



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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 :

M^{me} MILOUDI Hadjer

M^{lle} SOUIDI Amel

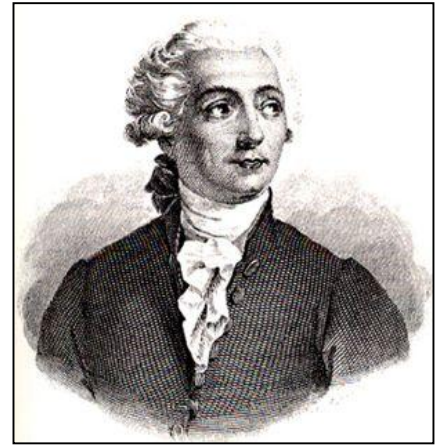
Sur le thème

ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA SORPTION D'UN MELANGE BINAIRE URANYLE/PLOMB PAR UNE RESINE PHOSPHONÉE

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr ABDERAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme REKKAB Amara	MCA	C.U. de MAGHNIA	Examinatrice
Mme DIDI Amel	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr OUKEBDANE Khalil	MCA	Université de Tlemcen	Rapporteur

Année Universitaire : 2021 ~ 2022



« Rien ne se perd, rien ne se crée : tout se transforme »

- Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) -



Dédicace

A ma chère Maman,
A mon cher Papa,
A mon cher époux,
A mes chers frères Walid et Imed,
A ma chère sœur Nourhane,
A ma grande mère paternelle,
A mon cher Oncle,

Toutes ces personnes n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs actuels.

Dans les moments difficiles, ils étaient une source de courage et d'inspiration, qui m'a sevré à continuer et à persévérer au long de mes années d'études.

A mon binôme SOUIDI Amel, mes remerciements ne pourront jamais égaler ta profonde compréhension, ton grand cœur qui m'a apporté du soutien au moment où j'avais besoin d'aide.

MILOUDI Hadjer



Dédicace

Avec une immense joie je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents à qui je ne rendrais jamais assez pour leurs amours, leurs sacrifices, patiences et affections envers moi, leurs soutiens et soucis pour mon avenir et à qui je dois mes sincères et profonds remerciements.

A mes chers frères que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

Merci pour m'avoir toujours supporté dans mes décisions. Merci pour tout votre amour et votre confiance,

Je vous aime beaucoup.

A mes grands-parents, mes oncles et mes tantes. A mes chers cousins et cousines adorés. A tous mes chers amis. Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

A mon binôme MILOUDI Hadjer et à toute sa famille.

SOUIDI Amel



Remerciements

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, Ce travail a été effectué au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de L'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, sous la direction de **Mr. Mohammed Amine DIDI**, professeur à l'université Abou Bakr Belkaid.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et la sollicitude constante qu'il nous a témoigné lors de l'accomplissement de ce travail.

Que le **Pr. ABDERRAHIM Omar** et **Mme REKKAB Amara** et **Mme DIDI Amel** reçoivent par ces mots, tous nos remerciements d'avoir accepté de juger ce travail. Je vous prie de croire à nos très respectueuses reconnaissances pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à ce travail, qu'ils trouvent ici mon profond respect.

Et bien sûr ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr. OUKEBDANE Khalil**, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent à **M^{me} MILOUDI Wissam Amina**, pour son aide pratique.

Nos remerciements s'adressent également à **M^{me} BELDJILALI Samira** et **M^{elle} BANOUDA Wafaà** pour leurs aides techniques et leurs témoignages de sympathie durant toute la période de réalisation de ce travail.

Nos remerciements d'adresse également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Sommaire

Dédicace.....	
Dédicace.....	
Remerciements	
Sommaire	
Abréviations.....	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction generale.....	1

PARTIE I: RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

I. Introduction.....	3
II. Extraction liquide-solide.....	3
II.1. Principe de l'extraction Liquide-Solide	3
II.2. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide	4
II.3. Avantages et Application de l'extraction Liquide-Solide.....	4
II.4. Facteurs influençant sur l'extraction Liquide-Solide.....	4
III. Adsorption.....	5
III.1. Définition de l'adsorption	5
III.2. Type d'adsorptions	5
III.2.1. Adsorption physique (physisorption).....	5
III.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	6
III.2.3. Comparaison entre la chimisorption et la physisorption.....	6
III.3. Equilibre d'adsorption	6
III.4. Mécanismes d'adsorption	7

III.5. Etude cinétique d'adsorption	8
III.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	8
III.5.2. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre	8
III.5.3. Modèle de Morris-Webber.....	9
III.6. Isothermes d'adsorption	9
III.6.1. Isotherme de Langmuir	9
III.6.2. Isotherme de Freundlich	10
III.6.3. Modèle de Sips ou Koble-Corrigan	10
III.6.4. Modèles de Temkin.....	11
III.7. Paramètres influençant l'adsorption	11
III.8. Domaine d'application de l'adsorption	11

CHAPITRE II: LES METAUX LOURDS

I. Introduction.....	12
II. Métaux	12
III. Le plomb	13
III.1. Historique	13
III. 2. Propriétés physico-chimiques.....	13
III.3. Utilisations.....	14
III.4. Spéciation du plomb	14
III.5. Sources de rejets du plomb dans l'environnement	15
III.6. Impact sanitaire et environnemental du plomb.....	15
III.6.1. Effet sur l'environnement	15
III.6.2. Effet sur la santé.....	16
IV. Uranium	16
IV.1. Généralités.....	16
IV.2. Propriétés physico-chimiques d'uranium	17
IV.3. Origine.....	17

IV.4. L'ion uranyle	18
IV.5. Effets de l'uranium sur la santé	18
IV.6. Effet de l'uranium sur l'environnement	19

CHAPITRE III: LA POLYETHYLENEIMINE PHOSPHONÉE

I. Introduction.....	21
II. Les résines	21
III. Propriétés générales des résines	21
IV. Différents types de résine.....	22
IV.1. Résines inertes	22
IV.2. Résine fonctionnalisée.....	22
V. Polyéthylèneimine (PEI)	23
V.1. Généralité.....	23
V.2. Fonctionnalisation de la PEI.....	23
V.3. Utilisation de la PEI dans le domaine du traitement de l'eau	24
V.4. PEI et extraction des métaux	24
V.5. Applications	24

CHAPITRE IV: TECHNIQUES D'ANALYSES

I. Introduction.....	26
II. Dosage par spectrophotométrie UV/visible.....	26
II.1. Généralités	26
II.2. Domaine spectrale de l'UV-Visible.....	26
II.3. Appareillage	27
II.4. Loi de Beer Lambert	28
III. Revue sur l'Arzenazo III.....	28
III.1. Introduction	28
III.2. Propriétés de l'Arzenazo III	29
III.3. Réactions de l'Arzenazo III	30

IV. Revue sur le par : 4-(2-Pyridylazo) resorcinol.....	30
IV.1. Introduction	30
IV.2. Propriétés physicochimiques	30

PARTIE II: PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction.....	33
II. Produits chimiques utilisés	33
III. Appareils Et Verreries Utilises.....	34
IV. Synthèse De La « PEIP »	34
V. Protocole expérimental de préparation des solutions	36
a) Solution du plomb (II) : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})$, $(10^{-2}) \text{ mol. L}^{-1}$	36
b) Solution d'uranyle: $\text{UO}_2 (\text{CH}_3\text{COOH})$, $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$	36
c) Solution d'ArsénazoIII, $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	37
d) Solution de PAR (4-(2-Pyridylazo) résorcinol) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	37
e) Solution tampon de pH =2,1	37
f) Solution tampon à pH=10	37
VI. Procédure d'extraction	37
VII. Méthode d'analyse UV-visible	37
VII.1. Analyse du plomb	38
VII.2. Analyse de l'uranyle	38
VIII. Etude paramétrique.....	38
VIII.1. Effet de pH.....	39
VIII.2 Etude cinétique de l'extraction	39
VIII.3. Effet de concentration.....	39
IX. La régénération de la résine	40

PARTIE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction	42
I.Courbes d'étalonnages	42
II.Etude paramétrique.....	43
II.1. Effet du pH.....	44
II.2. Détermination du temps d'équilibre	45
II.3. Etude cinétique d'adsorption	47
II.4. Effet de la concentration	50
II.5. Isothermes d'adsorptions	51
II.5.1. Isotherme de Langmuir	51
II.5.2. Isotherme de Freundlich.....	52
II.5.3. Isotherme de Sips	53
II.5.4. Isotherme de Temkin.....	54
II.5.5. Etude récapitulative.....	55
Conclusion generale	58
Références bibliographiques
Résumé

Abréviations

β :	Paramètre de l'équation de Sips.
θ :	La fraction de recouvrement
A :	Absorbance
C₀ :	La concentration initiale de métal dans la phase aqueuse
C_e :	La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre
C_t :	La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'instant t
ELS :	Extraction liquide-solide
G :	Gramme
K :	Constante de vitesse
K_L :	La constante d'équilibre de Langmuir
K_F :	La constante d'équilibre de Freundlich
m :	La masse de la résine
min :	Minute
ml :	Millilitre
n :	La constante d'intensité de sorption (Freundlich)
PAR :	4-(2-pyridylazo) resorcinol
[Pb²⁺] :	Concentration de plomb (II) dans la phase aqueuse (mol/L)
q_e :	La quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q_m :	La quantité maximale de substance adsorbée (mg/g)
q_t :	La quantité de substance adsorbée à l'instant t (mg/g)
R :	La constante des gaz parfaits
R² :	Le coefficient de corrélation
R :	Le rendement d'extraction (en %)
T :	Température en °C
t :	Temps
T_{ambiante} :	La température ambiante
Tpm :	Tour par minute
[UO₂²⁺] :	Concentration d'uranyle (II) dans la phase aqueuse (mol/L)

Liste des figures

PARTIE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I. 1 : Phénomène d'adsorption.....	5
Figure I. 2 : la physisorption (a) et chimisorption (b).	5
Figure I. 3: types des isothermes d'adsorptions.	7
Figure I. 4: les différentes étapes du mécanisme d'adsorption.	8
Figure I. 5: Isotherme de Langmuir.	9
Figure I. 6: Les métaux.	12
Figure I. 7: Le plomb.	13
Figure I. 8: Diagramme de précipitation du plomb en fonction du pH.....	15
Figure I. 9: l'uranium.	16
Figure I. 10: L'ion uranyle.	18
Figure I. 11: Structure de la PEI linéaire (LPEI) et de la PEI ramifiée (BPEI)	23
Figure I. 12: Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV- Visible.	27
Figure I. 13: Spectrophotomètre UV-Visible Mono-faisceau.....	27
Figure I. 14: évolution de l'intensité du signal lumineux UV-visible.....	28
Figure I. 15: structure de l'Arzénazo.	29
Figure I. 16: Spectres d'absorptions de l'ArzénazoIII (1) et de son complexe avec UO_2^{2+} (2).....	30
Figure I. 17: Structure développée du complexant PAR.....	31

PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Figure II. 1: Appareillages et verreries.	34
Figure II. 2: La polyéthylèneimine phosphonée synthétisé « PEIP»	35
Figure II. 3: Polyéthylèneimine « PEI » (Lupasol WF, MW = 25 000).	35
Figure II. 4: Synthèse de la résine polyéthylèneimine phosphonée.....	36
Figure II. 5: Protocole de préparation des solutions mères.	36
Figure II. 6: Méthode d'analyse par UV-visible.	38
Figure II. 7: Protocole Expérimentale de régénération de la résine PEIP.	40

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III. 1: Courbe d'étalonnage du plomb.	42
Figure III. 2: Courbe d'étalonnage d'uranyle.	43
Figure III. 3: Rendement d'extraction de UO_2^{2+} et Pb^{2+} en fonction du pH initial	44
Figure III. 4: Capacité d'adsorption de UO_2^{2+} et Pb^{2+} en fonction du pH initial.....	44
Figure III. 5: Evolution de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} et UO_2^{2+} par la résine PEIP.....	45
Figure III. 6: Evolution de Rendement d'extraction de Pb^{2+} et UO_2^{2+} par la résine fonctionnalisée en fonction du temps d'agitation dans le mélange.	46
Figure III. 7: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction	47
Figure III. 8: Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction.....	49
Figure III. 9: Courbe de Morris-Webber pour l'extraction.....	50
Figure III. 10: Effet de la concentration du chaque métal dans le mélange plomb-uranyle.....	51
Figure III. 11: Isotherme de Langmuir pour l'extraction d' UO_2 et Pb.....	52
Figure III. 12: Isotherme de Freundlich pour l'extraction d' UO_2 et Pb.....	53
Figure III. 13: Isotherme de Sips pour l'extraction de UO_2^{2+} et le Pb^{2+}	54
Figure III. 14: Isotherme de Temkin pour l'extraction de UO_2^{2+} et Pb^{2+}	55
Figure III. 15: Nombre de Cycles pour la régénération de la résine (uranyle).	56

Liste des tableaux

PARTIE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	6
Tableau I. 2: Propriétés physico-chimiques du plomb.....	14
Tableau I. 3: propriétés physico-chimiques d'uranium.	17
Tableau I. 4: Informations générales sur le PAR Informations générales sur le PAR.....	31

PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau II. 1: Propriétés physiques des Lupasol P, SK et WF.	35
--	----

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III. 1: Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo premier-ordre.	48
Tableau III. 2: Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo deuxième-ordre	49
Tableau III. 3: Résultats de l'application du modèle cinétique de Morris et Webber.....	50
Tableau III. 4: Résultats de l'application des quatre modèles.....	56

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution touche toutes les parties de notre environnement : l'eau, l'air et le sol. De plus, la pollution de l'eau est devenue une partie importante du problème environnemental, car les ressources en eau sont limitées et le volume d'eaux usées générées par divers secteurs d'activité devient de plus en plus important [1]. La question des métaux lourds est une préoccupation croissante. Une caractéristique commune des eaux usées industrielles est qu'elles contiennent presque toujours des métaux toxiques.

Les exigences environnementales limitent la teneur de ces métaux aux valeurs maximales admissibles. Ce qui a poussé l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) à tirer la sonnette d'alarme sur le rejet de telles espèces dans les eaux usées industrielles [2].

A cet effet, diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Cependant, à l'heure actuelle, la nécessité de développer des technologies propres pour protéger l'environnement augmente. Parmi les nombreuses techniques de décontamination, on peut citer l'électrolyse, la précipitation, la flottation, l'extraction, l'adsorption, etc. [3]. L'une de ces technologies est l'adsorption qui fait l'objet de cette étude et il a été démontré qu'elle décontamine l'eau des métallurgistes et les technologies d'adsorption se sont révélées être les meilleures car elles utilisent souvent des produits naturels.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'extraction liquide-solide des deux cations métalliques, le plomb et l'ion uranyle, en synthétisant l'agent d'extraction de la résine (Polyéthylèneimine phosphonée, PEIP).

- Dans la partie I, nous donnons un aperçu du procédé de séparation avec un accent particulier sur l'extraction liquide-solide, un aperçu des métaux étudiés (propriétés physicochimiques, abondance, toxicité et utilisations) et synthèse de référence des composés organophosphorés. Suivre l'évolution de la concentration des métaux traités.
- Dans la partie II, nous décrivons le protocole expérimental suivi pour effectuer le travail dans le laboratoire ainsi que le matériel et les réactifs utilisés.
- La dernière partie (partie III) est consacré aux résultats obtenus et à une discussion des conclusions générales de cet étude.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

I. Introduction

Les eaux usées provenant des activités industrielles sont souvent nocives pour l'environnement. Les agences internationales déploient des efforts concertés pour protéger l'environnement et réduire la pollution due aux déchets industriels, qui contiennent des micropolluants tels que les métaux lourds. L'intérêt et/ou la toxicité de ces derniers rendent leur récupération cruciale. Parmi les procédés et techniques de séparation et de purification les plus utilisés, on cite l'*Extraction Liquide/Solide* « ELS ».

II. Extraction liquide-solide

L'extraction liquide-solide ou extraction en phase solide « EPS » est apparue comme une alternative à l'extraction liquide-liquide, remplaçant les solvants organiques par des supports solides non polluants et facilement régénérables. Il est considéré comme un moyen incontesté pour la récupération et la séparation sélective des ions métalliques des solutions aqueuses [4].

II.1. Principe de l'extraction Liquide-Solide

L'extraction liquide-solide est le processus de transfert d'une ou plusieurs espèces chimiques libres ou complexes de la phase liquide vers la phase solide. Les molécules qui retiennent le soluté sont greffées sur la phase solide, qui est généralement un solide macroporeux [5].

- **Coefficient de partage D** : le soluté A se partage entre les deux phases liquide et solide, d'où l'équilibre suivant s'établit : $(A)_l \rightleftharpoons (A)_s$

$[A]_l$ et $[A]_s$: représentent respectivement les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide. Le coefficient de distribution (partage) : est défini par la relation suivante :

$$D = [A]_l / [A]_s$$

- **Temps de mise en solution** : c'est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre du partage du métal entre les deux phases.
- **Rendement de l'extraction** : le rendement d'extraction est exprimé en pourcentage (%), il est défini comme suit :

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (Eq\ I.1)$$

La capacité de sorption (q) du métal est déterminée par la relation suivante :

$$Q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (Eq 1.2)$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mol/l).

C_e : la concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L).

V : le volume de la solution aqueuse(L).

M : la masse molaire de métal (g/mol).

m : la masse de l'extractant solide(g).

II.2. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide

Pour l'extraction liquide-solide, la rétention des ions métalliques peut se produire par un ou plusieurs des mécanismes suivants :

- Adsorption
- Partage
- Echange d'ion
- Complexation
- Chélation

II.3. Avantages et Application de l'extraction Liquide-Solide

La technique d'extraction liquide-solide présente plusieurs avantages :

- Technologie moins polluante : Elle limite la perte de polluants et de solvants.
- Rapidité des opérations d'extraction.
- Plus grande sélectivité grâce au large choix de phase solide et d'agent d'extraction.
- Plus économique (faible consommation de solvant).
- Régénérer la phase solide par simple lavage extensif.

L'extraction trouve son application dans de nombreux domaines [6]:

- En Biologie : séparation des protéines par des silices greffées.
- Industrie pharmaceutique : extraction de principes actifs à partir de plantes médicinales et purification des composés médicamenteux.
- En environnement dans le traitement des effluents très acides et extraction de composés toxique.

II.4. Facteurs influençant sur l'extraction Liquide-Solide

L'extraction liquide-solide dépend de quelques facteurs, qui sont [7]:

- Choix de la phase solide : nombre de sites disponibles pour la liaison du soluté ;
- Hydrophobicité ou hydrophilie de la phase solide ;
- Vitesse d'agitation ;
- Temps de contact : C'est le temps nécessaire à la phase solide pour adsorber le plus gros composé cible présent dans la phase aqueuse.

III. Adsorption

III.1. Définition de l'adsorption

C'est un phénomène physico-chimique de transfert de masse d'un gaz ou liquide à la surface d'un solide. La substance qui se lie s'appelle un adsorbant et le solide qui est le siège de l'adsorption s'appelle un adsorbé. Ce phénomène spontané est dû à la présence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Cela conduit notamment à porter une attention nouvelle à l'interface entre les deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide) [8].

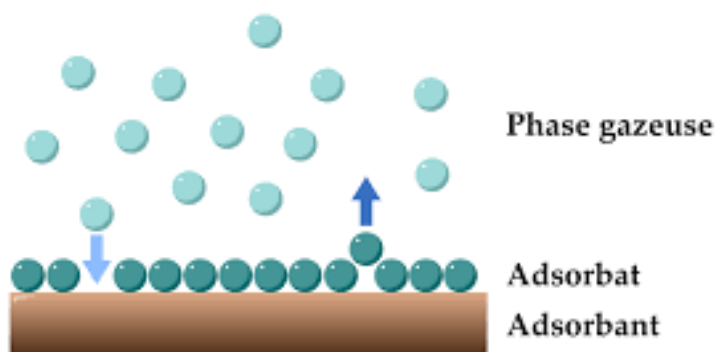


Figure I. 1 : Phénomène d'adsorption.

III.2. Type d'adsorptions

Les interactions adsorbé-adsorbant présentent deux types d'adsorption qui sont :

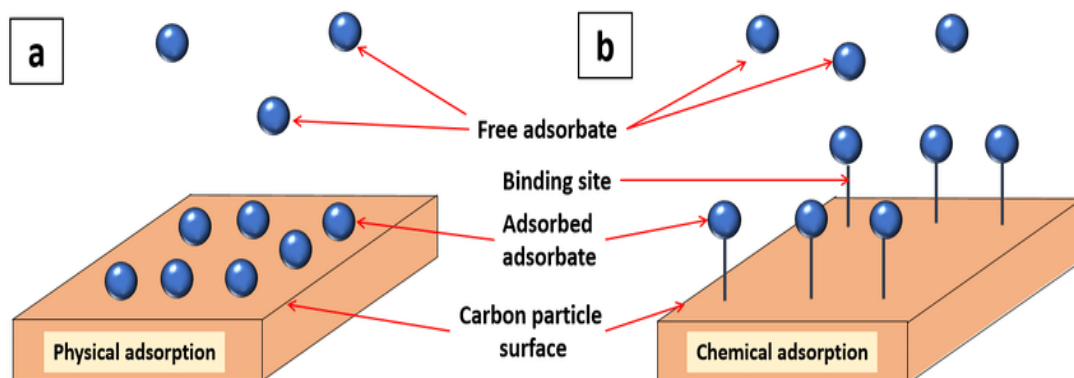


Figure I. 2 : la physisorption (a) et chimisorption (b).

III.2.1. Adsorption physique (physisorption)

La physisorption est un phénomène réversible dominé par les forces attractives des propriétés physiques, y compris les forces de Van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité de la molécule adsorbée.

L'énergie mise en jeu est faible, de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste à la condensation de molécules à la surface d'un solide, néfaste à haute température [9].

III.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un phénomène irréversible causé par des interactions chimiques qui provoquent un transfert d'électrons ou un regroupement entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbat. De cette manière, l'individualité de la molécule adsorbée se dissout et un nouveau composé se forme à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption est préféré à haute température et implique des énergies élevées allant de 10 à 100 Kcal par mole [10].

III.2.3. Comparaison entre la chimisorption et la physisorption

Le tableau suivant regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau I. 1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [9].

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Température de processus	Relativement basse	Très élevée
Chaleur de processus	10 Kcal/mol environ	10 à 100 Kcal/mol
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Monocouches uniquement

III.3. Equilibre d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interface liquide/solide, il est prescrit de représenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre, à une température constante, en employant l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Où :

v : volume de la solution (L).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/L).

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

m : masse de l'adsorbant (g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll[11] en quatre types principaux (figure I. 3) :

- **Les isothermes de types « S » :** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- **Les isothermes de type « L » (dites de Langmuir):** se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type « H » (haute affinité):** s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- **Les isothermes de type « C » :** s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

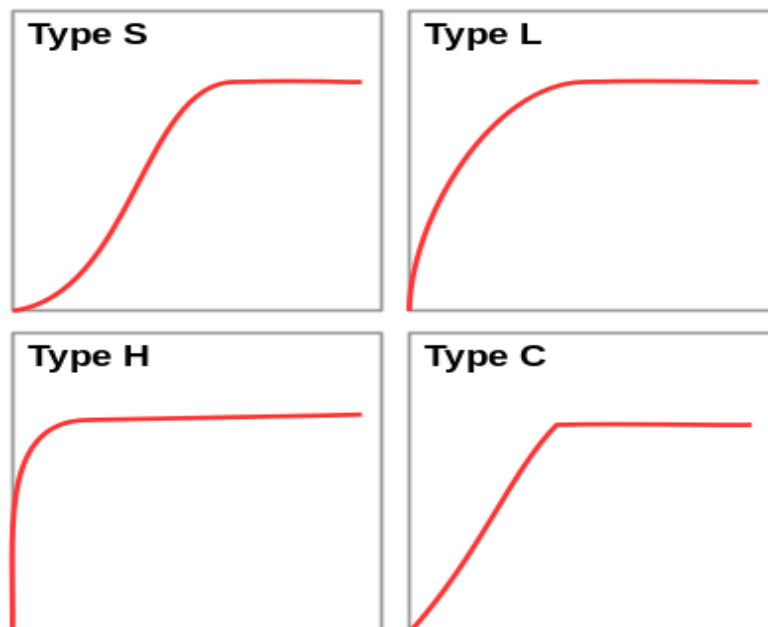


Figure I. 3: types des isothermes d'adsorptions.

III.4. Mécanismes d'adsorption

La séquence d'adsorption du soluté sur la surface de l'adsorbant peut être divisée en 3 étapes consécutives [12] :

- a. Transfert de solutés de la solution à la surface externe de la particule (diffusion externe).
- b. Transfert de masse interne (diffusion interne) dans les pores, qui s'étalent et remplissent les pores.
- c. **Diffusion de surface contrastée** : Ce processus est la migration d'espèces concentrées vers des espèces moins concentrées. Ceci peut être comparé au mécanisme de diffusion.

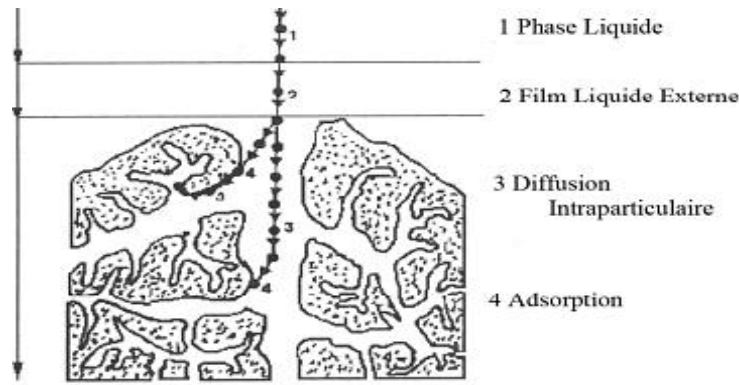


Figure I. 4: les différentes étapes du mécanisme d'adsorption.

III.5. Etude cinétique d'adsorption

III.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Cette équation est basée sur la quantité de métal adsorbée à la surface de l'adsorbant. Elle est donnée par la relation suivante [13] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (Eq I. 3)$$

K₁: constante de vitesse (min⁻¹).

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

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

L'intégration de l'équation précédente nous donne :

$$\frac{1}{q_t} - \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_e^2 \cdot K_2} \right) \frac{1}{t} \quad (Eq I. 4)$$

III.5.2. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre

Il suggère l'existence d'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant sa formule est donnée comme suit [13]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (Eq I. 5)$$

Après l'intégration on trouve :

$$\frac{1}{q_t} - \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_e^2 \cdot K_2} \right) \frac{1}{t}$$

K₂: constante de vitesse (g.mg⁻¹.min⁻¹).

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

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

III.5.3. Modèle de Morris-Webber

Le modèle de Morris-Weber indique la présence ou l'absence de limitations de diffusion intraparticulaire, et l'équation linéaire de Morris-Weber donne le rapport des capacités d'adsorption pour les ions UO_2^{2+} et Pb^{2+} en fonction de la racine carrée du temps.

L'équation de Morris-Weber est donnée comme suit [14]:

$$q_t = K_3 \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq I. 6})$$

III.6. Isothermes d'adsorption

III.6.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, son objectif est de décrire de façon simple la formation d'une monocouche d'un adsorbat sur une surface métallique. Il se repose sur plusieurs hypothèses on peut les citer [15] :

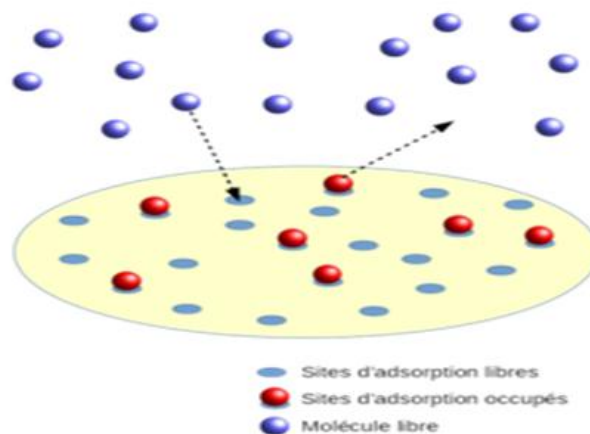


Figure I. 5: Isotherme de Langmuir.

- l'adsorption se produit uniquement en monocouche.
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq I. 7})$$

q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_m : quantité maximum de substance adsorbée (mg/g).

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L.mg⁻¹).

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_l} + C_e \frac{1}{q_m} \quad (Eq I. 8)$$

III.6.2. Isotherme de Freundlich

Cette équation est parmi les isothermes les plus largement répandues pour la description de l'équilibre d'adsorption. Elle est capable de décrire l'adsorption des composés organiques et inorganiques sur une large variété d'adsorbants. Il est décrit par l'équation suivante [15]:

$$q_e = K_f C_e^n \quad (Eq I. 9)$$

Avec :

K_f (L.mg⁻¹) et

n sont des constantes de Freundlich.

q_e et C_e étant la capacité d'adsorption et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre respectivement.

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit [16]:

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (Eq I. 10)$$

III.6.3. Modèle de Sips ou Koble-Corrigan

Le modèle Sips est parfois sous le nom de « Koble-Corrigan » se réduit au modèle de Freundlich à une faible concentration ; mais à forte concentrations, le modèle Sips prédit la capacité d'adsorption monocouche spécifique à l'isotherme de Langmuir.

Il est représenté par l'équation suivante [17]:

$$q_e = q_m (K_s C_e)^\beta + (K_s C_e)^\beta \quad (Eq I. 11)$$

Aussi, pour $\beta = 1$, l'équation de Sips se réduit au modèle de Langmuir.

C_e : concentration à l'équilibre (mg. L⁻¹).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹).

β : paramètre de l'équation de Sips.

K_s : constante d'équilibre d'adsorption (L.mmol⁻¹).

III.6.4. Modèles de Temkin

Le modèle prend en compte l'existence d'interactions entre adsorbat et adsorbant, de sorte que la chaleur d'adsorption à la surface diminue linéairement avec l'augmentation de la couverture de surface en raison d'une diminution des interactions adsorbant-adsorbat.

La fraction de recouvrement θ est liée à la concentration en solution à l'équilibre C_e des eaux variations de l'énergie d'adsorption Q_e et de la constante de Temkin K_0 .

La relation de Temkin est donnée par la relation suivante [18] :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e) \quad (Eq I. 12)$$

T en ($^{\circ}K$) ; $R = 8,314$ ($J. mol^{-1}. K^{-1}$) (constante des gaz parfait).

q : variation d'énergie d'adsorption ($J.mol^{-1}$).

K_0 : constante de Temkin ($L. mmol^{-1}$).

La forme linéaire du modèle de Temkin est la suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (Eq I. 13)$$

III.7. Paramètres influençant l'adsorption

Les mesures d'adsorption des matériaux dépendent d'un grand nombre de paramètres dont les principaux sont [19] :

- **Caractéristiques des adsorbants:** polarité, volume poreux, surface spécifique, fonction de surface...etc.
- **Caractéristiques de l'adsorbat:** polarité, solubilité, poids moléculaire et saturation, etc.
- **Les paramètres physiques:** comme la température et le pH, ont une influence considérable sur les phénomènes d'adsorption.

III.8. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption est utilisée pour différentes applications [20] :

- Le raffinage des produits pétroliers.
- Le séchage, la purification.
- La catalyse.
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse (la méthode de fractionnement est basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné.

CHAPITRE II : LES METAUX

I. Introduction

La pollution de l'environnement et l'exposition humaine permanente aux métaux nocifs constituent un problème grave et croissant dans le monde entier. L'exposition aux métaux s'est considérablement aggravée ces dernières années, l'utilisation de métaux dans les procédés et produits industriels ayant connu une croissance exponentielle. La présence de tels polluants dans l'environnement pose un problème particulier, car les métaux s'accumulent dans l'environnement et ne sont pas biodégradables [21].

De par leurs effets sur les organismes vivants, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques, ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques. Leur toxicité est très variable, tout comme leur impact sur l'environnement. Il est donc nécessaire de déterminer la teneur en métaux dans les eaux de consommation ainsi que dans les rejets industriels.



Figure I. 6: Les métaux.

II. Métaux

Les éléments traces métalliques, appelés à tort métaux lourds, désignent des métaux (Cd, V, Pb, Ni, etc.) ou des éléments non métalliques qui existent à l'état de traces dans la croûte terrestre et sont des substances nocives pour l'environnement. Ils se caractérisent par une densité élevée (supérieure à 5 g/cm³), de bons conducteurs de chaleur et d'électricité, et se caractérisent par une dureté et une ductilité, et se combinent facilement avec d'autres éléments pour former des alliages. En sciences de l'environnement, les métaux lourds associés à la notion de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), plomb (Pb), zinc (Zn), uranium (U), Thorium (Th) [22]. Selon son rôle physiologique, il se divise en deux types :

- **Métaux essentiels** : Souvent oligo-éléments mais toxiques à forte dose. C'est le cas du fer (Fe), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du manganèse (Mn) et du chrome (Cr).
- **Métaux toxiques** : nocifs dans tous les cas comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb).

III. Le plomb

III.1. Historique

Le plomb était déjà connu dans l'Antiquité, désigné comme matériau d'écriture. En Egypte, des composés de plomb aux alentours de 3000 ans (av. J.-C.) étaient déjà utilisés lors de l'émaillage du travail de poterie. Des composés de plomb étaient également employés dans l'élaboration des cosmétiques, comme les minéraux de galène (PbS) et de cérusite (PbCO₃), ainsi que la laurionite (PbOHCl) et la phosgénite (Pb₂Cl₂CO₃) préparées à partir d'oxyde de plomb rouge, de minéraux de plomb broyés et d'eau de mer riche en acide carbonique. La laurionite et la phosgénite ont été découvertes dans des poteries présentes dans les tombeaux de rois Egyptiens.

La métallurgie du plomb a commencé approximativement 3000 ans (av. J.-C) [23]. Les Romains utilisaient le métal pour les conduites d'eau, pour des poids-étalons, pour des tablettes d'écriture et pour des pièces de monnaie.



Figure I. 7: Le plomb.

III.2. Propriétés physico-chimiques

C'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant, très mou, très malléable et ductile [24].

Tableau I. 2: Propriétés physico-chimiques du plomb [24].

État ordinaire	Solide
Masse volumique	11,35 g·cm ⁻³ (20 °C)
Système cristallin	Cubique à faces centrées
Dureté	1,5
Couleur	blanc-gris
Point de fusion	327,46 °C
Point d'ébullition	1 749 °C
Énergie de fusion	4,799 kJ·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	179,5 kJ·mol ⁻¹ (1 atm, 1 749 °C)
Volume molaire	18,26×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	1,3 mbar (973 °C)
Vitesse du son	1 260 m·s ⁻¹ à 20 °C
Chaleur massique	129 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
Conductivité électrique	4,81×10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique	35,3 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

III.3. Utilisations

Le plomb est utilisé dans de nombreux domaines, notamment dans la fabrication de batteries, de radiateurs automobiles, d'alliages, de revêtements de câbles, de soudure, de céramique, d'impression et de fabrication de peinture. Sa forte résistance à la corrosion le rend largement utilisé en plomberie (construction de conduites d'eau potable), et il est également utilisé comme matériau de couverture pour les toitures (dalles de toit et de gouttière) [25].

III.4. Spéciation du plomb

Le plomb en solution aqueuse peut exister sous différentes formes hydroxylées selon sa concentration ou le pH du milieu (Pb^{2+} , $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$). Le diagramme ci-dessous décrit le comportement chimique du plomb en milieu aqueux en fonction du pH. Le plomb existe principalement sous forme de Pb^{2+} libre dans les milieux aqueux jusqu'à pH = 6. De cette valeur, il convient également de noter qu'il existe sous sa forme hydroxylée. Précipitation du plomb à pH > 6.

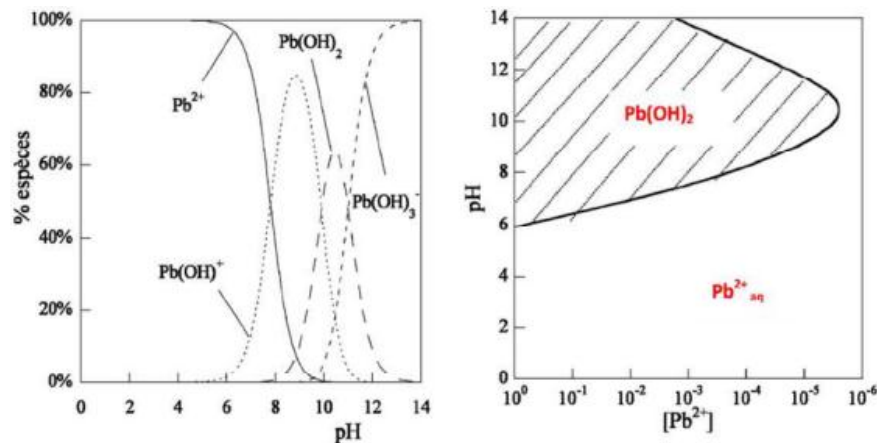


Figure I. 8: Diagramme de précipitation du plomb en fonction du pH [26].

III.5. Sources de rejets du plomb dans l'environnement

Le plomb pénètre dans l'environnement à partir des sources naturelles des rejets ou des sources anthropiques [27].

- Les sources naturelles peuvent être :
 - Le processus de désagrégation des roches sédimentaires à base de Pb.
 - Les poussières de silicates, les aérosols chlorés volcaniques, les aérosols de sels marins, les fumées météoriques et le plomb provenant de la désintégration du radon sont à l'origine de la formation de la particule de Pb aéroportée.
- Les sources anthropiques sont liées aux émissions du Pb inorganique dans l'atmosphère suite à la combustion du plombtétraéthyle utilisé comme additif dans les carburants et aux émissions provenant des industries chimiques, petrochimiques, des activités minières, des huiles de vidange, d'imprimeries, ...etc.

III.6. Impact sanitaire et environnemental du plomb

III.6.1. Effet sur l'environnement

Le plomb est un produit chimique dangereux car il cause des dommages à notre environnement, il se classe au premier rang en matière de toxicité. La présence de ce métal en fortes proportions dans l'environnement peut provoquer des perturbations physiologiques et biochimiques, réduire la photosynthèse et la transpiration des plantes, et ainsi conduire à un retard de croissance ; car il peut être passivement absorbé par les racines des plantes et entrer dans la chaîne alimentaire. Il s'accumule également dans les organismes aquatiques et du sol [28].

III.6.2. Effet sur la santé

Le plomb est fortement toxique, par consommation et aspiration. Les infections au plomb sont nombreuses, avec en particulier le saturnisme. L'intoxication au plomb peut se manifester par différents effets :

- **Effets physiologiques** : visant surtout, les reins, les os, le cœur et le sang, il constitue grand risque pour les bébés, les jeunes enfants et les femmes enceintes peuvent affecter le développement fœtal, retarder la croissance.
- **Effets neurologiques** : troubles neurologiques qui ont pour symptômes : perte de mémoire et aussi des troubles du déficit de l'attention, des troubles d'apprentissage, des problèmes de comportement et d'autres problèmes de développement.
- **Effets cancérogènes** : le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le plomb et ses dérivés dans la catégorie 2B (potentiellement cancérogène pour l'homme) [29].

IV. Uranium

IV.1. Généralités

En 1789, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth découvre l'uranium en chauffant le minerai d'uranium pechblende. Klaproth nomma le composé qu'il venait d'identifier « Urane » ou « Uranite » en référence à la découverte d'Uranus par William Herschel huit ans plus tôt (1781). À peine cinquante ans plus tard, le chimiste français Eugène Péligot a déterminé que l'uranyle se compose de deux atomes d'oxygène et d'un métal, qu'il a isolé et nommé uranium[30].



Figure I. 9: l'uranium.

IV.2. Propriétés physico-chimiques d'uranium

Désigné par le symbole « U », l'uranium est le dernier élément naturel du tableau périodique de Mendeleïev. Chaque atome d'uranium a 92 protons et 135 à 148 neutrons. À l'état pur, l'uranium solide est un métal radioactif blanc cassé (voir argent) rappelant la couleur du nickel. C'est dur et très dense.

De plus, l'uranium est l'atome le plus lourd (contenant le plus de nucléons) qui se produit naturellement sur Terre. Il existe dix-sept isotopes de l'uranium, tous radioactifs, dont trois seulement sont d'origine naturelle : ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U . Ces trois isotopes forment ce qu'on appelle l'uranium naturel.

Tableau I. 3: propriétés physico-chimiques d'uranium.

Numéro atomique	92
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse atomique	238,03 g.mol⁻¹
Masse volumique	18,95 g.cm⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1132 °C
Température d'ébullition	3818 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,121 nm
Rayon ionique	0,103 nm (+3) et 0,093 nm (+4)
Configuration électronique	[Rn] 5f³ 6d¹ 7s²

IV.3. Origine

La source de cet élément radioactif est entièrement naturelle et sa redistribution est liée aux activités anthropiques [31]. Quatre principales sources d'activité industrielle enrichissent des parties de la biosphère en uranium, comme les sols, les sédiments ou les eaux continentales.

1. Cycle du combustible nucléaire, de l'extraction de l'uranium au stockage des déchets : en général, le combustible nucléaire est soit un alliage d'uranium, soit du dioxyde d'uranium, soit un mélange d'oxydes d'uranium et de Plutonium, voire du carbure d'uranium ;
2. L'uranium appauvri (teneur en ^{235}U 0,7 % à 0,2 % d'uranium naturel) usage militaire : ce métal est utilisé pour ses propriétés d'auto-inflammation, bombardant les sites riches en fines particules de dioxyde d'uranium déposées à proximité du lieu de l'explosion ;
3. Utilisant du charbon qui brûle provoquant le rejet d'uranium dans l'atmosphère ;
4. Dérivé de riches utilisations des phosphates naturels d'uranium²³⁸ comme engrais phosphatés.

IV.4. L'ion uranyle

L'ion uranyle est le cation de formule UO_2^{2+} dans lequel l'uranium est à son état d'oxydation +6. Cette oxydation forme des sels avec les acides. C'est la forme la plus fréquente de l'uranium dans sa chimie en solution aqueuse. La géométrie de l'ion uranyle a été beaucoup débattue. La liaison U-O courte (170 à 190 pm) des deux atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium empêche l'établissement d'une autre liaison U-O de même type.



Figure I. 10: L'ion uranyle.

Une description détaillée de la répartition des électrons dans les orbitales de liaison uranium-oxygène est nécessaire pour comprendre les propriétés de coordination de l'ion uranyle. Les configurations électroniques à l'état fondamental de l'oxygène ($Z = 8$) et de l'uranium ($Z = 92$) s'écrivent $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ et $[\text{Rn}] (5f)^3(6d)^1(7s)^2$, où $[\text{Rn}]$ représente la configuration électronique du radon (86). Au degré d'oxydation +VI, la configuration électronique de l'uranium (U^{+6}) devient $[\text{Rn}] (5f)^0(6d)^0(7s)^0$.

IV.5. Effets de l'uranium sur la santé

Nous sommes constamment exposés à une certaine quantité d'uranyle par la nourriture, l'air, le sol et l'eau car il est naturellement présent dans tous ces éléments. Les aliments tels que les légumes, les racines et l'eau nous fournissent de petites quantités d'uranyle naturel, et nous inhalons les plus faibles niveaux d'uranyle dans l'air. Les niveaux d'uranium dans les fruits de mer sont généralement si bas qu'ils peuvent être ignorés en toute sécurité. Les personnes qui vivent à proximité de sites de déchets dangereux, à proximité de mines, travaillent dans l'industrie du phosphate, mangent des légumes ou des fruits cultivés sur des sites contaminés ou boivent de l'eau provenant de l'élimination des déchets d'uranium peuvent être plus exposés

que les autres. Les vernis à l'uranyle sont interdits, mais certains artistes qui les utilisent encore peuvent également être plus exposés.

L'uranyle pénètre plus efficacement dans la circulation sanguine par les voies respiratoires ou la plaie que par le tube digestif. Quelle que soit la voie d'entrée, l'uranyle pénètre dans le sang et se complexe avec des ligands plasmatiques tels que des carbonates, des acides organiques ou des protéines telles que la transferrine. La disparition de l'uranyle du compartiment sanguin provient de sa filtration au niveau glomérulaire et de sa fixation osseuse, qui remplace le calcium dans les cristaux d'hydroxyapatite.

L'uranium étant une substance radioactive, ses effets sur la santé ont été étudiés. En présence de niveaux naturels d'uranyle, les scientifiques n'ont trouvé aucun effet nocif des radiations. Cependant, les réactions chimiques qui se produisent après l'absorption de grandes quantités d'uranium peuvent causer des problèmes de santé, comme des problèmes rénaux. Le risque de cancer est plus élevé lorsqu'il est exposé à de l'uranium enrichi qui contient plus d'isotopes radioactifs. Lors d'un accident dans une centrale nucléaire, de l'uranium enrichi peut se retrouver dans l'environnement [32].

IV.6. Effet de l'uranium sur l'environnement

L'uranium est naturellement présent dans les roches, le sol, l'air et l'eau en très petites quantités. L'uranium est un métal radioactif très réactif. Par conséquent, il ne peut pas être trouvé dans l'environnement en tant qu'élément. Les composés d'uranyle formés lors de la réaction de l'uranyle avec d'autres éléments et substances sont plus ou moins solubles. Leur solubilité dans l'eau détermine leur mobilité dans l'environnement ainsi que leur toxicité. Dans l'air, la concentration d'uranium est très faible. Il existe sous forme de poussière qui tombe dans les eaux de surface, les plantes ou le sol. Il se retrouve ensuite dans les sédiments aquatiques ou les couches les plus profondes du sol, où il se mélange à l'uranyle déjà présent.

Dans l'eau, la majeure partie de l'uranyle est dissoute dans les roches et le sol recouverts d'eau. Une partie de l'uranyle est en suspension, ce qui rend l'eau trouble. Les niveaux d'uranyle dans l'eau potable sont généralement très faibles. Il n'y a généralement aucun risque dans l'eau potable qui contient de petites quantités d'uranium. L'uranyle ne s'accumule pas dans les poissons ou les légumes, et l'uranyle absorbé est rapidement éliminé dans l'urine et les matières fécales.

Dans le sol, il existe diverses concentrations d'uranyle, qui sont généralement très faibles. En raison de ses activités industrielles, les humains ont augmenté la quantité d'uranyle souterrain. L'uranyle dans le sol se combine avec d'autres composés et peut rester dans le sol pendant des années sans atteindre les eaux souterraines. Les concentrations d'uranyle dans les sols riches

en phosphate sont généralement plus élevées, mais ce n'est pas un problème, car ces concentrations ne dépassent généralement pas les limites des sols non contaminés. Les plantes absorbent l'uranyle par leurs racines et l'y stockent. Les légumes-racines comme les radis peuvent Il contient donc des concentrations d'uranium supérieures à la normale. L'érosion des produits extraits des mines pourrait entraîner le rejet de plus d'uranyle dans l'environnement [32].

CHAPITRE IV : LA POLYETHYLENEIMINE PHOSPHONÉE

I. Introduction

Aujourd'hui, la polyéthylèneimine offre un large éventail d'applications scientifiques et constitue une science en soi. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et florissantes, surtout ces dernières années. Ainsi, on peut nommer plusieurs domaines d'application : biologie, agro-alimentaire, énergie, ...etc. et possèdent des propriétés physiques et chimiques très intéressantes ainsi qu'une excellente stabilité thermique.

De même, les organophosphorés sont des extractants sélectifs des métaux à l'échelle industrielle qui sont actuellement en plein essor [33]. Ils sont caractérisés par des centres actifs formés d'atomes de phosphore entourés d'atomes d'oxygène et/ou de groupements organiques ramifiés alkyle.

II. Les résines

L'invention de la résine remonte au milieu du XIX^e siècle, après la découverte du procédé d'échange d'ions, Thompson et Way ont remarqué que le sulfate d'ammonium était converti en sulfate de calcium après infiltration à travers un tube rempli de terre. En 1909, GANS adoucit l'eau pour la première fois grâce à l'aluminosilicate de sodium. En 1935, Liebknecht et Smit ont découvert que certains carbones pouvaient être sulfonés pour donner des échangeurs de cations. De plus, Adams et Holmes ont inventé les premiers échangeurs synthétiques de cations et d'anions. En 1944, Alelio invente la première résine à base de polystyrène, suivi de l'invention des résines macroporeuses hautement réticulées, et enfin, entre 1970 et 1972, un nouveau type de résine échangeuse d'anions à squelette acide polyacrylique fait son apparition sur le marché [34].

La résine est un composé polymère insoluble naturel ou synthétique utilisé dans la fabrication de plastiques, de peintures et d'adhésifs. Les résines synthétiques sont des structures macromoléculaires formées par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette, des groupements chimiques peuvent être réticulés au squelette, puis diverses molécules fonctionnelles peuvent être greffées [34].

III. Propriétés générales des résines

Les propriétés suivantes définissent parfaitement une résine :

- **Taux de réticulation:** c'est le pourcentage de monomères réticulant dans la résine. Une augmentation du taux de réticulation rend la résine plus dure (élasticité réduite). La réticulation améliore l'insolubilité de la résine, modifie ses propriétés mécaniques et réduit le gonflement

- **Taille des particules:** Indique la taille moyenne (diamètre) des sphères de résine.
- **Sélectivité:** Les résines sont différenciées en fonction de leur propension à lier certains ions.
- **Porosité de l'armature:** Indique la présence de canaux et/ou de pores de taille variable définis par leur type. La porosité de la résine est égale au volume d'eau (à l'intérieur du squelette) que la résine peut contenir.
- **Stabilité et longévité :** mesure les propriétés de l'os à rester stable dans le temps, malgré des températures élevées, une exposition prolongée à la lumière, une exposition directe aux acides et bases, et une résistance à tous les facteurs externes agressifs sa capacité d'échange initiale.
- **Capacité d'échange (CE) :** C'est la quantité d'ions qu'une masse ou un volume de résine donné peut lier. Pour les échangeurs d'ions, la capacité d'échange est le nombre de groupements fonctionnels immobilisés (sites acides ou basiques) contenus par unité de masse ou de volume. Elle est généralement exprimée en équivalents ioniques par kilogramme de résine sèche (échangeur d'ions).

IV. Différents types de résine

On a deux types de résines :

IV.1. Résines inertes

Ces résines inertes sont des polymères très importants sans sites acides ou basiques (pas de groupes réactifs) et leur porosité et polarité sont importantes. Les propriétés structurales (porosité, surface spécifique) et de surface (fonction chimique) dépendent des monomères utilisés. Ces paramètres jouent un rôle majeur dans les paramètres d'adsorption [35]. Ils sont largement utilisés pour adsorber les composés organiques dans les eaux de surface et les solutions de solvants organiques. De plus, ils peuvent être fonctionnalisés physiquement par imprégnation avec un ou plusieurs agents extractifs (SIR) et utilisés pour l'extraction d'ions métalliques [35].

IV.2. Résine fonctionnalisée

L'échange d'ions est défini comme l'échange réversible d'ions entre un solide et un liquide qui se produit sans modifier sensiblement la structure du solide (résine). Une résine est une substance solide qui entre en contact avec un liquide pour libérer des ions ou pour fixer des ions contenus dans le liquide. Les réactions d'échange d'ions sont régies par les lois de l'équilibre chimique. Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeurs d'anions (appelées résines anioniques), tandis que d'autres sont utilisées comme échangeurs de cations (appelées résines

cationiques). Ils sont renouvelables : c'est-à-dire qu'ils peuvent retrouver leur forme d'origine avec un lavage adéquat. Les échangeurs d'ions sélectifs se spécialisent dans la fixation d'espèces spécifiques d'ions. Le nombre de résines échangeuses d'ions sur le marché ne cesse de croître ; certaines sont personnalisées pour des applications spécifiques. À l'heure actuelle, les résines échangeuses d'ions sont utilisées pour traiter l'eau industrielle et domestique, et il existe une forte demande d'eau ultra pure dans les industries électroniques de production et pharmaceutiques.

V. Polyethyleneimine (PEI)

V.1. Généralité

Les polyethyleneimine « PEI » sont des bases faibles, solubles dans l'eau. Ces polymères sont caractérisés par la répétition des groupements $-(CH_2-CH_2-NH)-$. Leur structure peut être linéaire ou ramifiée. Alors que la PEI linéaire n'a que des groupements amines secondaires, la PEI ramifiée possède des groupements amines primaires, secondaires et tertiaires dans différentes proportions. La PEI est produite par polymérisation de l'éthylèneimine. Elle est produite industriellement et se présente sous forme liquide. La PEI est soluble également dans l'alcool, le glycol et certains solvants organiques. La viscosité de la PEI est une fonction croissante de la masse molaire et de la concentration. Le schéma montre la structure de la PEI linéaire et la PEI ramifiée.

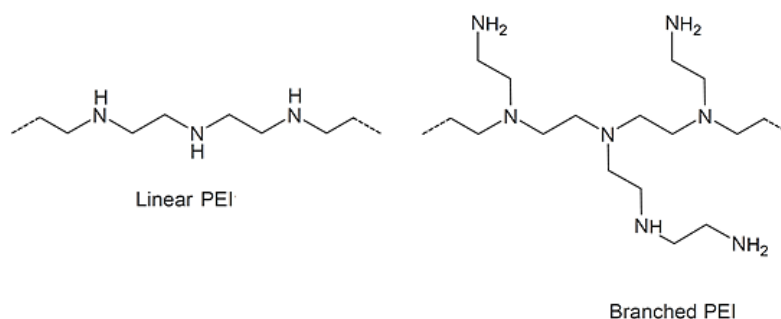


Figure I. 11: Structure de la PEI linéaire (LPEI) et de la PEI ramifiée (BPEI)

V.2. Fonctionnalisation de la PEI

L'importance croissante des PEI fonctionnalisés par des groupements organophosphorés, soufrés, ...etc. dans la vie moderne offre un large éventail d'applications scientifiques et technologiques. Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement de solutions contenant des métaux rares qui occupent une place prépondérante en raison de leur grande sélectivité [36]. Les composites organophosphorés extractants ont une stabilité thermique élevée et sont caractérisés par des centres actifs formés d'atomes de phosphore entourés d'atomes d'oxygène

et/ou de groupements organiques ramifiés alkyle. Ils agissent par échange cationique ou complexation.

V.3. Utilisation de la PEI dans le domaine du traitement de l'eau

La première application commerciale du PEI a été la rétention de pigments inorganiques (carbonate de calcium, dioxyde de titane) et la fixation de substances non pigmentaires dans les industries du papier et du textile [37]. Le PEI est couramment utilisé dans le traitement des eaux usées industrielles, notamment en coagulation-floculation. Glaser et Edzwald ont montré la possibilité de coagulation et de filtration directe de l'acide humique à l'aide de PEI à pH légèrement acide (5,5-6)[38]. L'effet du poids moléculaire de la PEI a été testé. Ils ont observé que l'instabilité de l'acide humique était indépendante de la masse molaire de la PEI utilisée. Geckeler (1996) a rapporté que le PEI est largement utilisé dans le traitement des eaux usées et de l'eau naturelle [39]. Dans ce cas, la PEI a été utilisé comme agent complexant dans un couplage « complexe-ultrafiltration » [40].

V.4. PEI et extraction des métaux

Le PEI a également été étudié pour sa capacité à retenir les métaux. Il existe de nombreuses publications sur l'interaction du PEI et du métal dans le couplage complexation-ultrafiltration. Molinari et al. (2004) ont étudié l'interaction de faibles concentrations de cuivre avec le PEI [41].

Ils ont montré que de petits changements dans les conditions de fonctionnement (pH, concentrations de métaux et de polymères, pression transmembranaire) proches des conditions optimales affectent fortement les performances de récupération du cuivre. Ils ont également examiné la récupération des métaux à partir de différents effluents à l'aide de différentes membranes d'ultrafiltration.

Différentes membranes ont été testées : IRIS 10 kDa, FS 40 kDa, GR 40 kDa, IRIS 30 kDa et PAN 40 kDa. La membrane 40 kDa PAN (polyacrylonitrile) fonctionne mieux pour la complexation-ultrafiltration du cuivre, avec un rejet de cuivre d'environ 98 %. Ryvoruchko et al. (2004) ont traité de l'uranium (VI) avec du PEI. L'effet du pH a été étudié. En l'absence de polymère, la rétention de l'uranium (VI) était à pH 9 (95 %). En utilisant du PEI, $5 < \text{pH} < 9$ augmentations de la rétention (99 %) avec $[\text{PEI}] / [\text{U(VI)}]$ égale à 4 : 1. Ils ont remarqué une diminution du flux de permet à mesure que le pH augmentait [42].

V.5. Applications

La polyéthylèneimine est utilisée dans de nombreuses applications comme détergents, adhésifs, agents de traitement des eaux usées ou industrielles ou cosmétiques. Il a la capacité de modifier

la surface des fibres de cellulose, ce qui le rend utilisé dans l'industrie du papier pour augmenter la résistance du papier humide. Il est également utilisé dans la floculation de solutions de silice et possède des capacités de chélation en formant des complexes avec des ions métalliques tels que le zinc Zn^{2+} et le zirconium Zr^{4+} .

CHAPITRE IV : TECHNIQUES D'ANALYSE

I. Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou des méthodes instrumentales (spectroscopie, ... etc.). La spectroscopie est une technique analytique qui permet une compréhension plus rapide de la composition chimique que l'analyse conventionnelle. Ils permettent l'analyse simultanée de divers composants sur un petit nombre d'échantillons à une vitesse extrêmement élevée, sont recyclables si nécessaire et sont relativement peu coûteux [43].

Les techniques modernes les plus utilisées actuellement sont : L'UV/Visible, la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit, (Inductively-Coupled-Plasma/Atomic-Emission Spectrometry) (ICP/AES), la spectrométrie de masse à source plasma, (Inductively-Coupled Plasma/Mass-Spectrometry), ...etc. [44].

II. Dosage par spectrophotométrie UV/visible

II.1. Généralités

En raison de ces avantages (rapidité, haute précision, large éventail d'applications, etc.), la spectroscopie UV-Vis est une technique largement utilisée en analyse quantitative, et c'est l'une des méthodes spectroscopiques les plus utilisées pour caractériser les molécules organiques et inorganiques [45]. L'adsorption du rayonnement UV-visible entraîne une modification de l'énergie électronique de l'espèce, ce qui permet le transfert des électrons de valence des atomes et des molécules de l'état fondamental à l'état excité. La soi-disant "transition électronique". Les différentes transitions électroniques impliquées dans l'UV-Vis sont :

Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Transition $n \rightarrow \pi^*$

Transition $d \rightarrow d$

II.2. Domaine spectrale de l'UV-Visible

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm (Figure12) :

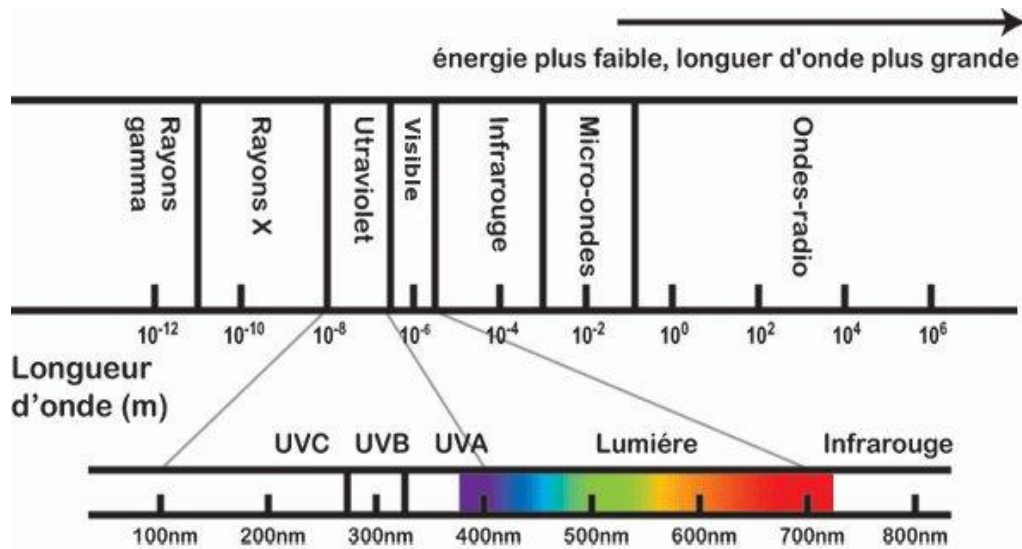


Figure I. 12: Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV- Visible.

II.3. Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Visible est composé de plusieurs compartiments comme on les voit dans cette figure :

- Source lumineuse.
- Sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur.
- Cellule de mesure (cuve).
- Détecteur qui mesure l'intensité lumineuse.
- Photo détecteur ou traitement du signal.

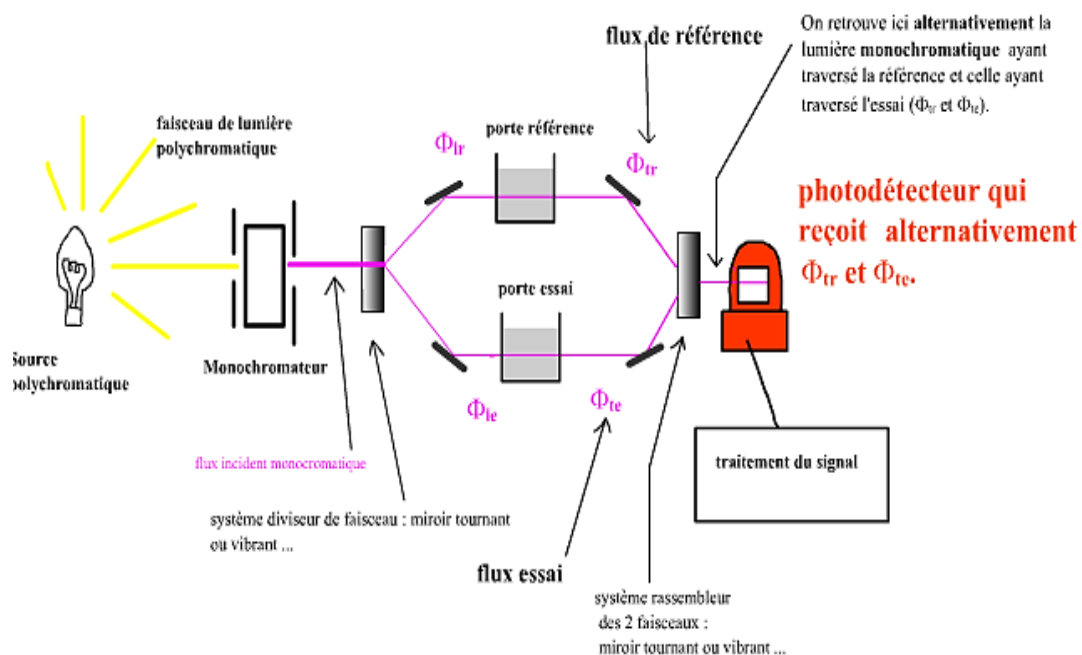


Figure I. 13: Spectrophotomètre UV-Visible Mono-faisceau

II.4. Loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique, il traverse de la matière colorée. Une absorption d'énergie a été observée (figure 14).

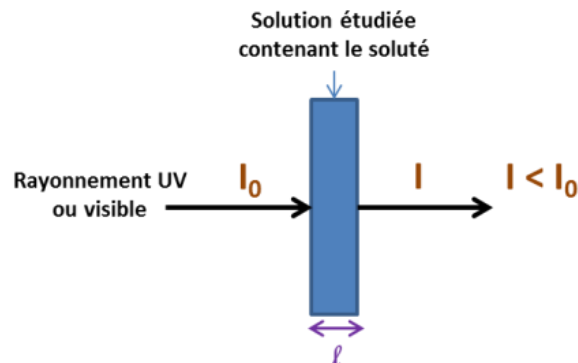


Figure I. 14: évolution de l'intensité du signal lumineux UV-visible.

Cette réponse d'absorption monochromatique est exprimée par la loi de Beer-Lambert sous la forme suivante :

$$Abs = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (Eq I. 14)$$

Abs : Absorbance.

I₀ : intensité initiale et **I** intensité transmise.

ε : coefficient d'absorption molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

l : épaisseur de la cuve (cm).

C: concentration de l'analyte (mol.L⁻¹).

II.5. Avantages

Les avantages de l'utilisation de cette technique sont nombreux :

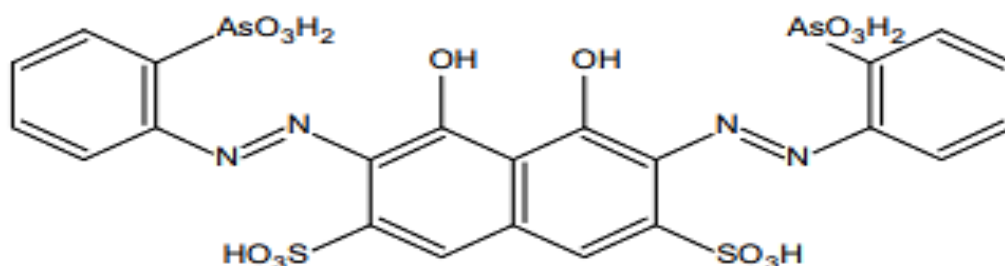
- Large gamme de domaines d'application.
- Sélectivité largement adaptable.
- Grande précision.
- Simple et rapide à utiliser.

III. Revue sur l'ArsenazoIII

III.1. Introduction

Les complexes azotés à base d'acide chromo tropique sont largement utilisés comme réactifs photométriques pour divers éléments. Les réactifs contenant des groupes arsenic-AsO₃H₂ sont particulièrement utiles et universellement applicables. Parmi ces réactifs, l'arsine a été synthétisée

pour la première fois en 1941 [46]. Plusieurs analogues de l'arsine ont été synthétisés ; par exemple, l'arsine II, une arsine bimoléculaire, et l'arsine III, un double complexe azoté à base d'acide chromo tropique et de 3-aminophénylarsine, Nom du système : élément 1,8-dihydroxynaphtalène acide par UV-Vis Acide e-3,6-disulfonique-2,7-bis [(azo-2)-phénylarsonique]. Ce dernier est particulièrement adapté au dosage de certains éléments comme l'uranium, le thorium et le zirconium par spectroscopie UV-Vis.



ARSENAZO III

Figure I. 15: structure de l'Arzénazo.

L'avantage d'utiliser Arzénazo III est la grande stabilité de ses complexes et la capacité de détecter plusieurs éléments [47]. La méthode spectrophotométrique Arzénazo III pour le dosage de l'uranium est simple et sélective, et a été largement étudiée [48]. L'Arzénazo III sodium a une sensibilité plus élevée que d'autres analogues tels que le borane pour la détermination de l'uranium présent dans divers matériaux [49]. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des valeurs de pH spécifiques, et donc il peut être utilisé de manière sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués [50].

III.2. Propriétés de l'Arzénazo III

L'Arzénazo III est généralement obtenu sous forme de sel disodique cristallin. Rouge foncé, soluble dans l'eau et les acides faibles ; insoluble dans l'acide concentré, la solution saturée de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther. L'agent est stable sous forme sèche et dissoute. Ses caractéristiques ne changent pas même après de nombreuses années de stockage. Les agents oxydants forts (H₂O₂, Cl₂, Br₂) et les agents réducteurs (Na, S, O, Ti (III)) attaquent les réactifs ; par conséquent, la solution à laquelle les éléments sont ajoutés doit être exempte d'agents oxydants et réducteurs. La couleur d'Arzénazo III dans l'eau dépend du pH. Il est rose ou rouge foncé selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique "4 à 10N" est la condition habituelle pour le dosage de la plupart des éléments. La couleur vire au bleu ou au violet à pH = 5 et au-dessus, et au vert en milieu acide sulfurique concentré.

III.3. Réactions de l'Arzénazo III

La réaction d'Arzénazo III avec certains éléments produit diverses couleurs. En raison de la stabilité des complexes formés, divers éléments peuvent être dosés dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés à partir d'anions. À l'aide d'un spectrophotomètre, la sensibilité de la coloration est suffisamment élevée (0,01 - 0,1 µg/ml d'analyte). 0,5 µg/ml ou plus de l'élément peut être observé à l'œil nu. Haute sensibilité pour la détermination du thorium, du zirconium, de l'uranium et des terres rares ; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum la grande sélectivité de la réaction colorée, associée au bon contraste défini par le passage de la couleur du réactif à la couleur du complexe très stable formé, permet une forte dilution sans dissocier le complexe.

Par conséquent, le spectre d'absorption du complexe est caractérisé par deux pics (Schéma 16), et une sensibilité maximale peut être obtenue en optimisant l'absorption de ces deux pics. Un excès d'Arzénazo III n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe [51].

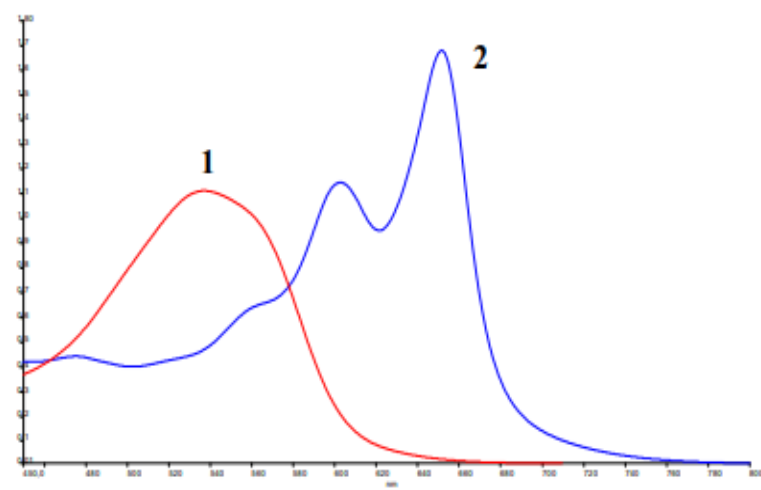


Figure I. 16: Spectres d'absorptions de l'Arzénazo III (1) et de son complexe avec UO_2^{2+} (2)

IV. Revue sur le par : 4-(2-Pyridylazo) resorcinol

IV.1. Introduction

Le 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) est un produit organique stable de pouvoir oxydant fort, sa formule semi développée est la suivante (Figure 17) :

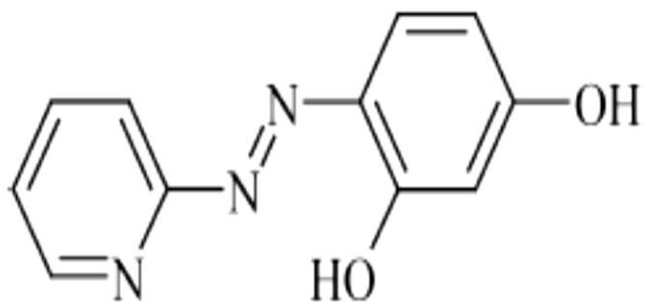


Figure I. 17: Structure développée du complexant PAR.

IV.2. Propriétés physicochimiques

C'est un produit irritant en cas de contact avec la peau ou par inhalation, il peut causer l'endolorissement secondaire ou la rougeur des yeux et des membranes muqueuses.

Les caractéristiques générales du 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau I. 4: Informations générales sur le PAR Informations générales sur le PAR

Formule moléculaire	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂
Etat physique	Poudre orange
Masse molaire (g/mole)	215.21
Température de fusion (C°)	194-200
λ_{max} (nm)	520

Le PAR a les groupes réactifs suivants: groupe d'azote hétérocyclique, groupe azoïque et groupe hydroxyles disponibles pour la coordination avec un ion métallique. Il est utilisé pour l'analyse spectrophotométrique du Pb(II), ceci est dû à sa rapidité dans la formation de complexes avec le Pb(II) en phase aqueuse et sa sensibilité au Pb(II). Cependant, le PAR peut aussi être utilisé pour doser d'autres métaux tels que le cobalt, le cuivre, l'argent, le mercure, Le nickel et le zinc. Pour pouvoir lier l'absorbance à la concentration, on doit faire un étalonnage, où on trace une courbe qui donne l'évolution de l'absorbance d'une phase aqueuse en fonction de sa concentration en analyte (Pb(II)) en présence du complexant PAR [52].

Les propriétés acide-base du PAR, indique que dans un mélange d'eau et de solvant organiques, Le PAR existe dans quatre espèces chromophores à savoir H₃L⁺, H₂L, HL⁻ et L²⁻ montrant l'absorption maximum à 420, 392, 414 et à 502 nm, respectivement [53].

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à l'extraction de mélange « *plomb et uranyle* », à partir d'une solution aqueuse d'acétate de plomb $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})$ et d'une solution aqueuse de l'acétate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})$ respectivement, en utilisant une résine synthétisée au laboratoire LTSP, qui est la résine polyéthylèneimine phosphonée « PEIP ».

La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – solide. Les métaux en phase aqueuse ont été analysés par la spectroscopie UV/visible et la résine a été régénérée pour d'autres applications. Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption, et qui sont :

- Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- Effet de la concentration initiale des métaux,
- Effet du temps de contact : Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction.

II. Produits chimiques utilisés

Les réactifs et les solvants utilisés dans le travail expérimental sont :

- Acide acétique (CH_3COOH), CARLA Erba.
- L'acétate de sodium (CH_3COONa), Riedel-de Haen.
- Le chlorure d'ammonium (NH_4Cl), BIOCHEM Chemopharma.
- L'acétate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})$. CARLO Erba.
- L'acétate de plomb (II), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})$, CARLO Erba.
- L'ammoniac NH_3 , CARLO Erba.
- Arsenazo (III), MERCK.
- PAR : 4-(2-Pyridylazo) resorcinol 96%, SIGMA ALDRICH.
- Acide chlorhydrique HCl (0,1 M), ORGANICS.
- Acide acétique (CH_3COOH), CARLO Erba.
- Hydroxyde d'ammonium, SIGMA-ALDRICH.
- Résine (Polyéthylèneimine phosphonée, PEIP) synthétisée au laboratoire (LTSP).

III. Appareils Et Verreries Utilises

- pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée.
- Micropipette (100-100um) (Accumax).
- Balance analytique (OHAUS).
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (Specord 210 plus).
- Plaque agitatrice avec régulateur de température (K (RT 10 power), IKA-WERKE).
- Centrifugeuse de marque caution ultra 8TL.
- Vortex (IKA Genius 3).
- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ...) et de mesure (fiolle jaugée, pipette, ...).



Figure II. 1: Appareillages et verreries.

IV. Synthèse De La « PEIP »

La synthèse de notre résine phosphonée est réalisée au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio organique (LCMT) de l'ENSICAEN- France dont le but de préparer un matériau présentant deux fonctions : Amine et Phosphore.

Latris (hydroxyméthyl) phosphinée "THMP" réagit avec la fonctionnalité amine du PEI pour former des phosphines, qui sont oxydées par l'air en oxydes de phosphine. La procédure est la suivante :

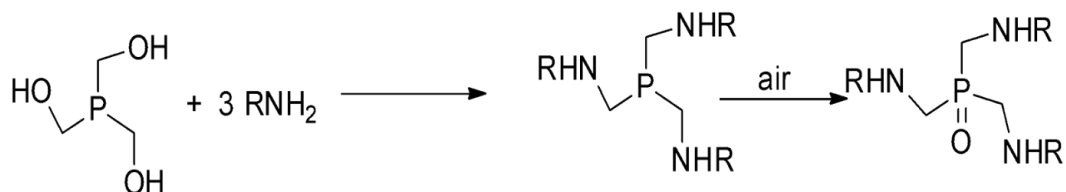


Figure II. 4: Synthèse de la résine polyéthylèneimine phosphonée.

Sous argon, une solution fraîche de THMP a été ajoutée à une quantité précise de PEI (Lupasol WF, MW = 25 000) dissoute dans de l'eau et de l'éthanol. Le mélange a été agité au reflux pendant 2 heures puis à l'air pendant 20 heures. L'évaporation sous vide a donné un gel orange. Les gels ont été lavés avec du peroxyde d'hydrogène (5%) avant utilisation.

V. Protocole expérimental de préparation des solutions

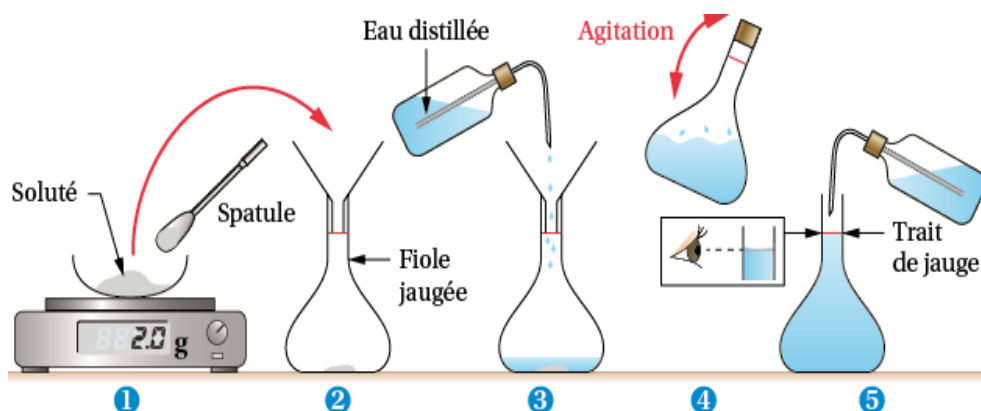


Figure II. 5: Protocole de préparation des solutions mères.

a) Solution du plomb (II) : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})$, $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de (100 ml), On introduit (0,3312 g) d'acétate de plomb ($M : 331,2 \text{ g.mol}^{-1}$) dans l'eau distillé, puis le volume est complété jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

b) Solution d'uranyle (II): $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})$, $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de (100 ml), On introduit (0,3901 g) d'acétate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})$ ($M : 390,1316 \text{ g.mol}^{-1}$). Dans l'eau distillé, puis le volume est complété jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

c) Solution d'Arsénazo III, 10^{-3}mol.L^{-1}

Pour préparer une solution de 50 ml d'Arsénazo III ($M = 776,36 \text{ g.mol}^{-1}$) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, une masse de 0.0388 g est introduite dans une fiole jaugée de 50 ml et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

d) Solution de PAR (4-(2-Pyridylazo) résorcinol) , 10^{-3}mol.L^{-1}

Dans une fiole de 200 ml on introduit 0,0430 g de 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR), on ajoute une quantité d'éthanol pour solubiliser ce composé organique et on complète jusqu'au trait de jauge.

e) Solution tampon de pH =2,1

Dans un bécher on introduit 8 ml d'acide acétique, on dilue avec un peu d'eau distillée puis on ajoute 2,5 g d'acétate de sodium. Le mélange est introduit dans une fiole jaugée de 250 ml et on complète, avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

f) Solution tampon de pH=10

- Préparation d'une solution NH_4Cl à 0,05 M : Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire une masse de 13 g de NH_4Cl . Ajouter une petite quantité d'eau distillée, Dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge.
- On met la solution de NH_4Cl dans un bécher de 500 ml et mettre dans le pH mètre et on ajuste le pH à 10 avec le NH_3 , introduire dans une fiole de 500 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

VI. Procédure d'extraction

L'extraction liquide-solide des mélanges des métaux (uranyle/plomb) est réalisée dans des tubes. Un volume bien déterminé de la solution contenant l'élément à extraire (5mL) est mis en contact avec une quantité, pesée sur balance analytique, de la résine (0.03 g) durant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre, afin qu'il y soit un maximum d'extraction sous des conditions fixées de concentration initial, pH initial ... Une fois l'équilibre atteint, les deux phases, solide et liquide, sont séparées par la centrifugeuse, Le filtrat est analysé par spectrophotométrie UV.Visible.

VII. Méthode d'analyse UV-visible

La même procédure analytique peut être utilisée pour les deux métaux en changeant simplement l'agent complexant et/ou le milieu tampon.

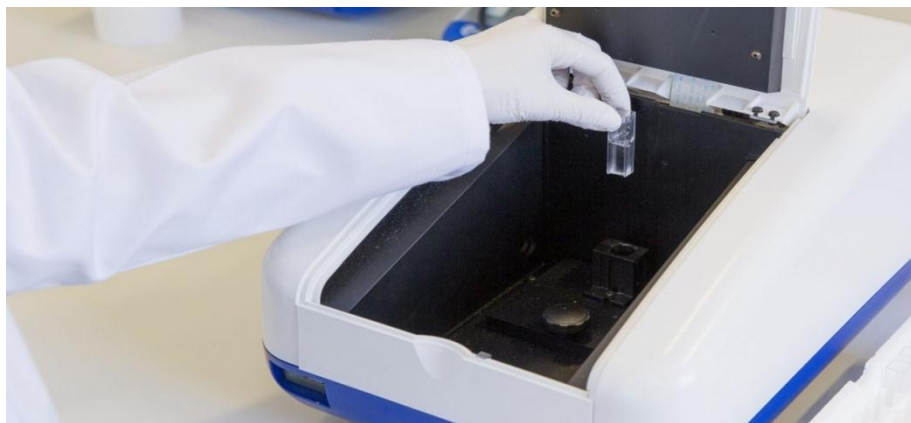


Figure II. 6: Méthode d'analyse par UV-visible.

VII.1. Analyse du plomb

Le suivi de la concentration de Pb(II) avant et après extraction a été réalisée par la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant le PAR comme agent complexant suivant le protocole ci-dessous :

- Dans un tube à essai, On introduit, à l'aide d'une pipette, 3 ml de tampon à pH=10
- À l'aide d'une micropipette (10 – 100) μL , 50 μL de la solution de Pb^{+2} à analyser,
- À l'aide d'une micropipette (10-100) μL , 100 μL de PAR
- Et on mesure l'absorbance de la solution obtenue à $\lambda_{\text{max}}=654\text{nm}$.

VII.2. Analyse de l'uranyle

Le suivi de la concentration de l'ion uranyle en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par La spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arsénazo III préparé dans l'eau distillé comme agent complexant et une solution tampon (pH = 2,1), l'analyse suit le protocole ci-dessous :

- Dans un tube à essai, on introduit, à l'aide d'une pipette, 2 ml d'une solution tampon (pH = 2,1),
- À l'aide d'une micropipette (10–100) μL , on ajoute 100 μL de solution uranyle à analyser,
- À l'aide d'une micropipette, on ajoute 100 μL de solution d'Arsénazo III préparé dans l'eau distillé.
- On mesure l'absorbance de la solution obtenue à $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$.

VIII. Etude paramétrique

Dans cette étude on a suivi l'influence des paramètres le pH initial de la phase aqueuse, le temps d'agitation, concentration initiale de la solution aqueuse, le rapport de concentration

$[C_{UO_2} \text{ (mol /l)} / C_{pB} \text{ (mol /l)}]$, sur l'extraction liquide – solide du mélange des deux métaux par la résine phosphonée « PEIP ».

VIII.1. Effet de pH

L'extraction est réalisée à partir de plusieurs solutions de mélange de même concentration, $5.10^{-4}M$ mais à des pH initiaux différents. Dans des erlenmeyers, introduire 5 ml de la solution de mélange de concentration $5.10^{-4}M$ et ajuster le pH par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH).

Prendre des tubes à essais dans lesquels on introduit une masse de la résine fonctionnalisée = 0,030g et ajouter 5 ml de solutions de mélange dont le pH a été ajusté.

Les deux phases sont mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant le même temps d'équilibre. Après, dans la centrifugeuse les deux phases sont séparées et des prélèvements ont été faits pour l'analyse avec la spectroscopie UV-Visible.

VIII.2 Etude cinétique de l'extraction

L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'extraction. Pour cela, on met en contact et sous agitation, une masse de 0.03g de l'extractant PEIP et 5 ml de la solution de mélange de concentration ($5.10^{-4}M$) à extraire pendant des temps bien déterminés (5, 10, 20, 30, 40, 60, 120, et 180 minutes).

A la fin du temps fixé on sépare les deux phases par centrifugation et on dose la phase aqueuse par spectrométrie UV-Visible.

VIII.3. Effet de concentration

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres et en faisant varier la concentration d'un seul métal et en gardant la concentration de deuxième métal constante. Dans cette étude on a étudié l'affinité de notre extractant envers deux métaux le plomb et l'uranyle. On a procédé de cette façon :

On fixe la concentration d'un métal et le volume total de mélange et on ajoute une solution très concentrée de deuxième métal avec un volume très petite a l'effet de ne pas influé sur le volume total de mélange (des microlitres).

VIII. La régénération de la résine

Dans le but de pouvoir ré-utilisé la résine pour d'autres usages, nous suivons un protocole de lavage très spécifique qui nous permet de régénérer l'extractant.

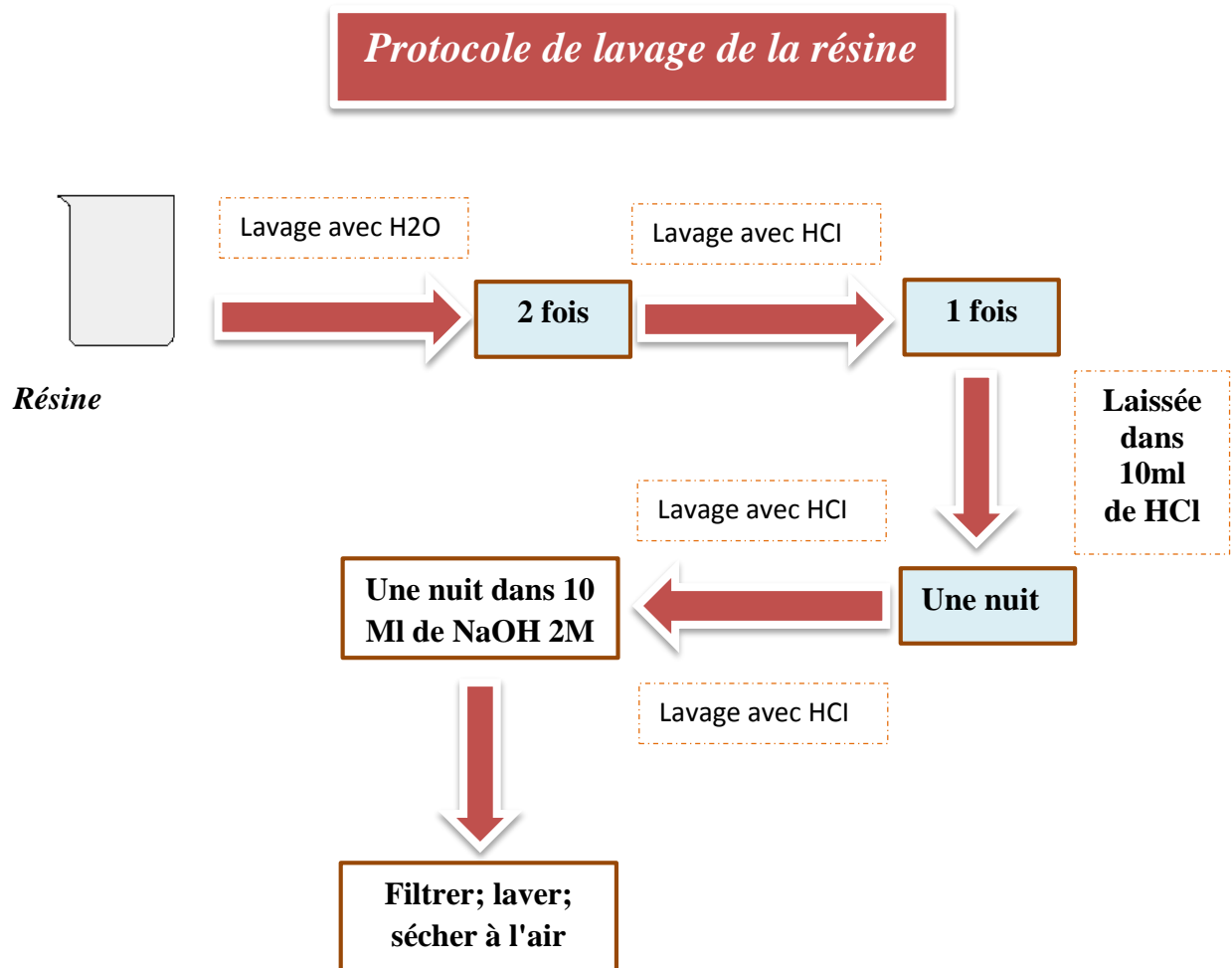


Figure II. 7: Protocole Expérimentale de régénération de la résine PEIP.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Notre travail porte sur l'extraction des ions plomb (Pb^{2+}) et l'uranyle (UO_2^{2+}) à partir des solutions diluées, c'est la raison qui nous a poussé à adopter une méthode très sensible c'est spectrophotométrie UV/Visible en utilisant comme complexant le PAR (4-(2-pyridylazo)resorcinol) et l'Arzénazo III. Différents paramètres ont été étudiés comme :

- Le temps de contact.
- Le pH initial.
- La concentration du metal.
- La régénération.

I. COURBES D'ETALONNAGES

La courbe d'étalonnage du plomb est représentée dans la figure suivante :

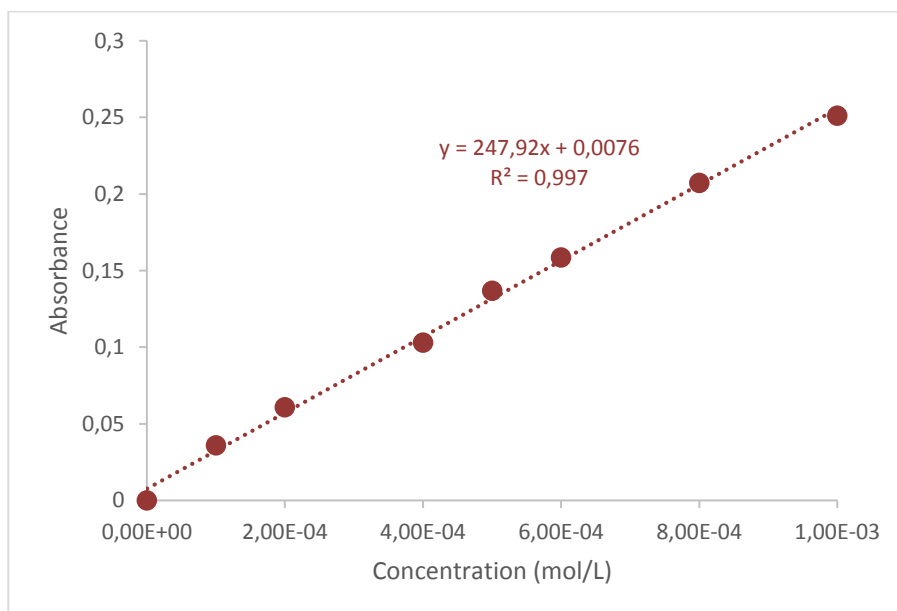


Figure III. 1: Courbe d'étalonnage du plomb.

La courbe est une droite de coefficient de corrélation, $R = 0,997$ dans le domaine de concentrations choisis, et où la loi de Beer-Lambert est respectée.

La droite a comme équation : **absorbance = 0,007 + 247,9[Pb²⁺]**.

De cette équation, on tire la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en Pb(II) soit directement soit après dilution :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{absorbance} - 0,007}{247,9} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \quad (\text{Eq III. 1})$$

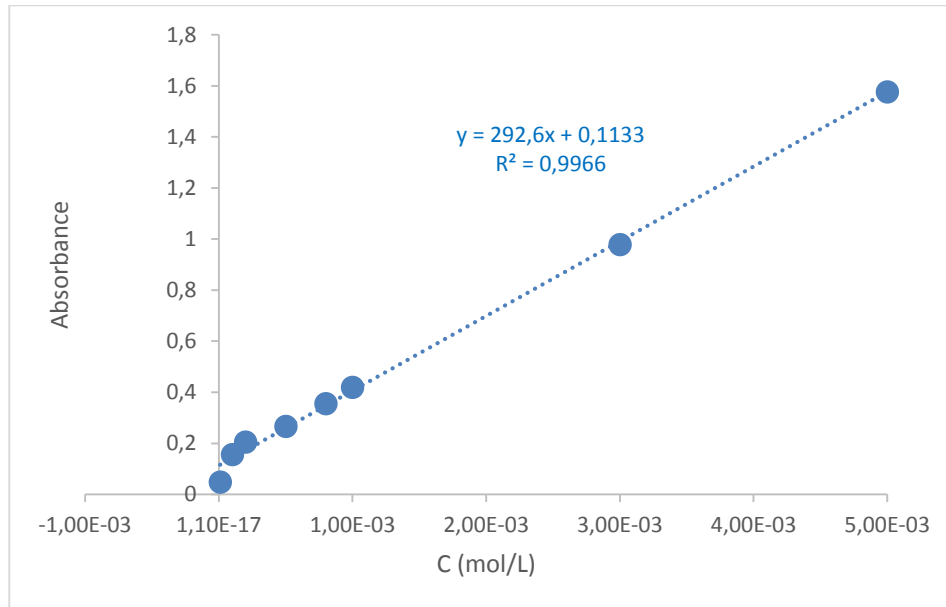


Figure III. 2: Courbe d'étalonnage d'uranyle.

La courbe est une droite de coefficient de corrélation, $R = 0,995$ dans le domaine de concentrations choisis, et où la loi de Beer-Lambert est respectée.

La droite a comme équation : **Absorbance = 0,100 + 263,4[UO_2^{2+}]**.

De cette équation, on tire la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en UO_2^{+2} soit directement soit après dilution :

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{\text{absorbance} - 0,100}{263,4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \quad (\text{Eq III. 2})$$

La courbe est une droite de coefficient de corrélation, $R = 0,996$ dans le domaine de concentrations choisis, et où la loi de Beer-Lambert est respectée.

II. Etude paramétrique

Afin d'optimiser les conditions d'extraction des ions uranyle (UO_2^{2+}) et plomb (Pb^{2+}) dans un mélange par la résine fonctionnalisée « PEIP », les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques ont été étudiés.

Le rendement et la capacité de l'extraction sont calculés en utilisant les formules suivantes :

$$R\% = \frac{A\%_{\text{initial}} - A\%_{\text{final}}}{A\%_{\text{initial}}} * 100 \quad (\text{Eq III. 3})$$

$$Q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq III. 4})$$

II.1. Effet du pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction des deux métaux, est réalisée en variant le pH de la phase aqueuse entre 1 et 6 pour l'uranyle et 1 et 7 pour le plomb et en gardant tous les autres paramètres constants.

Les résultats obtenus représentés sur les figures (III.3 et III.4) :

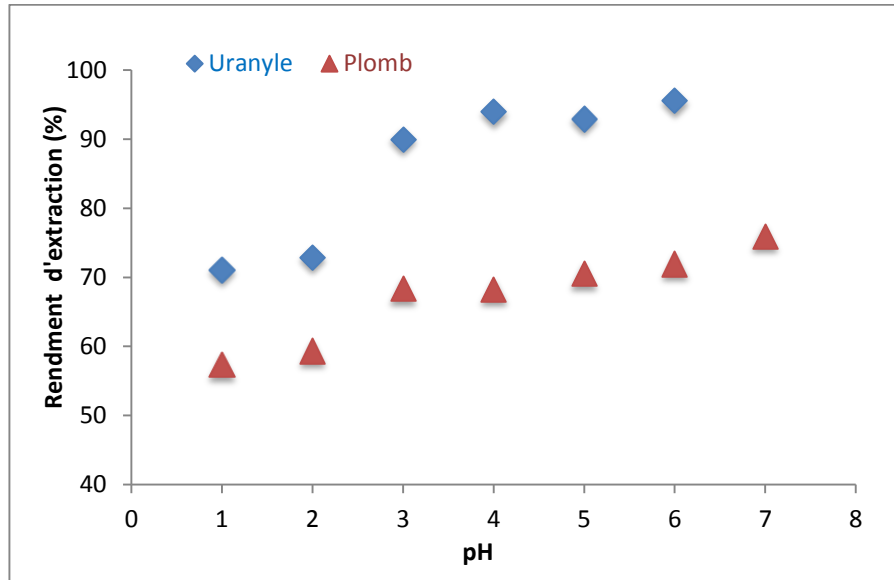


Figure III. 3: Rendement d'extraction de UO_2^{2+} et Pb^{2+} en fonction du pH initial dans le mélange par la résine PEIP.

$V = 5\text{ mL}$, $r_{\text{résine}} = 0,03\text{ g}$, $\Phi = 300\text{ tpm}$, $[UO_2^{2+}] = [Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$

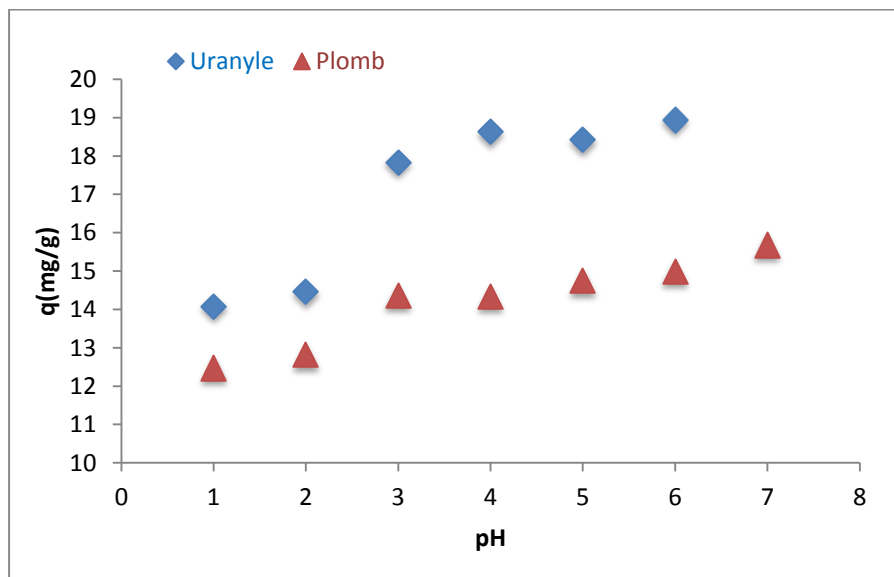


Figure III. 4: Capacité d'adsorption de UO_2^{2+} et Pb^{2+} en fonction du pH initial dans le mélange par la PEIP.

$V = 5\text{ mL}$, $r_{\text{résine}} = 0,03\text{ g}$, $\Phi = 300\text{ tpm}$, $[UO_2^{2+}] = [Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$

Les figures III.3 et III.4 montre que le rendement de l'extraction et la capacité d'adsorption des deux métaux dans le mélange par la résine fonctionnalisée PEIP augmente rapidement dans l'intervalle de pH initial [1 - 4] pour l'uranyle et pH initiale [1-3] pour le plomb. Ensuite, ces valeurs deviennent presque constantes à un maximum égal à 95,5% ($q=18.50$ mg/g) pour un pH égal 6 pour UO_2^{2+} et 75,93% ($q= 15.51$ mg/g) pour un pH égal 7 pour le plomb.

A des pH faibles ($pH < 2$), il y a plus d'ions H^+ libre en solution et une grande concentration en ions H^+ provoque : Une diminution du degré d'ionisation de l'extractant rendant ainsi l'échange ionique impossible, La protonation des atomes solvatants tels que l'azote et l'oxygène du groupement $P=O$ bloque toute possibilité de former des liaisons datives (coordination) avec les ions en solution, L'apparition d'une compétition de sorption entre les protons H^+ et les ions UO_2^{2+} et Pb^{2+} , L'apparition de charges positives sur l'extractant qui résultent de l'adsorption des ions H^+ sur la surface de l'extractant solide, ce qui empêche l'approche des ions UO_2^{2+} et Pb^{2+} .

Par contre dans l'intervalle de pH [4 à 6] pour l'uranyle et [4 à 7] pour le plomb, on remarque une augmentation dans le rendement qui est due à la présence des liaisons M-résine (milieu moins concentré). Il y'a moins de H^+ et donc les deux ions métalliques sont favorable pour se liée avec les groupements fonctionnelles donneur de la résine ($P=O$ et N).

II.2. Détermination du temps d'équilibre

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 2 jusqu'à 180 minutes et pour une concentration de chaque métal égale à 5.10^{-4} mol. L^{-1} . Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (III.5 et III.6) :

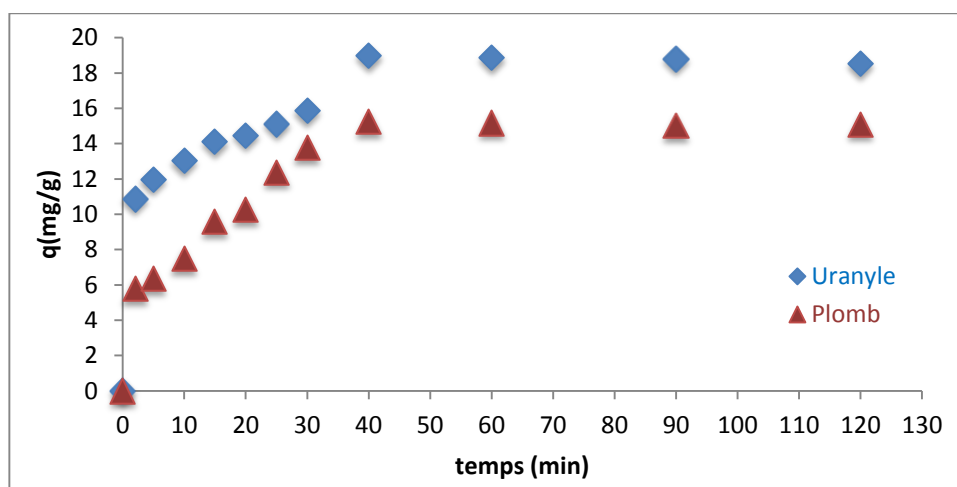


Figure III. 5: Evolution de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} et UO_2^{2+} par la résine PEIP en fonction du temps de contact.

($V= 5mL$, $m= 0, 03$ g, $\Phi=300$ tpm, $[UO_2^{2+}] = [Pb^{2+}] = 5.10^{-4}$ mol/L, $T=22$ °C, $pH=5, 3$).

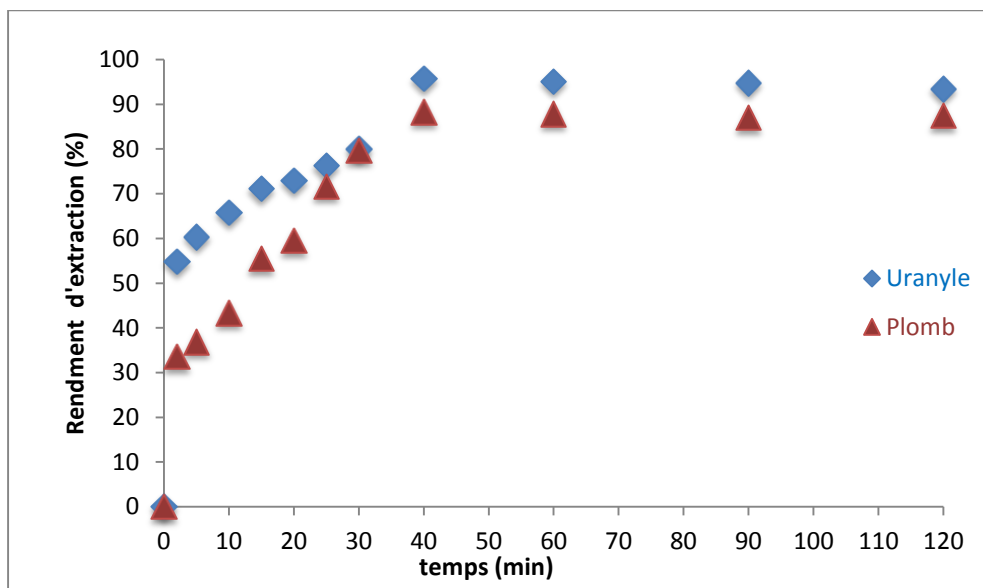


Figure III. 6: Evolution de Rendement d'extraction de Pb^{2+} et UO_2^{2+} par la résine fonctionnalisée en fonction du temps d'agitation dans le mélange.

($V=5\text{mL}$, $m=0,03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $[UO_2^{2+}] = [Pb^{2+}] = 5.10^{-4}\text{mol/L}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $pH=5,3$).

Les résultats trouvés montrent que l'extraction donne des quantités adsorbées égale à 18,99mg/g de (95,77%) pour l'uranyle pour un temps de 40min et 15,24 mg/g de (88,26%) pour le plomb dans le mélange pour un temps d'agitation de 40min.

L'augmentation de rendement (vitesse de sorption rapide) de 0 à 40 min pour le Pb(II) et l'ion $UO_2(II)$ est due à la présence d'un grand nombre de sites actifs pour la rétention des cations Pb(II) et $UO_2(II)$ libres dans la solution. On remarque une légère diminution du rendement après 120 min due au relargage des ions Pb^{2+} et UO_2^{2+} suivie par une stabilisation expliquée par l'appauvrissement de la solution en Pb^{2+} et UO_2^{2+} .

D'après les résultats trouvés on remarque que la capacité de sorption de l'ion uranyle est supérieure à la capacité de sorption de plomb à l'équilibre par la résine, 18,99 et 15,24 mg/g respectivement. Les deux métaux arrivent à son maximum d'extraction après un temps d'équilibre égale à 40 min, on peut conclure que :

- La rétention des cations métalliques UO_2^{2+} est plus importante que la rétention des cations métalliques Pb^{2+} .
- la résine adsorbe mieux l'uranyle, a une quantité d'adsorption maximale 18,99mg/g, ce qui nous confirme l'affinité entre la résine PEIP et le cation UO_2^{2+} .

II.3. Etude cinétique d'adsorption

Pour pouvoir examiner le mécanisme du processus de sorption des ions Pb^{+2} et UO_2^{+2} par la résine PEIP et pour connaître quel est le modèle cinétique le plus adéquat pour d'écrire nos travaux expérimentaux, on doit tester les modèles cinétiques suivant :

- Pseudo-premier ordre
- Pseudo-seconde ordre
- Morris-Webber

II.3.1. Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre a pour équation mathématique la relation linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q - K_1 t \quad (\text{Eq III. 5})$$

- L'ordonnée à l'origine $b = \ln(q_e)$.
- La pente $a = -K_1$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps « t » inférieur au temps d'équilibre et le temps de contact de l'extractant avec l'analyte.

Les courbes de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, sont représentées dans la figure (III.7):

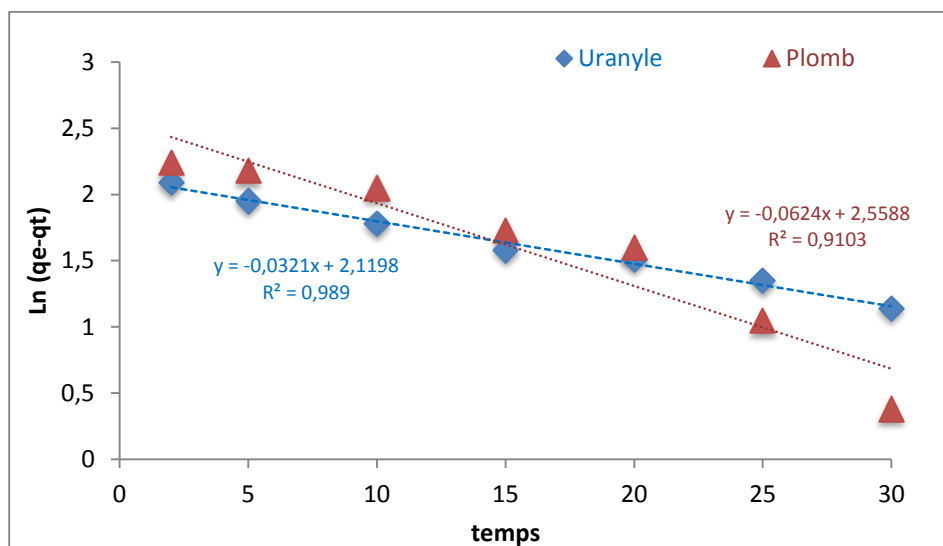


Figure III. 7: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de l'uranyle et le plomb par la résine PEIP.

$V = 5\text{mL}$, $m = 0,03\text{ g}$, $\Phi = 300\text{tpm}$, $[UO_2^{2+}] = [Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{mol/L}$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,3$.

Tableau III. 1: Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo premier-ordre.

	L'Uranyle (II)	Le plomb (II)
La concentration (mol/l)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
K_1 (min ⁻¹)	0,032	0,062
Le coefficient de corrélation	0,989	0,910
q_e théorique (mg/g)	8,32	12,94
q_e expérimentale (mg/g)	18,99	15,24
L'erreur de q_e (%)	56,18	15,09

D'après « la figure III.7 » et « le tableau III.1 », on remarque que :

L'application de ce modèle montre que

- **Pour le Plomb:** $q_{e,cal}$ égale à 12,94 mg/g, cette valeur est inférieure à la valeur de la capacité de rétention trouvée expérimentalement ($q_{e,exp}$ qui égale à 15,24 mg/g).
- **Pour l'ion uranyle :** la valeur théorique calculée de la capacité de rétention à l'équilibre $q_{e,cal}$ égale à 8,32 mg/g, cette valeur est complètement loin à la valeur de la capacité de rétention trouvée expérimentalement ($q_{e,exp}$ qui égale à 18,99 mg/g).

II.3.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre a pour équation mathématique la relation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q^2 * K_2} + \frac{t}{q} \quad (\text{Eq III. 6})$$

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et l'analyte.

Les courbes de t/q_t en fonction de t sont représentées dans la figure (III.8) :

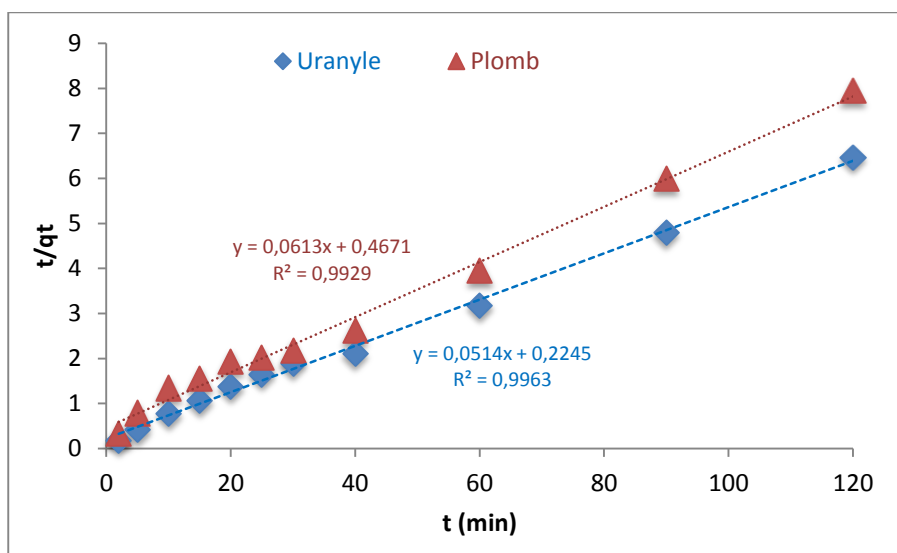


Figure III. 8: Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de l'uranyle et le Plomb par la résine PEIP.

$V = 5\text{mL}$, $m = 0,03\text{ g}$, $\Phi = 300\text{tpm}$, $[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,3$.

Tableau III. 2: Résultats de l'application du modèle cinétique pseudo deuxième-ordre

	L'Uranyle (II)	Le Plomb (II)
La concentration (mol/l)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
K_2 (min^{-1})	0,0116	0,0079
Le coefficient de corrélation	0,996	0,992
q_e théorique (mg/g)	19,61	16,39
q_e expérimentale (mg/g)	18,99	15,24
L'erreur de q_e (%)	3,16	7,02

L'application de ce modèle montre que les capacités de rétention de plomb et d'uranyle sont très proches aux valeurs qui sont calculées, dont ses valeurs sont respectivement 16,39 et 19,61 mg/g, par rapport aux celles trouvées expérimentalement respectivement 15,24 et 18,99 mg/g. Les valeurs de R^2 sont égales à 0,996 et 0,992 pour l'ion UO_2^{2+} et Pb^{2+} respectivement ; qui représente des valeurs très satisfaisantes. Ce qui nous confirme que l'adsorption des métaux dans le mélange suit le modèle de pseudo seconde ordre.

II.3.3. Modèle de Morris Webber

Le modèle cinétique de Morris-Webber a pour équation mathématique suivante :

$$q_t = K_3 \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq III. 7})$$

Le modèle cinétique de Morris-Webber représente la relation qui lie la capacité de rétention à un temps inférieur avec le temps. Les deux courbes de q_t en fonction de $t^{\frac{1}{2}}$ sont représentées dans la figure (III.9) :

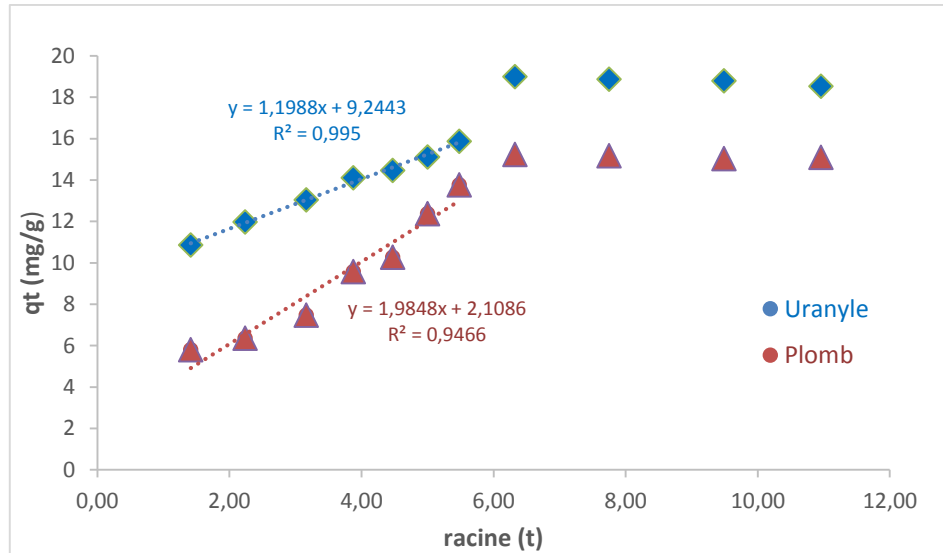


Figure III. 9: Courbe de Morris-Webber pour l'extraction de l'uranyle et le Plomb par la résine PEIP.

$V=5\text{ mL}$, $m=0,03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,3$.

Tableau III. 3: Résultats de l'application du modèle cinétique de Morris et Webber.

	L'Uranyle	Le Plomb
La concentration (mol/l)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
K_3 (min^{-1})	1,198	1,984
Le coefficient de corrélation	0,995	0,946

D'après la figure ci-dessous on remarque que les deux courbes pour l'uranyle et le plomb ne passent pas par l'origine ($b=9,244$ pour l'uranyle, et $b=2,108$ pour le plomb), ce qui montre que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'extraction des ions $\text{UO}_2(\text{II})$ et $\text{Pb}(\text{II})$ par la résine.

II.4. Effet de la concentration

L'étude de la capacité de rétention d' $\text{UO}_2(\text{II})$ et $\text{Pb}(\text{II})$ sur la résine est effectuée par la variation de la concentration initiale en $\text{UO}_2(\text{II})$ et $\text{Pb}(\text{II})$ de $7,14 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ à $3,5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ sur une masse constante de la résine. L'adsorption des ions $\text{UO}_2(\text{II})$ et $\text{Pb}(\text{II})$ est estimée en q_e (mg/g). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure(III.10).

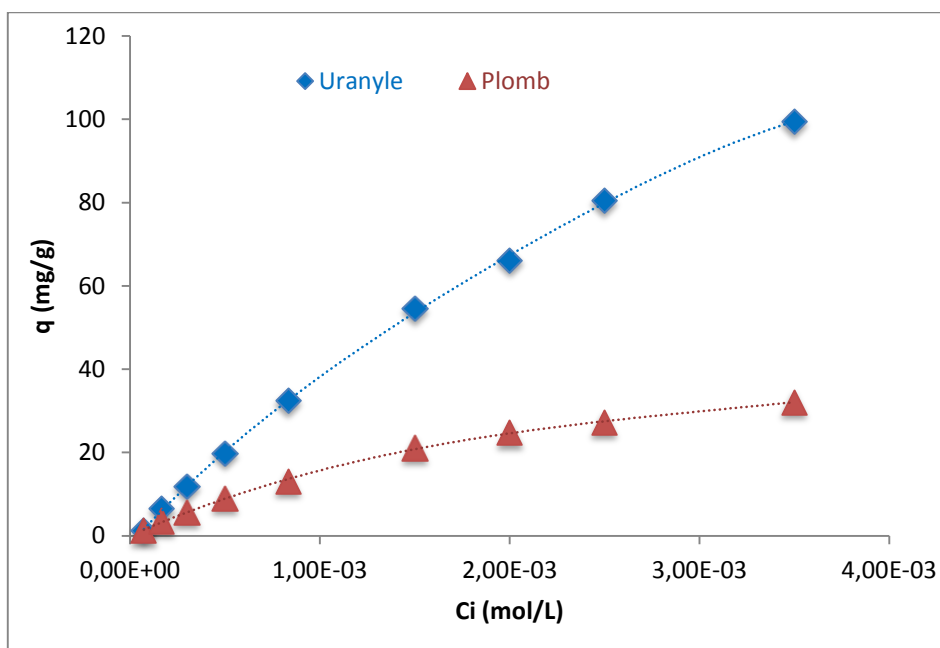


Figure III. 10: Effet de la concentration du chaque métal dans le mélange plomb-uranyle sur la capacité de rétention par la résine PEIP.
($V=5\text{mL}$, $m=0,03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,3$).

La figure (III.10) montre que la capacité de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale pour l'uranyle et le plomb. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions uranyle et plomb ce qui pousse l'équilibre d'extraction vers la formation de plus de complexes d'uranyle et de plomb dans la phase solide (principe de Le Chatelier). La capacité maximale expérimentale d'adsorption dans notre étude est égale à $99,45\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'uranyle et de $32,13\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le plomb. La résine est plus sélective à l' $\text{UO}_2(\text{II})$ dont son capacité est supérieure à la capacité du $\text{Pb}(\text{II})$.

II.5. Isothermes d'adsorptions

II.5.1. Isotherme de Langmuir

L'application de l'équation de Langmuir à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en uranyle, en plomb dans le mélange sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans la figure (III.11) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eq III. 8})$$

L'application de ce modèle nous a permis de déterminer graphiquement la constante de Langmuir K_L et la capacité de sorption maximale. Traçant C_e/q_e en fonction de C_e , dont $1/q_m$ est la pente et $1/q_m$, K_L est l'ordonnée à l'origine.

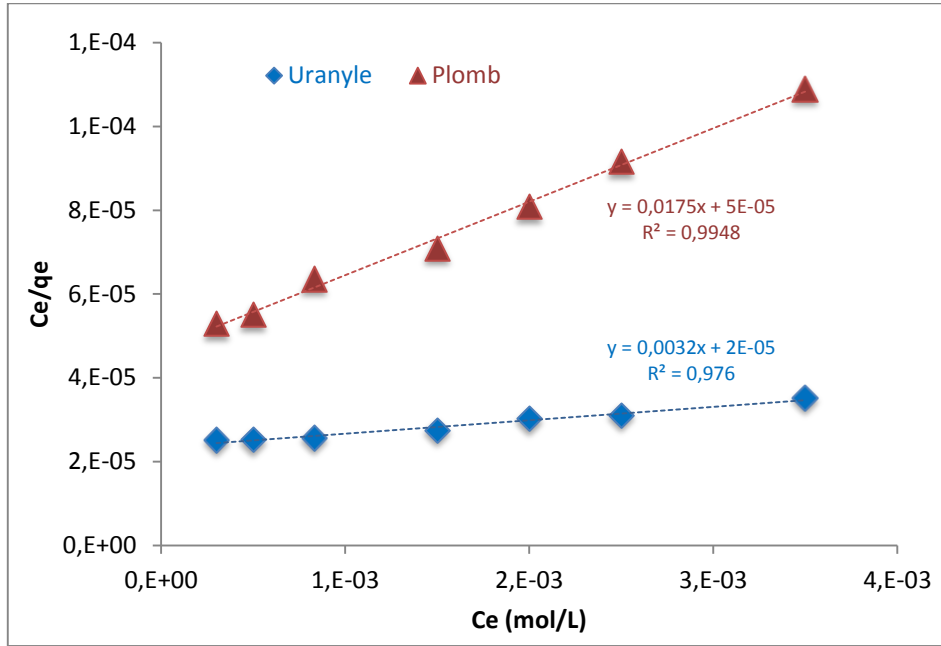


Figure III. 11: Isotherme de Langmuir pour l'extraction d' UO_2 et Pb dans le mélange par la résine PEIP.

$$V = 5\text{ mL}, m = 0,03\text{ g}, \Phi = 300\text{ tpm}, T = 22\text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 5,3.$$

La figure (III.11) représente le rapport C_e/q_e en fonction de C_e qui donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(Q_m \cdot K_L)$.

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéarisée de l'équation (III.8) est de 0,994 pour l'uranyle et de 0,976 pour le plomb. Les valeurs de q_m et K_L déterminées pour la régression de l'équation (III.8) sont $58,82\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et $340\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ pour l'uranyle et $333,33\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et $150\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ pour le plomb, respectivement

La valeur de R_L entre 0 et 1 est déterminée par la relation (III.9), c'est le facteur de séparation ou le paramètre d'équilibre qui indique que l'adsorption est favorable de l'uranyle et le plomb vers la résine.

$$R_L = \frac{1}{1 - bC_0} \quad (\text{Eq III. 9})$$

II.5.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich, est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. Elle est de la forme suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq III. 10})$$

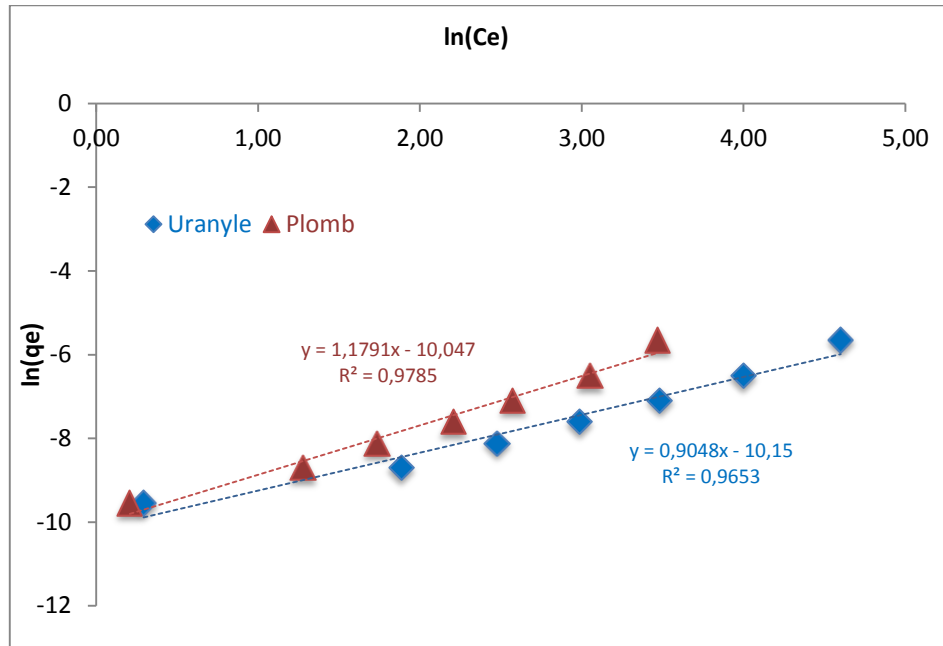


Figure III. 12: Isotherme de Freundlich pour l'extraction d' UO_2 et Pb dans le mélange par la résine PEIP.
 $V = 5\text{ mL}$, $m = 0,03\text{ g}$, $\Phi = 300\text{ tpm}$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 5,3$.

La figure (III.12) représente $\text{Log}(q_e)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$. Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéarisée de l'équation (III.10) est de 0,981 pour l'uranyle et 0,969 pour le plomb. Les valeurs de K_f et n déterminées pour la régression de l'équation (III.10) sont $4,45 \cdot 10^{-5}$ et 0,85 pour l'uranyle et $4,14 \cdot 10^{-5}$ et 1,11 pour le plomb.

II.5.3. Isotherme de Sips

L'isotherme de Sips est une forme combinée des modèles de Langmuir et de Freundlich déduits pour prédire l'adsorption dans des systèmes hétérogène est contourner la limitation de la concentration croissante d'adsorbant associée à l'isotherme de Freundlich. A de faible concentration d'adsorbant, il se réduit à l'isotherme de Freundlich ; alors qu'à des concentrations élevées, il prédit une adsorption monocouche d'une manière similaire à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle a comme équation

$$\ln \frac{q_e}{q_m - q_e} = \ln K_s + \frac{1}{n} \ln C \quad (\text{Eq III. 11})$$

La figure (III.13) représente le rapport $\ln(q_e / (q_m - q_e))$ en fonction de $\ln C_e$ qui donne une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine $(\ln K_s)$.

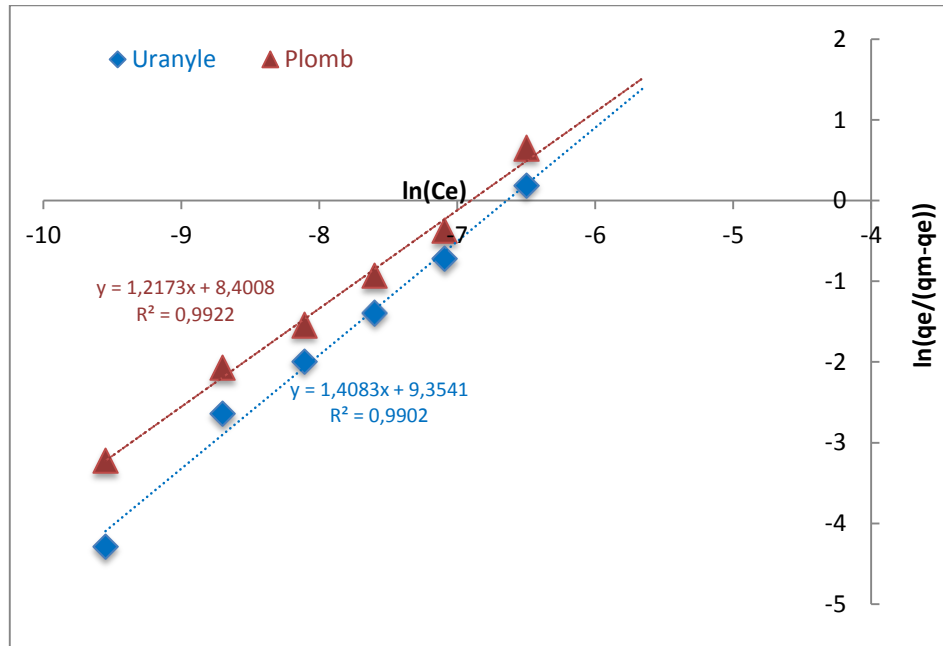


Figure III. 13: Isotherme de Sips pour l'extraction de UO_2^{2+} et le Pb^{2+} dans le mélange par la résine PEIP.

$V = 5\text{ mL}$, $m = 0,03\text{ g}$, $\Phi = 300\text{ tpm}$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 5,3$.

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéarisée de l'équation (III.11) est de 0,993 pour l'uranyle et de 0,990 pour le plomb. Les valeurs de n et K_s ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont 0,18 et 4707,91 ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$) pour l'uranyle et 0,71 et 11614,38 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour le plomb.

Suivant les résultats obtenus pour les coefficients de corrélation (R^2) très proche de 1 et les valeurs de $1/n$ calculé, on peut conclure que le modèle de Sips conduit à une bonne corrélation.

II.5.4. Isotherme de Temkin

Les résultats expérimentaux sont modélisés par le modèle de Temkin. Ce modèle prend en compte la présence des interactions entre les adsorbats de sorte que la chaleur d'adsorption dans la surface diminue linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat.

La forme linéaire du modèle de Temkin est donnée sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (\text{Eq III. 12})$$

Dans ce modèle on trace la quantité d'adsorption (q_e) en fonction de logarithme de la concentration ($\ln(C_e)$), pour avoir la figure (III.14) suivante :

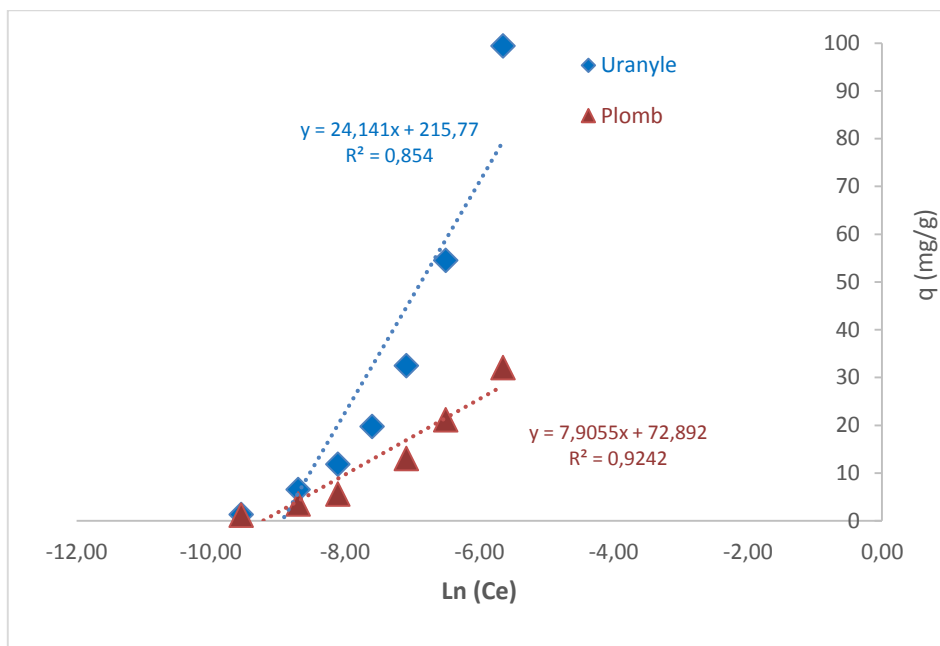


Figure III. 14: Isotherme de Temkin pour l'extraction de UO_2^{2+} et Pb^{2+} dans le mélange par la résine PEIP.

$V=5\text{mL}$, $m=0,03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $pH=5,3$.

La figure (III.14) représente q_e en fonction de $\ln(C_e)$. Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéarisée de l'équation (III.12) est de 0,855 pour l'uranyle et 0,924 pour le plomb. Les valeurs de K_t ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$) et ΔQ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) déterminées pour la régression de l'équation (III.12) sont 8184,52 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$) et 103,67 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour l'uranyle et 10097,06 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$) et 310,42 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour le plomb.

II.5.5. Etude récapitulative

Le tableau (III.4) présente les résultats obtenus de la modélisation des isothermes d'adsorption des deux ions UO_2^{2+} et Pb^{2+} par la résine PEIP dans le mélange.

On constate que l'isotherme Langumir et précisément le modèle de Sips qui décrit mieux l'adsorption de $Pb(II)$ et $UO_2(II)$, cette adsorption résulte de la complexation des ions avec les groupements de la résine, aussi les coefficients de corrélation sont plus élevés.

Les résultats trouvés montrent que l'adsorption des ions se réalise avec la formation d'une seule couche à une seule énergie avec l'inexistante d'interaction entre les molécules adsorbées, avec $\frac{1}{n} > 1$ qui désigne que l'isotherme est concave pour le modèle de Sips.

Tableau III. 4: Résultats de l'application des quatre modèles

Modèle	Paramètre	Métal	
		Uranyle	Plomb
<i>Langmuir</i>	K_1	340,02	150
	R^2	0,994	0,976
	q_m (mg/g)	99,45	32,13
<i>Freundlich</i>	K_f	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$4,14 \cdot 10^{-5}$
	R^2	0,981	0,969
	n	0,85	1,11
<i>Temkin</i>	K_t	8184,52	10097,06
	R^2	0,924	0,855
	K_s	4707,91	11614,38
<i>Sips</i>	R^2	0,993	0,990
	n	0,18	0,71

III. REGENERATION DE LA RESINE

La régénération évite la production énergivore de nouveaux adsorbants. L'objectif est de parvenir à « retirer » ou « extraire » les polluants de la résine pour retrouver idéalement la capacité d'adsorption originelle du matériau. A partir du protocole décrit dans la partie expérimentale nous avons testé notre résine à différents cycles d'extraction. La figure III.15 montre les résultats trouvés :

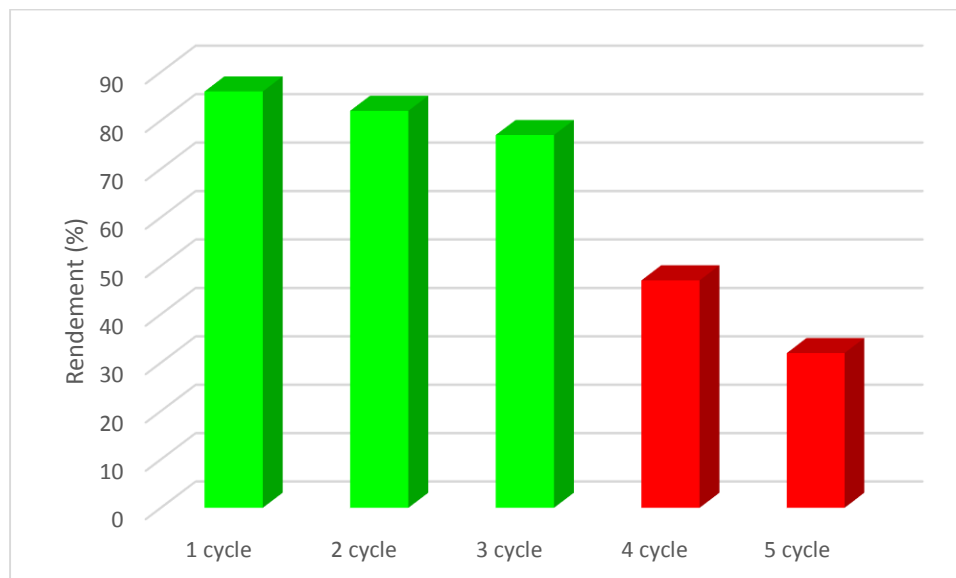


Figure III. 15: Nombre de Cycles pour la régénération de la résine (uranyle).

On remarque d'après la figure (III.15) que notre extractant peut être utilisé après régénération jusqu'au trois cycle d'extraction avec de rendements d'extraction bien importants. La perte de performance du PEIP est obtenue après le troisième cycle.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail l'étude de d'extraction liquide-solide par la résine PEIP présente les conclusions suivantes :

- Pour une meilleure extraction, les valeurs de pH initial de la phase aqueuse est 6 pour l'uranyle et 7 pour le plomb.
- L'étude d'effet du temps d'agitation sur l'extraction de Pb(II) et d'UO₂ (II) montre que la cinétique d'extraction par la résine est de 40min.
- La cinétique montre que le modèle de pseudo seconde ordre est plus convenable pour d'écrire le mécanisme d'extraction de l'UO₂²⁺, Pb²⁺ dans le mélange par la résine PEIP.
- L'application des isothermes d'adsorption, montre que l'adsorption des ions UO₂²⁺, Pb²⁺ dans les opératoires utilisées lors de ce travail, suit le modèle de Sips et Langumir.
- Le rendement d'extraction de l'ion uranyle est beaucoup plus élevé que le rendement d'extraction du plomb dans le mélange par la résine PEIP.
- L'ion uranyle est le cation qui présente la meilleure affinité envers notre extractant.
- La résine est facilement régénérable et peut être utilisé jusqu'au troisième cycle d'extraction.

Références bibliographiques

- [1] Valérie MAHAUT (2009), L'eau & la ville le temps de la réconciliation, Thèse doctorat, Ecole Polytechnique de Louvain Département AUCE – Unité ARCH Architecture & Climat.
- [2] Catherine LAMOUREUX (2007), Design écologique pour le traitement des eaux usées dans les petites collectivités nordiques et isolées, Le cas d'une communauté crie de la région de la Baie James, Thèse doctorat, Faculté des études supérieures Université de Montréal.
- [3] Crini G., Montiel A.J., Badot P.M (2007), Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique.
- [4] BENAÏSSIA A (2016), Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La (III), Cd (II) et Pb (II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen.
- [5] MIRAOUÏ A (2016), Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.
- [6] BRISSET J L et al (2011), Chimie analytique en solution principes et applications, 2 éd, Editions TECH&DOC, Lavoisier.
- [7] Dean J R (2009), Extraction techniques in analytical sciences ; first edition, UK.
- [8] Bounour I (2009), Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état : école nationale supérieure polytechnique.
- [9] Arris S, Chebira (2008), Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, thèse de doctorat : université de Mentouri – Constantine.
- [10] Bendou S (2009), Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère : université M'hamed Bougera - Boumerdes.
- [11] Gilles C., H, Mceman T. H, Nakhawa S. et Smith D (1960), Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm and its uses in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids. Journal of chemical society, p 3972 - 3993.
- [12] MEKHALIF Taher (2018), Synthèse et caractérisation de résines fonctionnalisées et étude de leur affinité Vis-à-vis de l'albumine HSA, Thèse doctorat, l'Université Ferhat ABBAS - Sétif

- [13] Belaid K., Kacha S. (2011), Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois.
- [14] Metwally E., Elkholy S.S., Salem H.A.M., Elsabee M.Z. (2009), Sorption behavior of ^{60}Co and $^{152+154}\text{Eu}$ radionuclides onto chitosan derivatives.
- [15] Ayari F., Srasra E. (2004), Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée.
- [16] AL MARDINI F (2008), Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, EC (Oyle Supérieure d'ingénieurs de Poitiers).
- [17] Lilia GZARA (2000), Les patterns pour l'ingénierie des systèmes d'information produit, Thèse doctorat, Ecole Doctorale Organisation Industrielle et Systèmes de production.
- [18] Gbamele K.S., Atheba G.P., Dongui B.K., Drogui P. (2016), Contribution à l'étude de quatre charbons activés à partir des coques de noix de coco.
- [19] Baudu M., Guibaud G., Raveau D. (2001), Prédiction de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs.
- [20] Yasmina ROMOUMILA (2017), Synthèse de matériaux mésoporeux de types métal-phosphate et silicique fonctionnalisés. Application à l'adsorption de colorants d'effluents textiles. Etude comparative [ressource textuelle, sauf manuscrits], Thèse doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène.
- [21] Yassine BENTAHAR (2016), Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse doctorat, Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc).
- [22] Poëy J., Philibert C. (2000), toxicités des métaux .
- [23] Settle D., Paterson, C.C. (1980), "lead in albacore: guide to lead pollution", *American science*, 207, 1167-1176.
- [24] Abouhilou F. (2011), Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques d'alliages à base de plomb.
- [25] Amiard J.C (2011), Les risques chimiques environnementaux, Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes.
- [26] Rickard, D.T., Nriagu, J.E. (1978), «aqueous environmental chemistry of lead », in the biogeochemistry of lead in the environment, 219-284.
- [27] Lynda ATTOUCHEIK (2006), Etude géochimique des rejets du complexe minier de Kherzetyoussef (setif) et son impact sur l'environnement [ressource textuelle, sauf

- manuscrits], Thèse doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène.
- [28] BENAÏSSA A (2017), Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La (III), Cd (II) et Pb (II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260. Thèse de doctorat. Université Abou BakrBelkaid – Tlemcen.
- [29] Paulin R (1997), Radionucléides naturels, Q: 7R [LTXHV_QXFOPDLUHV. P. Galle, 2^{ème} édition, Masson.
- [30] Christian G.D. (1994), Analyticalchemistry, Ed John Willey and Sons, chap. 16.
- [31] Boris DORADO (2010), Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique: influence des fortes corrélations, Thèse doctorat, Ecole Doctorale Physique et Sciences de la Matière (Marseille).
- [32] Antoine TAILLIEZ (2013), Effet de l'exsudation de citrate chez le lupin blanc sur la phytodisponibilité de l'uranium, Thèse doctorat, Ecole Doctorale Sciences de l'Environnement (Marseille).
- [33] Belley-Vézina V. (2014), Vers un traitement durable des sols au Québec: possibilités et perspectives des traitements in situ des sols contaminés aux hydrocarbures.
- [34] Jager S (2011), Les résines composites fluides: données actuelles.
- [35] Aurélien GUYARD (2004), Rétention d'endcre par des matériaux poreux nanostructures: Interaction de surface polymère/SiO₂ et structure des composites formés, Thèse doctorat, Université de Franche-Comté.
- [36] Caro A., Humblot V., Minier M., Salmain M. (2006), Fonctionnalisation de surfaces d'acier inoxydable par des enzymes en vue d'inhiber l'adhésion de bactéries et la formation de biofilms en eau de mer.
- [37] JasonBARIL (2003), Rétention et drainage dans la fabrication des papiers d'impressions à base de pâte mécanique, Thèse doctorat, Université du Québec à trois-ri.vière.
- [38] Truong T.O (2007), Valorisation des résidus industriels de pêches pour le traitement des eaux usées.
- [39] Baglioni P., Giorgi R., Carretti E. (2008), Résumé Extraction d'adhésifs de rentoilage en peinture de chevalet: nouvelle approche.
- [40] Crini G, AJ Montiel A.J., Badot P. M (2007), Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique.
- [41] Haad BESSBOUSSE (2009), Elaboration et caractérisation de membranes complexantes pour les ions métalliques par la technique des réseaux de polymères semi interpénétrés, Thèse doctorat, Université Hassan I er et de l'Université de Rouen.

- [42] Kolarik Z (2010), Solvent Extraction & Ion Exchange 28, 707.
- [43] Naser FERRAH M (2013), Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), Thèse de doctorat, Université Abou BakrBelkaid-Tlemcen.
- [44] HOCINE S (2017), Méthode d'analyse spectroscopique en chimie organique, Ben Aknoun – ALGER : office des publications universitaires.
- [45] Kuznetsov V I (1941), Doklady Akad. Nauk USSR, 31, 895.
- [46] Kantipuly C J., A. D. (1988) Westland, Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, Talanta, 35, 1.
- [47] Burger K (1973), Org. Reagents in Metal Analysis, Hungarian Acad. of Sci., Budapest. Strelow F W E., Kokot M L., Van der Walt T N., Bhaga B., Afr J S, (1976), Chem., 29, 97.
- [48] Amoli H., Salar H., Rajabi M., Chem J, (1999), Res., 9, 586.
- [49] Barakat M F., Abdel-Hamid M M., Radioanal J. Nucl (2001), Chem., 247, 159.
- [50] Claverie M (2000), médecine interne, le Thorium en milieu professionnel, revue bibliographique actualisée.
- [51] Kamila BENYAHIA (2012), extraction liquide-liquide de cadmium (II) et de l'ion uranyle par l'acide octadecylephosphonique.
- [52] Béchet S., Beaujard L (1955), Nouveau réactif pour la mise en évidence micrographique du grain austénitique des aciers trempés ou trempés-revenus.
- [53] Mendham J (2005), Analyse chimique quantitative de Vogé.

Résumé

L'extraction du mélange d' UO_2 (II) et Pb (II) a été étudié par ELS par la résine polyéthylèneimine phosphonée. Les effets du pH, de concentration et de cinétique ont été examinés. Le temps d'équilibre obtenu est de 40 min. La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale d' UO_2 (II) et de Pb (II). Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre et l'isotherme de Sips sont les plus adaptés au procédé de sorption des deux ions métalliques par la résine PEIP. La résine est facilement régénérable et peut être utilisée jusqu'au troisième cycle d'extraction.

Abstract

The extraction of the mixture of UO_2 (II) and Pb (II) was studied by ELS using the phosphonated polyethyleneimine resin. The effects of pH, concentration and kinetics were examined. The equilibrium time obtained was 40 min. The sorption capacity increases with increasing initial concentration of UO_2 (II) and Pb (II). The pseudo-second order kinetic model and the Sips isotherm are the most suitable for the sorption process of the two metal ions by the PEIP resin. The resin is easily regenerated and can be used until the third extraction cycle.

ملخص

تمت دراسة استخلاص اليورانيوم (II) والرصاص (II) بواسطة عملية الاستخراج سائل-صلب بواسطة المركب (PEIP) polyéthylèneimine phosphonée، والذي له زمن توازن 40 دقيقة. تزداد قدرة الامتصاص مع زيادة التركيز الأولي لثاني أكسيد اليورانيوم (II) والرصاص (II).

يعد النموذج الحركي من الدرجة الثانية أكثر ملائمة لعملية الاستخراج سائل-صلب، حيث يتم وصف امتصاص المعادن بواسطة خط Sips تم فحص تأثير الحموضة، التركيز، الحركية، وجد أن هذا الاستخراج انتقائيا لليورانيوم.



ANNEE 2022

MEMOIRE DEUXIEME CYCLE "MASTER"

M^{me} MILOUDI Hadjer

M^{lle} SOUIDI Amel

Sous l'encadrement du

Dr. OUKEBDANE Khalil