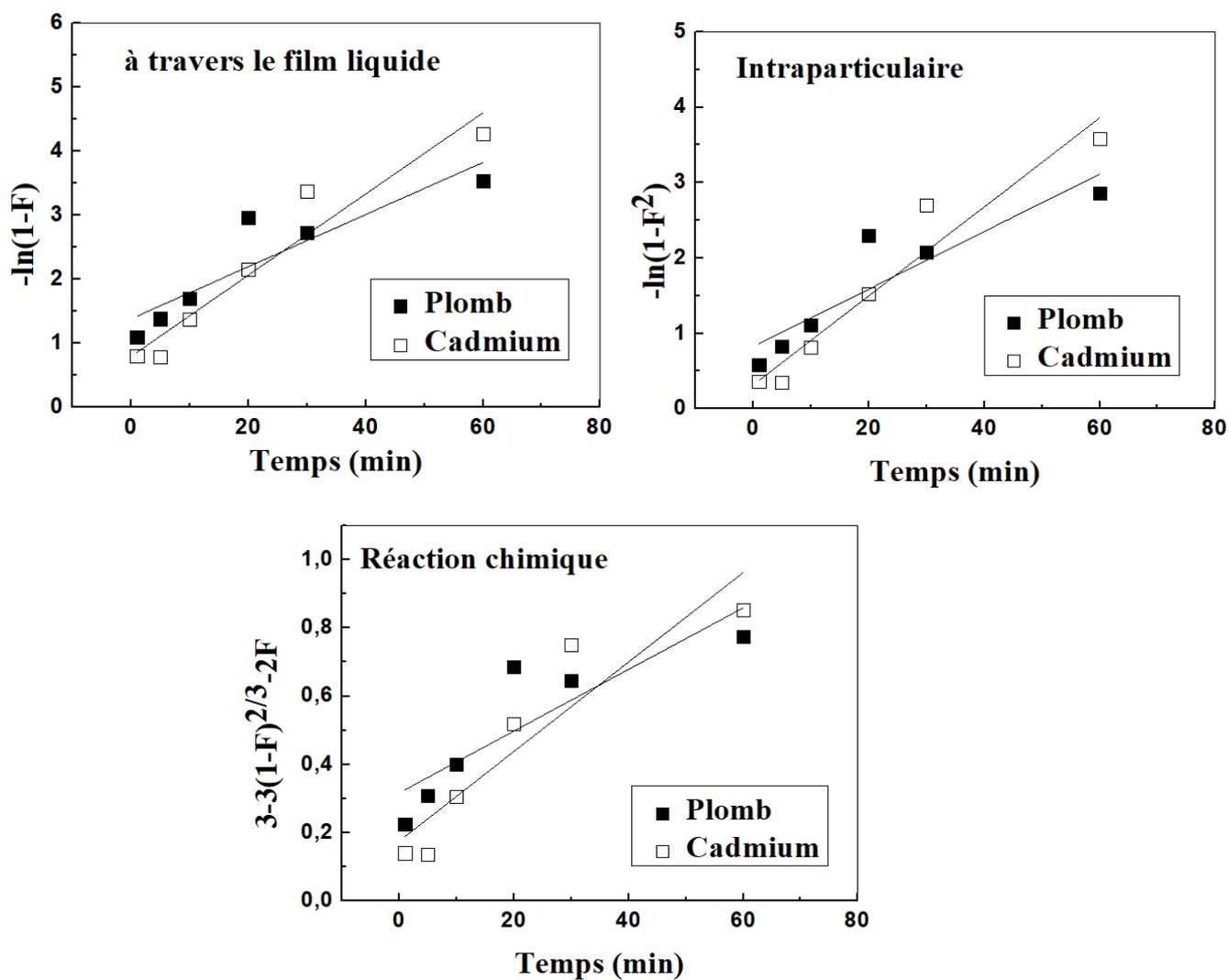


Figure III.5: Le tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) par GN. $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 20$ ppm ; $m = 0,1$ g ; $V = 50$ mL ; $\emptyset = 500$ tpm.

D'après la figure III.5 et les données du tableau III.3, on remarque que la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire pour les deux métaux.

III.4.2. Etude paramétrique

III.4.2.1. Effet de pH

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Pb(II) et de Cd(II) a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 2 et 6 et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus de Pb(II) et de Cd(II) sont résumés dans la figure III.6. Le pH de la solution a été ajusté avec précision à des valeurs allant de 2 à 6 en utilisant soit HNO₃, soit NaOH. Initialement, les quantités d'adsorption des ions de Pb²⁺ ou Cd²⁺ ont montré une augmentation progressive et rapide dans la plage de pH de 2 à 4. Par la suite, le pourcentage d'élimination par les GN atteint son maximum avec un rendement de 90% ± 2% pour les deux métaux à pH = 6. Le pH 6 a été déterminé comme étant la valeur optimale du pH, car à des niveaux de pH plus élevés, le plomb et le cadmium ont tendance à précipiter sous forme d'hydroxydes.

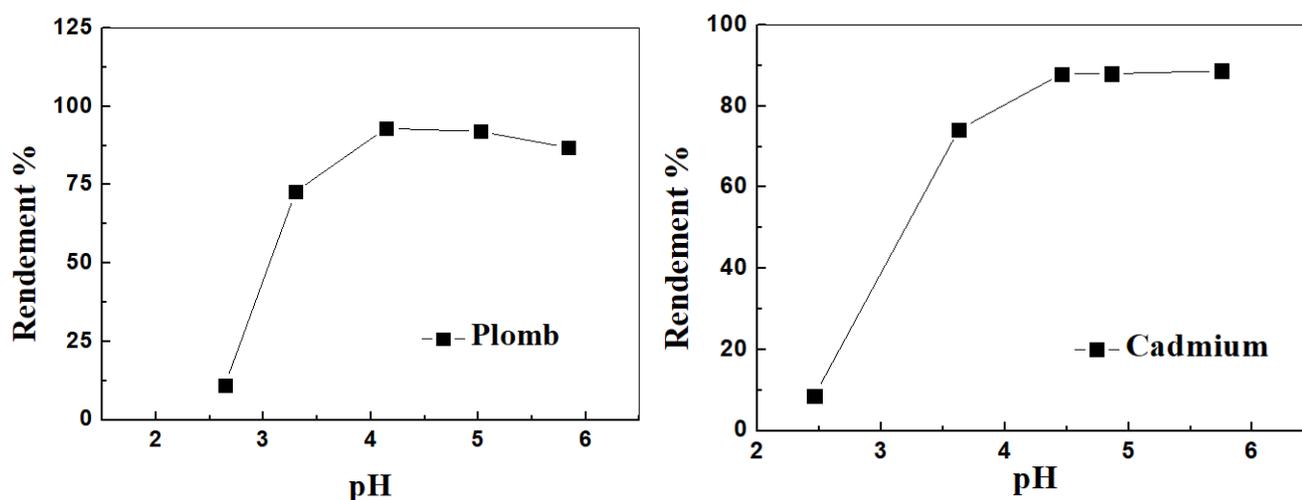


Figure III.6: Effet de pH initial sur le rendement d'extraction de Pb(II) et de Cd(II).

$$m = 0,1 \text{ g}, V = 50 \text{ mL}, [\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 20 \text{ ppm}, \varnothing = 500 \text{ tpm}.$$

À des niveaux de pH plus bas, les ions H⁺ entrent en compétition avec les ions plomb et cadmium pour les sites actifs, conduisant à une adsorption réduite des métaux. Cependant, la concentration d'ions H⁺ diminue et le pH de la solution augmente, l'adsorption des ions Pb (II) et Cd (II) augmente. Cela se produit parce qu'un grand nombre de sites d'adsorption actifs deviennent disponibles, rendant l'adsorption des ions plomb et cadmium par les GN plus favorable par rapport aux ions H⁺ [24]. Augmentation de pH génère aussi l'augmentation de la densité de charge négative à la surface des GN (pH_{pzc} = 5,4), augmentant l'attraction des ions métalliques à charge positive et permettant la biosorption des deux métaux par les GN [25].

III.4.2.2. Effet de la concentration initiale en solution aqueuse

On a étudié l'effet de la concentration initiale de Pb(II) et de Cd(II) en faisant varier leurs concentrations dans la phase aqueuse de 5 à 500 ppm. La figure III.7 montre la variation de la capacité de sorption des ions de Pb(II) et de Cd(II) en fonction de leurs concentrations initiale sur l'extractant GN.

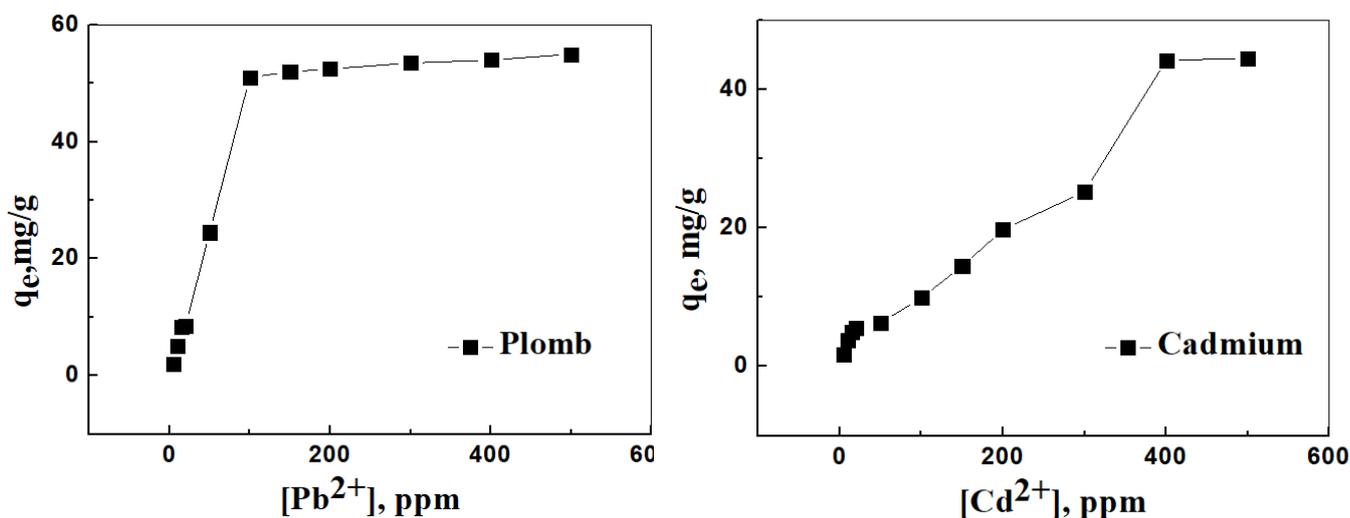


Figure III.7: La capacité de sorption de plomb et cadmium par GN en fonction de $[Pb^{2+}]$ et $[Cd^{2+}]$. $m = 0,1$ g ; $V = 50$ mL ; $pH = 5,84$; $\emptyset = 500$ tpm.

Les résultats illustrés dans la Figure III.7 montrent que, les concentrations initiales de plomb et de cadmium augmentent, la capacité d'adsorption augmente également, indiquant une forte interaction entre les GN et les cations. Cette augmentation s'explique par l'accroissement du nombre d'ions métalliques Pb (II) ou Cd (II) présents. Par la suite, un plateau de saturation est atteint, indiquant la saturation des sites actifs dans le processus d'adsorption. La capacité d'adsorption maximale sur les GN atteint 55 mg/g pour le plomb (II) et 44,5 mg/g pour le cadmium (II).

III.4.2.2.1. Les isothermes d'adsorption

Deux modèles d'adsorption sont testés dans cette étude : l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich. La figure III.8 représente le modèle d'adsorption de Langmuir d'extraction de Pb(II) et de Cd(II) par l'extractant GN. Les paramètres de l'équation de l'isotherme de Langmuir sont rapportés dans le tableau III.4.

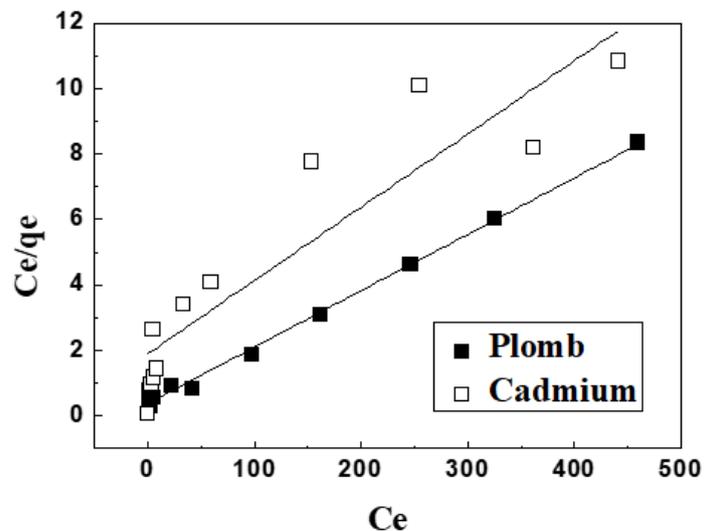


Figure III.8: Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Pb(II) et de Cd(II) sur GN.

La figure III.9 représente le modèle d'adsorption de Freundlich d'extraction de Pb(II) et de Cd(II) par les GN. Les paramètres de l'équation de l'isotherme de Freundlich sont rapportés dans le tableau III.4.

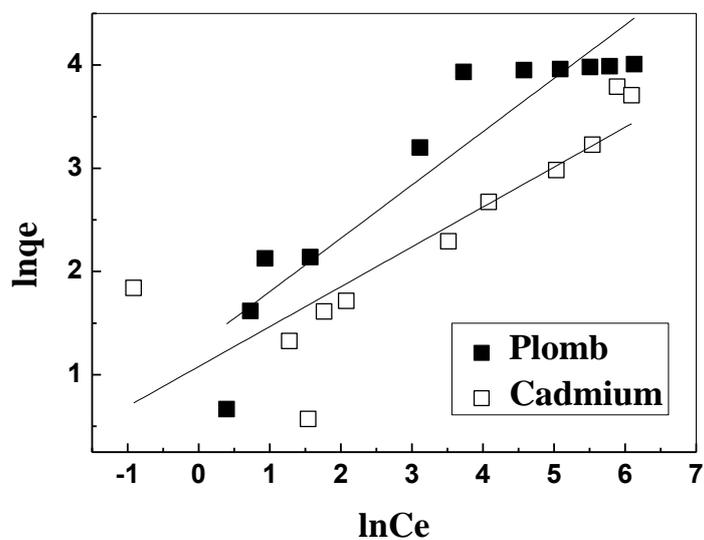


Figure III.9: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Pb(II) et Cd(II) sur GN.

Tableau III.4 : Paramètres des isothermes d'adsorption pour le Pb(II) et le Cd(II).

	Plomb	Cadmium
	$q_m = 58,14 \text{ mg/g}$	$q_m = 44,72 \text{ mg/g}$
Langmuir	$K_L = 0,0473 \text{ L/mg}$	$K_L = 0,0119 \text{ L/mg}$
	$R^2 = 0,9955$	$R^2 = 0,8285$
	$n = 0,6142$	$n = 0,3863$
Freundlich	$K_F = 3,1451 \text{ L/mg}$	$K_F = 2,9442 \text{ L/mg}$
	$R^2 = 0,9360$	$R^2 = 0,7009$

Les paramètres obtenus pour les deux isothermes sont résumés dans le Tableau III.4. Ce tableau montre clairement que les coefficients de corrélation obtenus à partir de l'isotherme de Langmuir étaient plus élevés que ceux de l'isotherme de Freundlich pour les deux métaux. Par conséquent, les processus d'adsorption des ions Pb (II) et Cd (II) sont décrits par l'isotherme de Langmuir. La capacité d'adsorption de Langmuir q_m (capacité d'adsorption maximale) pour Pb (II) et Cd (II) par les GN était cohérente avec les valeurs expérimentales :

- ❖ La capacité de sorption maximale trouvée théoriquement 58,14 mg/g pour le plomb est proche de celle trouvée expérimentalement 55 mg/g.
- ❖ La capacité de sorption maximale trouvée théoriquement 44,72 mg/g pour le cadmium est proche de celle trouvée expérimentalement 44,5 mg/g.

III.4.2.3. Effet de masse de l'extractant

L'effet de la masse de l'extractant a été étudié en variant la masse de GN et en gardant les autres paramètres constants. Les résultats de rendement sont présentés dans la figure III.10.

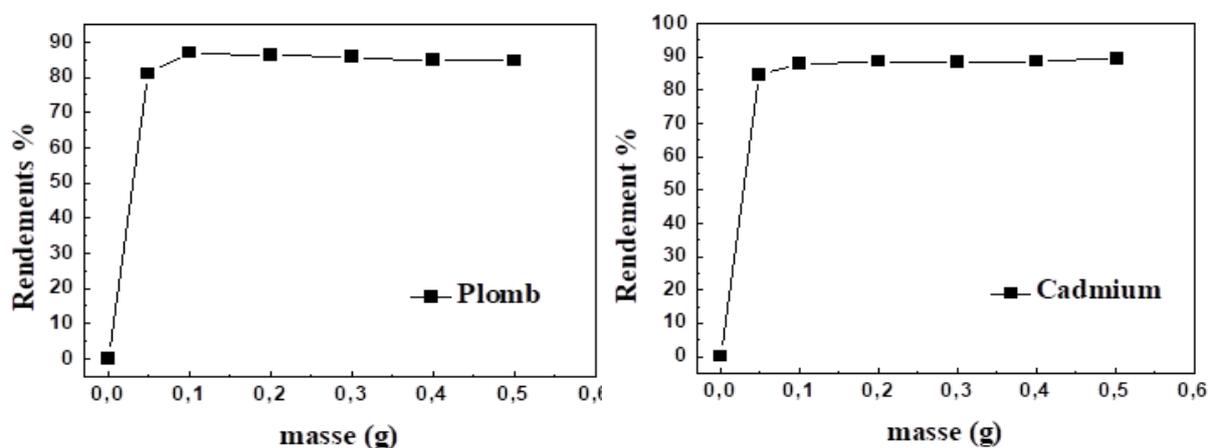


Figure III.10: Effet de la masse de l'extractant sur le rendement d'extraction de Pb(II) et Cd(II). $V = 50 \text{ mL}$; $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 20 \text{ ppm}$; $\text{pH} = 5,84$; $\text{Ø} = 500 \text{ tpm}$.

Le rendement d'extraction de Pb(II) et de Cd(II) augmente avec l'augmentation de la masse jusqu'à un pourcentage d'extraction de 88% pour les deux métaux et pour une masse de 0,1 g, cela est dû à l'augmentation des sites actifs d'adsorption pour complexer les ions de Pb²⁺ et de Cd²⁺.

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur l'extraction en phase solide des ions Pb(II) et Cd(II) par les GN. Les résultats les plus importants pour cette extraction, peut être résumé à :

- ❖ L'étude cinétique, à température constante, montre que le rendement d'extraction de Pb(II) et Cd(II) sur l'extractant GN augmente rapidement avec le temps, l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes. On a trouvé aussi que le modèle cinétique du pseudo second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire sont les plus adéquats pour décrire le processus de sorption de Pb(II) et de Cd(II).
- ❖ La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en plomb et en cadmium et atteint un maximum égal à 55 mg/g et 44,5 mg/g respectivement. L'application des modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich a montré que l'isotherme de Langmuir d'écrit mieux l'adsorption du Pb(II) et de Cd(II) sur les GN.
- ❖ Le rendement d'extraction augmente avec la diminution de l'acidité de milieu. La meilleure rétention est obtenue dans l'intervalle 4,14 à 5,84 pour le plomb et 3,63 à 5,75 pour le cadmium.
- ❖ Le rendement d'extraction de Pb(II) et de Cd(II) augmente avec l'augmentation de la masse, cela est dû à l'augmentation des sites actifs d'adsorption pour complexer les ions de Pb^{2+} et de Cd^{2+} .

Références bibliographiques

- [1]: Priego-Capote, Feliciano, (2021), « Solid–Liquid Extraction Techniques ». Analytical Sample Preparation with Nano- and Other High-Performance Materials, Elsevier, 111-30.
- [2]: H. Lessehal-Miloudi, A. Tayeb, A. Boos, G. Goetz-Grandmont, A. Bengueddach, (2014), Extraction liquide-solide de Cu(II) et de Zn(II) par des silices hybrides organiques-inorganiques dopées par des ligands acides, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2), 2590- 2594.
- [3]: Y. El Ouardi, A. Giove, M. Laatikainen, C. Branger, K. Laatikainen, (2021), Benefit of ion imprinting technique in solid-phase extraction of heavy metals. special focus on the last decade, J. Environmental Chemical Engineering 9, 106548.
- [4]: G.D. Christian, (1994), Analytical chemistry, chap.16, Ed John Willey and Sons.
- [5] : Y. Benmansour, Extraction liquide-solide de UO_2^{2+} par divers matériaux organiques et inorganiques. Optimisation des procédés, (2022), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
- [6] : F. Boumediene, Traitement des effluents industriels par adsorption sur différentes matrices solides (biomasse), (2022), Thèse de Doctorat, Université de Chlef.
- [7] : R. Bouri, Elimination de métaux lourds sur matériaux mésoporeux, (2016), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
- [8] : I. Lansari, Elimination des colorants textiles par des sorbant naturels, (2021), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
- [9] : A. Gadiri, Synthèse et caractérisation du polyvinylpyrrolidone application à la rétention des métaux, (2018), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
- [10] : A. Leshaf, Synthèse et caractérisation de composites biopolymères/montmorillonite organiquement modifiée. Application à l'adsorption de colorants, (2019), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
- [11] : A. Benaissa, Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260, (2017), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.

[12] : O. Belyouci, Le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique dans la rétention de Praseodymium et de cadmium. Optimisation des procédés, (2017), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.

[13] : A. Miraoui, Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th(IV), Nd(III) et Sm(III)) par des extractant magnétiques, (2016), Thèse de Doctorat, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.

[14] : KH. Tizaoui, Elimination des métaux lourds par une argile marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains « CET de Saf-Saf », (2019), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.

[15] : A. Sanou, S. Coulibalyet et B.C. Atse, (2020), Evaluation de la capacité de fixation des métaux lourds par les sédiments d'une ferme piscicole en étang, J. Afrique science, 85-97.

[16] : H. Otmani, Evaluation de la toxicité de quelques métaux lourds sur le comportement d'un modèle animal du groupe des Coelomates, (2018), Thèse de Doctorat, Université de Annaba.

[17] : A. Medjdoub, Utilisation des Matériaux Synthétisé à base de la Biomasse Marine dans L'adsorption des Métaux Lourds, (2022), Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem.

[18] : M. Said, Comportements et rôles des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse : études expérimentales et thermodynamiques, (2016), Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.

[19] : B. Godin, Composition chimique et valorisation énergétique des biomasses végétales, (2013), Thèse de Doctorat, Université de Louvain.

[20]: G. Cavalaglio, F. Cotana, A. Nicolini, (2020), Characterization of Various Biomass Feedstock Suitable for Small-Scale Energy Plants as Preliminary Activity of Biocheaper Project, Sustainability, 12, p 6678

[21] : K. Larbi, Préparation et caractérisation de carbones activés à partir de mélanges de précurseurs lignocellulosiques, (2018), Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem.

[22] : D. Bayloq, A. Baillet-Guffroy, (1985), F. Pellerin, Méthodes d'analyse quantitative, technique d'ingénieur, p300.

[23]: T.D. Ciftçi, (2017), Adsorption of Cu(II) on three adsorbents, Fe₃O₄/Ni/Ni_xB nanocomposite, carob (*Ceratonia siliqua*), and grape seeds: a comparative study, Turkish journal of chemistry, 760-772.

[24]: Ö. Etcı, N. Bektaş, M.S. Öncel, (2010), Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite, Environ. Earth Sci 61, 231-240.

[25]: A.M Awwad, N. M. Salem, (2011), Kinetics and thermodynamics of Cd (II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves, Journal of Saudi Chemical Society.

Résumé

La préoccupation de santé publique liée à la pollution par les métaux lourds, nécessitant une intervention des autorités de la protection de l'environnement pour apporter des solutions adaptées. Ce travail porte sur l'extraction liquide solide du Pb(II) et Cd(II) par l'extractant GN. Les paramètres étudiés sont : le temps, l'effet de la concentration initiale, effet de pH, effet de la masse de l'extractant et l'effet de la température. Afin d'évaluer l'efficacité de l'extractant, on a étudié l'aspect cinétique et diffusionnelle de la sorption des ions métalliques dans la phase aqueuse, que nous avons utilisé tout au long de ce travail.

Mots clés : extraction liquide solide, adsorption, métaux lourds, plomb (II), cadmium (II), les graines de nèfle.

Abstract

The public health concern related to heavy metal pollution should prompt environmental protection authorities to devise appropriate solutions. This study focuses on the liquid solid extraction of Pb(II) and Cd(II) using the seeds of loquat as an extractant. The parameters investigated include time, initial concentration effect, pH effect, extractant mass effect and temperature effect. To assess the efficiency of the extractant, we examined the kinetic and diffusion aspects of metal ion sorption in the aqueous phase, which we used throughout this study.

Keywords: liquid solid extraction, adsorption, heavy metals, lead (II), cadmium(II), the seeds of loquat.

ملخص:

إن ظاهرة التلوث بالمعادن الثقيلة من أهم مشاكل الصحة العامة والتي تحتاج إلى تدخل مصالح حماية البيئة لإيجاد الحلول المناسبة. هذا العمل يهدف إلى عملية استخلاص سائل صلب للرصاص والكاديوم بواسطة بذور الزعرور. هناك مجموعة من العوامل أخذت بعين الاعتبار خلال هذه الدراسة على غرار زمن المزج؛ عامل الحموضة؛ عامل كتلة المستخلص وعامل الحرارة. من أجل تفعيل جودة هذا المستخلص قمنا بدراسة الجانب الحركي والانتشاري لطريقة استخلاص هذه المعادن الصلبة من الأوساط السائلة والتي استعملت في باقي الدراسة.

الكلمات الرئيسية: استخلاص سائل صلب؛ استخلاص؛ معادن الثقيلة؛ رصاص؛ كاديوم؛ بذور الزعرور.