



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^{lle} NEGUIM Nabahet

Sur le thème

Utilisation de la PolyEthylèneImine Phosphonée (PEIP) dans l'extraction du Plomb (II)

Soutenu publiquement le 10 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme AMARA Affaf	MCA	C. Universitaire de Maghnia	Examinatrice
Mme BENYAHIA Nacera	MCB	C. Universitaire de Maghnia	Examinatrice
Mr OUKEBDANE Khalil	MCA	Université de Tlemcen	Rapporteur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents, ma chère mère Zahira que dieu ait son âme et l'accueil dans son vaste paradis et mon cher père Ghouti.

A mes très chères sœurs adorées Sanae et Wissem.

A toute ma famille

A tous mes amis et collègues en particulier ceux de master chimie analytique
promotion 2018/2020

Les mots me manquent pour exprimer ma profonde reconnaissance à tous et à
toutes qui m'ont soutenu, encouragé et permis d'y arriver

Merci...

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon DIEU qui m'a aidé, m'a donné la force, le courage, la volonté et les capacités qui m'ont permis d'achever cet humble travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen sous la direction de Monsieur Didi Mohammed Amine, professeur à l'université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen, à qui, j'adresse 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.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mon encadreur Monsieur Oukebdane Khalil (Maitre de Conférence A à l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen) d'avoir pris en charge cette thèse, de l'avoir dirigé et pour la confiance qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Que le président du Jury Mr.Didi Mohammed Amine et les membres du jury Mme.AMARA Affaf et Mme.BENYAHIA Nacera Maitre de Conférence au Centre Universitaire de Maghnia Tlemcen trouvent ici l'expression de ma plus haute considération et de ma sincère reconnaissance d'avoir bien voulu nous faire honneur d'évaluer ce travail, et de l'enrichir par les propositions, suggestions et remarques.

Il est très agréable d'exprimer une gratitude, reconnaissance et des remerciements à tous les enseignants du laboratoire «L.T.S.P» pendant ces deux années d'études de master, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et leurs grands efforts déployés pour assurer à leurs étudiants une formation optimale. Aussi je tiens à remercier tous les enseignants de mon cursus universitaire qui ont contribué à ma formation.

Merci du fond du cœur à toute l'équipe du laboratoire LTSP en particulier Miloudi Wissam Amina pour ses conseils précieux qui ont été d'un grand soutien moral et son aide durant toute la période de travail.

Mes sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réussite de ce mémoire, et que j'ai involontairement oublié.

Sommaire

Introduction générale

Partie I : Partie Bibliographique

Chapitre I : Aspects sur les métaux lourds & Le plomb

I. LES METAUX LOURDS.....	3
I.1. Définition	3
I. 2. Classification.....	4
I. 3. Source d'émission.....	4
I. 4. Les rejets des métaux lourds dans l'eau.....	6
I. 5. Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé.....	6
I. 5. 1. Effet des métaux lourds sur l'environnement.....	6
I. 5. 2. Effet des métaux lourds sur la santé humaine.....	7
II. LE PLOMB.....	8
II. 1. Définition.....	8
II. 2. Historique.....	8
II. 3. Sources naturelles et anthropiques.....	9
II. 3. 1. Sources naturelles.....	9
II. 3. 2. Sources anthropiques.....	10
II. 4. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques du plomb.....	10
II. 4. 1. Corrosion du plomb.....	11
II. 4. 2. Spéciation en phase aqueuse.....	11
II. 5. Toxicité.....	11
II. 5. 1. Devenir du plomb dans l'environnement.....	11
II. 5. 2. Devenir du plomb dans l'organisme.....	12
II. 6. Utilisations industrielles.....	12

Chapitre II : EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE & ADSORPTION

I. EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE.....	14
I. 1. Caractérisation du système d'extraction liquide-solide.....	14
I. 2. Mécanisme d'extraction liquide-solide.....	15
I. 3. Facteurs influençant sur l'extraction liquide -solide	15
II. ADSORPTION.....	15

II. 1. Définition.....	15
II. 1. 1. Adsorption physique (physisorption).....	16
II. 1. 2. Adsorption chimique (chimisorption).....	16
II. 2. Mécanisme d'adsorption.....	17
II. 3. Isothermes d'adsorptions.....	17
II. 4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	19
II. 4. 1. Modèle de Langmuir.....	19
II. 4. 2. Modèle de Freundlich.....	20
II. 5. Thermodynamique d'adsorption	21
II. 6. Cinétique d'adsorption	22
II. 6. 1. Modèle pseudo-premier ordre.....	22
II. 6. 2. Modèle pseudo-deuxième ordre.....	22
II. 6. 3. Modèle d'Elovich.....	23
II. 6. 4. Modèle de Morris et weber.....	23
II. 6. 5. Modèles de diffusion.....	24
II. 6. 5. 1. Diffusion à travers le film liquide.....	24
II. 6. 5. 2. Diffusion à travers le solide.....	25
II. 6. 5. 3. Diffusion par réaction chimique.....	25
II. 7. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	25
II. 8. Avantages.....	25

Chapitre III : EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES & PEIP

I. CHIMIE DU PHOSPHORE.....	27
I. 1. Aperçu sur le phosphore.....	27
I. 2. Aspect théorique sur les extractants organophosphorés.....	27
I. 3. Classification des Extractants organophosphorés.....	28
II. POLYMERE A BASE DE POLYETHYLENIMINE.....	29
II. 1. Synthèse.....	29
II. 2. Propriétés physiques des lupasols.....	30
II. 3. Propriétés chimiques des Lupasols.....	30
III. LES POLYETHYLENIMINES PHOSPHONES (PEIP).....	31

Chapitre IV : TECHNIQUES D'ANALYSES

I. SPECTROMETRIE UV-VISIBLE.....	32
I. 1. Définition.....	32
I. 2. Principe.....	33
II. INSTRUMENTATION.....	33
III. LOI DE BEER-LAMBERT.....	34
IV. APPLICATIONS.....	35
V. AVANTAGES.....	35
VI. LE PAR (4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL).....	35
VI. 1. Définition.....	35
VI. 2. Caractéristiques et propriétés du complexant PAR.....	36

Partie II : Partie expérimentale

I. INTRODUCTION.....	37
II. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES.....	37
III. APPAREILS ET INSTRUMENTS UTILISES.....	37
IV. PREPARATION DES SOLUTIONS.....	38
IV. 1. Préparation d'une solution mère de plomb (II) à 10^{-2} mol. L ⁻¹	38
IV. 2. Préparation d'une solution tampon pH=10.....	38
IV. 3. Préparation d'une solution de 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) à 10^{-3} mol. L ⁻¹	38
V. PROCEDES D'ADSORPTION.....	38
VI. FACTEURS ETUDIES.....	39
VI. 1. Effet du temps de contact (la cinétique).....	39
VI. 2. Effet de pH de la phase aqueuse.....	39
VI. 3. Effet de la concentration de plomb (II) dans la phase aqueuse.....	39
VII. DOSAGE DE LA SOLUTION AQUEUSE DE PLOMB (II).....	39

Partie III : Résultats et discussions

I. INTRODUCTION.....	43
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE « PEIP ».....	43
III. ANALYSE UV VISIBLE.....	44
III. 1. Détermination de λ_{max}	44
III. 2. Courbe d'étalonnage.....	45
IV. ÉTUDE DE LA PREDOMINANCE DES ESPÈCES MÉTALLIQUES DU PLOMB.....	46

V. EXTRACTION DE L'ION PLOMB (II) PAR LE POLYMERE « PEIP ».....	48
V. 1. Effet du temps de contact (la cinétique).....	48
V. 2. Effet de pH de la phase aqueuse.....	51
VI. ETUDE DES MODELES CINETIQUES.....	52
VI. 1. Modèle du pseudo premier ordre.....	52
VI. 2. Modèle du pseudo second ordre.....	54
VI. 3. Modèle d'Elovich.....	55
VI. 4. Modèle de Morris-Weber.....	56
VI. 5. Modèles de diffusion.....	57
VI. 5. 1. Diffusion à travers le film liquide.....	58
VI. 5. 2. Diffusion à travers le solide.....	58
VI. 5. 3. Diffusion par réaction chimique.....	59

Conclusion générale

Références bibliographiques

Liste des abréviations :

λ :	Longueur d'onde du rayonnement
\emptyset :	Vitesse d'agitation
ΔH :	Variation d'enthalpie
ΔS :	Variation d'entropie
ΔG :	Variation d'enthalpie libre
A :	Absorbance
$^{\circ}\text{C}$:	Degré Celsius (unité de l'échelle de température)
EDTA :	Acide éthylènediaminetétraacétique
g :	Gramme (unité de masse)
J :	Joule (unité pour la quantification d'énergie)
K :	Kelvin (unité de l'échelle de température)
L :	Litre (unité de volume)
M :	Concentration molaire (mol/L)
mg :	Milligramme (unité de masse)
ml ; cm³ :	Millilitre (unité de volume)
min :	Minute (unité de temps)
nm :	Nanomètre (unité de longueur)
[Pb²⁺] :	Concentration en plomb (II) à l'instant t
[Pb²⁺]₀ :	Concentration en plomb (II) à l'état initiale
Pb :	Plomb
PAR :	4-(2-pyridylazo) resorcinol
PEI :	PolyEthylèneImine (lupasol)
PEIP :	PolyEthylèneIminePhophoné
R :	Rendement d'extraction
Tpm :	Tour Par minute
T :	Température

t : Temps d'extraction

UV : Ultra-Violet

V : Volt (unité de différence de potentiel)

Liste des figures

Partie bibliographique

Figure I-1 : *Classification périodique des éléments.*

Figure I-2 : *cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.*

Figure I-3 : *Morceau de plomb.*

Figure I-4 : *L'évolution de l'utilisation du plomb au fil du temps.*

Figure I-5 : *Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH.*

Figure I-6 : *Domaines d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux.*

Figure I-7 : *Classification des isothermes d'adsorption.*

Figure I-8 : *Etapas de transfert de masse lors d'une adsorption de soluté sur un solide.*

Figure I-9 : *Synthèses de la PEI.*

Figure I-10 : *Structure développée de la lupasol.*

Figure I-11 : *Formule générale de la lupasol.*

Figure I-12: *Exemple pour une synthèse de la PEIP.*

Figure I-13 : *Schéma simplifié d'un spectrophotomètre UV-visible.*

Figure I-14 : *Structure développée du complexant PAR.*

Partie expérimentale

Figure II-1 : *Spectrophotomètre UV-visible « Analytik Jena SPECORD 210 plus ».*

Figure II-2 : *Structure du complexe (PAR-Métal).*

Partie résultats et discussions

Figure III-1 : *Spectre Infra rouge de « PEIP ».*

Figure III-2 : *Evolution de l'absorbance des solutions d'ions Pb(II) en fonction de leurs concentrations initiales à $\lambda_{max} = 520$ nm.*

Figure III-3 : *Prédominance d'espèces de plomb (II) en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA.*

Figure III-4 : *Evolution du rendement d'extraction de l'ion plomb par la résine fonctionnalisée en fonction du temps d'agitation; $V = 5$ mL, $m = 0.03$ g, $\emptyset = 700$ tpm.*

Figure III-5 : *Effet du temps d'agitation sur la capacité de rétention de l'ion plomb par la résine fonctionnalisée; $V = 5$ mL, $m = 0.03$ g, $\emptyset = 700$ tpm.*

Figure III-6 : *Variation du rendement d'extraction en fonction du pH initial $m = 0,03\text{g}$, $V = 5\text{ml}$, $\emptyset = 700\text{ tpm}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$.*

Figure III-7 : *Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de l'ion plomb(II), $V = 5\text{ ml}$, $m = 0.03\text{ g}$, $\emptyset = 700\text{ tpm}$.*

Figure III-8 : *Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de Pb^{2+} par la résine fonctionnalisée, $V = 5\text{ ml}$, $m = 0,03\text{g}$, $\emptyset = 700\text{ tpm}$.*

Figure III-9 : *Application du modèle d'Elovitch à la cinétique de sorption des ions Pb^{2+} par la résine fonctionnalisée, $V = 5\text{ ml}$, $m = 0,03\text{g}$, $\emptyset = 700\text{ tpm}$.*

Figure III-10 : *Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps ; $V = 5\text{mL}$, $m = 0.03\text{ g}$, $\emptyset = 700\text{ tpm}$.*

Figure III-11 : *Evolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps, $V = 5\text{ ml}$, $m = 0.03\text{ g}$, $\emptyset = 700\text{ tpm}$.*

Figure III-12 : *Evolution de $\{-\ln(1 - F^2)\}$ en fonction du temps, $V = 5\text{ ml}$, $m = 0.03\text{ g}$, $\emptyset = 700\text{ tpm}$.*

Figure III-13 : *Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps, $V = 5\text{ ml}$, $m = 0.03\text{ g}$, $\emptyset = 700\text{ tpm}$.*

Liste des tableaux

Partie bibliographique

Tableau I-1 : sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.

Tableau I-2 : Norme de rejets d'effluents en Algérie.

Tableau I-3 : principaux effets des métaux lourds.

Tableau I-4 : les Caractéristiques physico-chimiques du plomb.

Tableau I-5 : différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I-6 : Principales familles des composés organophosphorés.

Tableau I-7 : Propriétés physiques des lupasols P, SK et WF.

Tableau I-8 : Informations générales sur le PAR.

Partie expérimentale

Tableau II-1 : Récapitulatif des produits chimiques utilisés.

Partie résultats et discussions

Tableau III-1 : Evolution de l'absorbance des solutions de Pb (II) en fonction de leurs concentrations initiales à $\lambda_{max} = 520 \text{ nm}$.

Tableau III-2 : Résultats de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de plomb (II) pour $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau III-3 : Résultats de variation des pH initiaux sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de plomb (II) pour $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau III-4 : les paramètres de l'équation de pseudo premier ordre.

Tableau III-5 : Paramètres de l'équation du pseudo second ordre.

Tableau III-6 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich

Tableau III-7 : Paramètres cinétiques du modèle Morris et Weber.

Tableau III-8 : les caractéristiques des courbes des trois modèles de diffusion.

Tableau III-9 : Paramètres de diffusion des ions Pb^{2+} .

Tableau III-7 : Le coefficient de diffusion.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la pollution de l'environnement s'accélère de plus en plus depuis le début du XXème siècle ; c'est le résultat de l'urbanisation croissante, de l'accroissement démographique et surtout de l'explosion de nombreuses activités agricoles, domestiques et principalement industrielles qui ont augmentés la quantité et la diversité des déchets rejetés dans divers endroits de l'environnement dont sol, air, eau.

Les métaux lourds sont des polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles en raison de leur non biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique, leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme en menaçant directement la santé des êtres vivants [1].

Aujourd'hui, dans le domaine des sciences séparatives le procédé de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'extraction, l'ultrafiltration...etc sont des techniques différentes et méthodes conventionnelles pour l'élimination et/ou la récupération des éléments de traces présents dans les effluents industriels ou domestiques afin de protéger la qualité du milieu récepteur, de préserver nos ressources en eau et assurer une continuité de la vie à toutes les espèces existantes sur terre et surtout pour la préservation saine de la faune et la flore.

Parmi ces méthodes l'extraction liquide-solide est plus efficace et répandue dans l'optique de pouvoir fixer (extraire) les ions métalliques, de nombreux supports organiques disponibles et peu coûteux en particulier, sur une résine, polymère adsorbant, ou principalement les extractants organophosphorés grâce à l'affinité du phosphore vis-à-vis des métaux de transition et des terres rares [2].

L'objectif de ce travail consiste à étudié l'extraction liquide-solide du plomb (II) en milieu aqueux nitraté en utilisant comme extractant la PolyEthylèneImine Phosphonée « PEIP ».

Dans ce contexte, différents paramètres ont été étudiés dans le but de déduire les conditions optimales d'adsorption : le temps de contact et la variation du pH initiale de la phase aqueuse. Ainsi, nous présenterons dans ce travail les aspects cinétiques d'adsorptions dans le but de décrire le modèle d'adsorption convenant de ces ions par cette résine.

La présente thèse est structurée de trois parties :

- La première partie est une partie théorique englobant des aspects sur la pollution par les métaux lourds, ainsi un aperçu sur le plomb (propriétés physico-chimique, toxicité et utilisations), des généralités sur l'extraction essentiellement l'extraction liquide-solide,

ainsi sur les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène. Ensuite, nous présenterons une étude bibliographique des extractants organophosphorés et sur la technique adoptée afin de suivre l'évolution de la concentration des ions traités.

- La deuxième partie est une partie consacrée à la description de l'ensemble de la procédure expérimentale : protocoles, méthodes et réactifs et matériels utilisés pour la mise en œuvre de ce travail.
- Les différents résultats obtenus avec leurs interprétations de ce mémoire sont illustrés dans la troisième partie, permettant de déterminer les différents paramètres influents sur l'adsorption de plomb, et les conditions optimales pour avoir une bonne adsorption.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale où les principaux résultats obtenus sont mis en évidence.

Partie Bibliographique

Chapitre I : ASPECTS SUR LES METAUX LOURDS & LE PLOMB

I. LES METAUX LOURDS :

Contrairement à la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des composés naturels ayant un fort caractère bioaccumulatif qui constituent le fond géométrique d'un certain espace environnementale présent dans les roches, dans les gisements minéraux, dans les sédiments, dans les sols, les eaux de surfaces et les organismes vivants à des faibles teneurs qu'on les appelle traces (moins de 0,1%). .

Ces derniers ont été plus utilisés dans les nouvelles technologies (électroniques et métallurgiques) grâce à leurs différentes caractéristiques spécifiques.

Les métaux lourds se caractérisent par une forte particularité de ne pouvoir être éliminés. En dépassant un certain seuil, ils changent de formes et par conséquent ils deviennent toxiques pour l'homme [3]. La classification par ordre de toxicité des métaux lourds est donnée comme suit : $Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{6+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ [4]. Ces éléments se trouvent dans notre environnement quotidien sous diverses formes chimiques (minérales, organiques, complexes, chélates ...) qui présentent une propriété particulière (solubilité, toxicité ...) [5].

I.1. Définition :

Les métaux lourds sont des éléments de transition possédant une orbitale d insaturée généralement du bloc d et f d'après la classification de Mendeleïev (figure I-1) y compris les lanthanides et les actinides à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. Les éléments intermédiaires peuvent être classés parmi les métaux lourds les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [6]. On trouve plusieurs définitions des métaux lourds qui dépendent de l'objectif de l'étude à réaliser.

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

Figure I-1 : classification périodique des éléments [7].

D'un point de vue scientifique et technique, les métaux lourds sont définis par les critères suivants :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 [8],
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

D'autres chercheurs donnent des définitions plus spécifiques ; un métal lourd est considéré par un géologue tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollutions et de toxicités, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn).

I. 2. Classification :

La classification des éléments est basée sur des propriétés de complexation est abouti par (Nieboer et Richardson, 1980) dont ils constatent trois classes d'éléments :

- ✓ **Classe A** : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène.
- ✓ **Classe B** : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre.
- ✓ **Classe C** (intermédiaire) : regroupe des éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote, phosphore et le soufre.

Les métaux les plus souvent contribués dans la pollution, appartiennent aux classe B et C ; comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} .

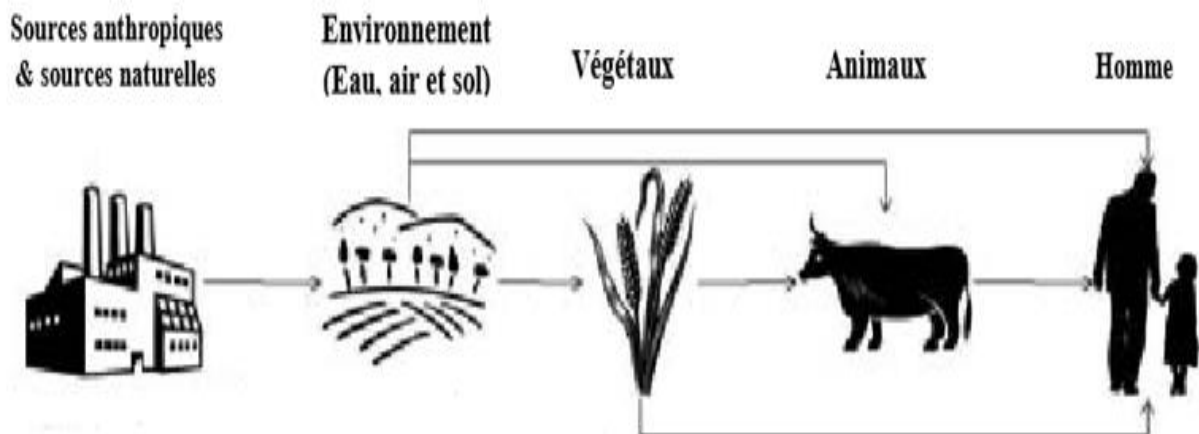
I. 3. Source d'émission :

Le tableau I-1 illustre les principales sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.

Tableau I-1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [9].

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb , Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb , Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb , Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb , Cu, Zn, Mn, Sn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb , Cu, Sn
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb , Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb , Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb , Fe, Mn, Zn

La figure I-2 représente un cycle simplifié dès l'émission des éléments traces métalliques jusqu'à l'exposition humaine.

**Figure I-2** : Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine [10].

La diversité de ces polluants rend les méthodes de traitement de plus en plus complexes, leurs éliminations passent par plusieurs types de processus tels que les procédés physicochimiques, la concentration-évaporation...etc.

I. 4. Les rejets des métaux lourds dans l'eau :

Depuis des décennies, les eaux des fleuves, des rivières, des canaux, de la mer ont hérité les rejets industriels et les déchets liquides résultant de l'extraction ou de transformation de matières premières, et de toutes les formes d'activités de production.

L'industrie est généralement responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans les milieux aquatiques qui sont très sensibles aux éléments en traces. Car l'eau a le rôle de transporter en favorisant de nombreuses réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation...etc. Le tableau I-2 présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau I-2 : Norme de rejets d'effluents en Algérie [11].

Métal	Concentration (mg/L)
Al	3
Cd	0,2
Cr (total)	0,5
Fe	3
Mg	1
Hg	0,01
Ni	0,5
Pb	0,5
Cu	0,5
Zn	3

La toxicité des éléments métalliques présent dans l'eau est due essentiellement à :

- La forme chimique sous la quelle le métal existe.
- Son pouvoir de formation des ligands.
- La non-dégradabilité des métaux.
- Leurs toxicités à faible concentration.
- L'accumulation de ces éléments dans les organismes vivants.

I. 5. Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé :

I. 5. 1. Effet des métaux lourds sur l'environnement :

Le désastre environnemental et sanitaire est dû aux rejets d'importantes quantités contenant des métaux lourds toxiques principalement le mercure comme la baie de Minamata (au Japon) entre 1930 et 1960. On trouve deux types d'absorptions des métaux une sous forme

inorganique et l'autre sous forme organique qui inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton et les algues.

L'environnement aquatique (les poissons et les mollusques) n'est pas épargné par cette catastrophe ce qui entraîne une intoxication des familles de pêcheurs. Les végétaux aquatiques présentant des métaux lourds dans leurs tissus sont utilisés comme indicateurs biologiques pour le suivi de la pollution dans l'écosystème aquatique.

Ainsi les métaux lourds pour la plupart des microorganismes du sol sont réputés toxiques car ils affectent leurs croissances, leurs morphologies, et leurs métabolismes ce qui entraîne une diminution de la biomasse bactérienne. Ces perturbations peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'ensemble de l'écosystème [12].

I. 5. 2. Effet des métaux lourds sur la santé humaine :

L'accumulation des métaux lourds dans l'organisme provoque des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux dont les principales symptômes sont ; irritabilité, nervosité, toutes les sortes d'insomnies, dépression...etc, ainsi les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres [13].

D'une part certains éléments sont nécessaires aux organismes vivants présents dans l'eau et aliments en faible quantité tels : Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et Se, sont appelés des oligo-éléments qui interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse, leur absence peut entraîner des carences. D'autres part certains métaux comme le mercure, le cadmium, le plomb...etc, ne sont pas essentiels pour les organismes vivants, ils produisent des effets toxiques. Le tableau I-3 regroupe les principaux effets de certains métaux lourds sur la santé humaine.

Tableau I-3 : Principaux effets des métaux lourds [14].

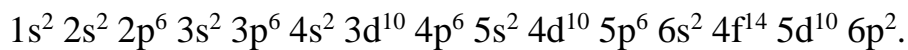
Eléments	Effets
Plomb	Troubles du système nerveux, affecte le foie et les reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles néraux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Zinc	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologues, anémie
Cuivre	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés

II. LE PLOMB :

Le plomb est un élément présent naturellement dans l'environnement. En effet la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans notre environnement sont le résultat des activités humaines ou d'autres activités dont les procédés industriels basés sur la combustion des déchets solides. L'exposition à court ou à long terme à des niveaux relativement bas ou élevés du plomb affecte gravement la santé humaine [15].

II. 1. Définition :

Le mot plomb et son symbole « **Pb** » viennent du mot latin « plumbum ». Cet élément chimique appartient à la famille des cristallogènes, il occupe la 82^{ème} case, de masse atomique de 207,19 g/mol, il appartient au groupe IV, sa configuration électronique est :



Le plomb est le 36^{ème} élément constituant l'écorce terrestre, les minéraux les plus importantes sont : la Galène (PbS), la Litharge (PbO), l'Angélisite (PbSO₄), la Crocoite (PbCrO₄), la Cérusite (PbCO₃), Cotonite (PbCl₂), la Raspite (PbWO₄), Penfield {PbCl₂(OH)}, Pyromorfite {Pb₅(PO₄)₃Cl}, Vanadinite {Pb₅(VO₄)₃Cl} [16].



Figure I-3 : *Morceau de plomb.*

II. 2. Historique :

Le plomb est un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique qui a été exploité depuis 5000 ans, son utilisation est directement liée à la métallurgie ; avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle; et pendant la révolution industrielle pour l'industrie,

l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles qui sont aujourd'hui à l'origine de sa large diffusion dans l'environnement [17].

La figure I-4 représente l'évolution du plomb au fil du temps :

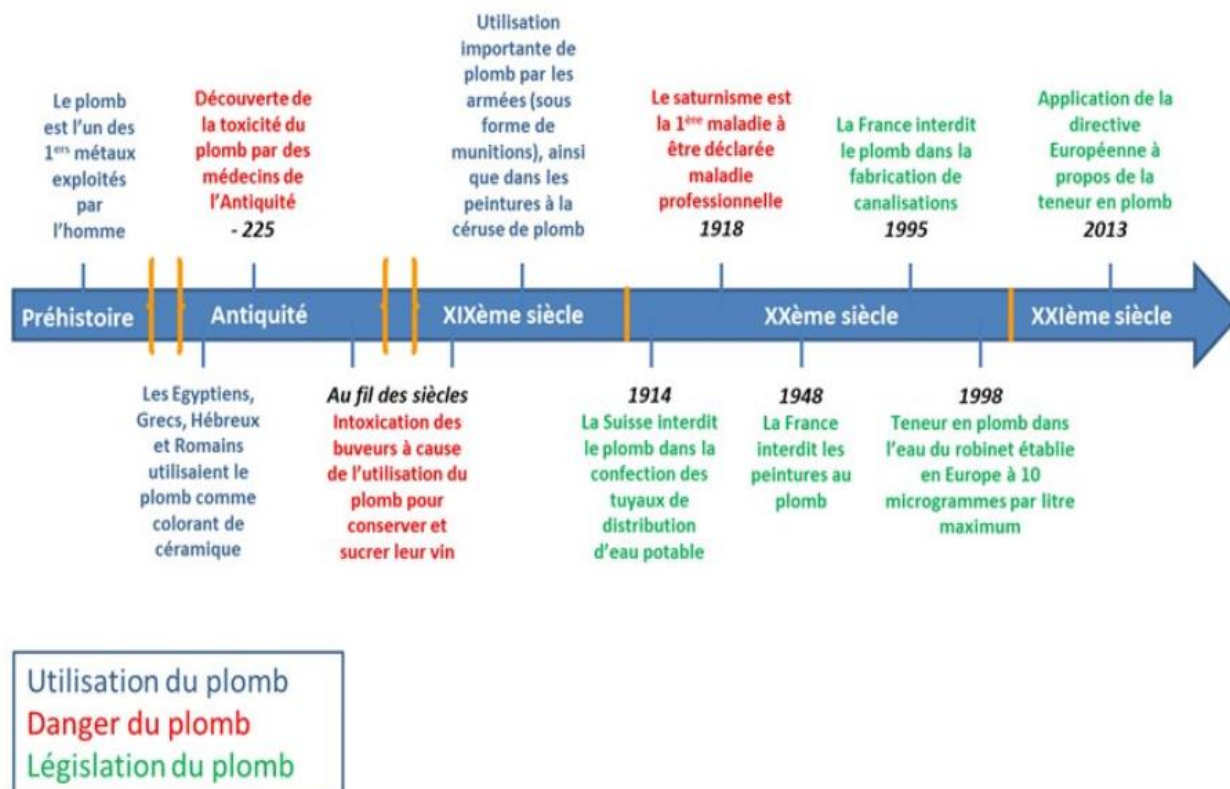


Figure I-4 : L'évolution de l'utilisation du plomb au fil du temps.

II. 3. Sources naturelles et anthropiques :

II. 3. 1. Sources naturelles :

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Dans les conditions standards, le plomb est un métal malléable de couleur gris bleuâtre, qui blanchit lentement en s'oxydant.

On le trouve dans les gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est présent essentiellement sous forme de sulfure (galène PbS) [18], et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates.

Le plomb est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite).

C'est un polluant environnemental que l'on retrouve dans : les poussières volcaniques véhiculées par le vent. Les processus de la dégradation et l'érosion du sol et les feux de forêt

conduisent à la libération du plomb. En milieu marin, il arrive majoritairement par les apports atmosphériques et le lessivage des zones urbanisées [19].

II. 3. 2. Sources anthropiques :

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent généralement de :

- ✓ Industries métallurgiques,
- ✓ Transport routier ;
- ✓ Industries chimiques (fabrication des accumulateurs),
- ✓ Déchets industriels et incinération des déchets.
- ✓ Activités minières,

II. 4. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques du plomb :

Le plomb est mou, malléable, possédant une faible conductivité électrique, il est beaucoup plus soluble dans l'acide nitrique et dans les acides organiques (acide acétique, aliments acides) et par l'eau contenant des nitrates et des sels d'ammonium. Par contre il est lentement dissout par l'acide chlorhydrique, ainsi la présence de sels calcaires dans l'eau empêche sa solubilisation.

Le plomb possède un rayon ionique et une charge de valence, identiques à celles du calcium. Cette analogie structurale, est à l'origine des interactions avec le calcium [17]. Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont résumées dans le tableau I-4 :

Tableau I-4 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [20].

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g/cm ³ à 20 °c
Température de fusion	327 °c
Température d'ébullition	1755 °c
Rayon atomique (Van Der Walls)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	715,4 KJ / mol

Energie de deuxième ionisation	1450,0 KJ / mol
Potentiel standard	-0,13 V (Pb ²⁺ /Pb) ; -1,5 V (Pb ⁴⁺ /Pb ²⁺)

II. 4. 1. Corrosion du plomb :

Le plomb se caractérise par une corrosion chimique très lente. Une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du métal lorsque le plomb est en contact avec l'air humide, et en présence de l'eau et d'oxygène, le plomb métallique se transforme en hydroxyde de plomb (Pb (OH)₂).

II. 4. 2. Spéciation en phase aqueuse :

Dans la phase aqueuse, le plomb peut exister soit sous forme d'ions libres (Pb²⁺) soit sous forme de complexes. La concentration des eaux naturelles par le plomb est de l'ordre de 10⁻⁹ et 10⁻⁸ M. Les différentes espèces prédominantes dans l'eau de mer sont les carbonates PbCO₃ ou les chlorures PbCl₂ et PbCl⁺ de plomb. La spéciation de cet élément chimique en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres qui sont le pH et le potentiel redox ainsi que par la concentration et le type de l'agent complexant présent dans la solution. Le plomb ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins à cause de son caractère basique. La figure I-5 illustre la distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH :

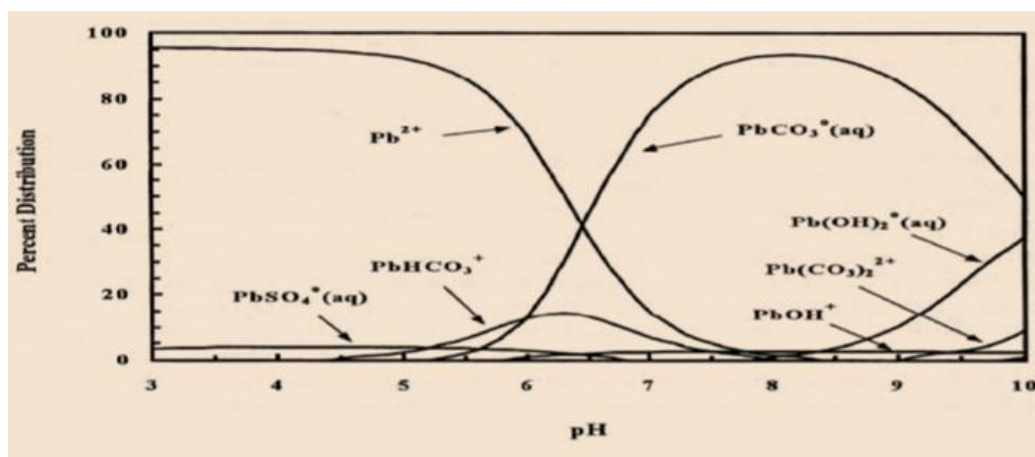


Figure I-5 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH [21].

II. 5. Toxicité :

II. 5. 1. Devenir du plomb dans l'environnement :

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Il peut être présent dans l'eau et par suite il s'accumule dans les corps des organismes aquatiques en se fixant au niveau des os et au niveau des coquilles chez les mollusques, ils souffrent par conséquent d'un empoisonnement au plomb.

Le plomb peut aussi être présent dans les sols par les retombées atmosphériques et les rejets industriels tels que les fonderies et la pétrochimie, une fois il est déposé sur le sol et sur les plantes il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire.

II. 5. 2. Devenir du plomb dans l'organisme :

Le plomb existe principalement sous forme inorganique, la présence de cet élément toxique cumulatif dans l'organisme témoigne toujours d'une contamination à long terme définie par le saturnisme. La principale voie d'exposition est l'ingestion, après adsorption le plomb passe facilement dans l'organisme et après quelques semaines 90% du plomb conservé dans l'organisme est stocké dans les os ou dans les dents où il peut rester des dizaines d'années. [22].

Parmi les signes d'intoxication produite par le plomb on peut citer :

- Modification du fonctionnement cellulaire par perturbation des différents processus physiologiques.
- Provoque l'anémie sanguine (le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine), et des effets rénaux (insuffisance rénale).
- Possède des effets sur le système nerveux central (retard de développement, irritabilité, troubles du sommeil, perte de mémoire,...) et à long terme sur la fertilité.
- Il est potentiellement cancérigène pour l'homme d'après son classement dans la catégorie 2B par le centre de Recherche sur le Cancer (CIRC)
- Quand la femme est enceinte, le plomb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus [17].

II. 6. Utilisations industrielles :

Le plomb a été largement employé depuis des siècles à travers le monde, grâce à sa facilité d'extraction, sa malléabilité, sa capacité de résister à la corrosion, son bas point de fusion et sa densité élevée. Parmi les utilisations industrielles on trouve le plomb dans :

Les canalisations d'eau, dans les peintures, dans les céramiques, dans les batteries, dans des objets divers (exemple : boîte de conserve...etc), comme additif dans les carburants, dans des composants électroniques et dans divers alliages [23].

Aussi l'utilisation du plomb avec l'arsenic et l'antimoine entre dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse, et plus principalement pour construire des protections afin d'atténuer les rayons γ et les rayons X [24].

Chapitre II : EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE & ADSORPTION

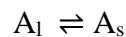
La technique d'extraction est un moyen efficace utilisée généralement en hydrométallurgie pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques dans les solutions aqueuses. Pour que cette opération soit le plus possible optimale, il faut que le moyen d'extraction soit peu ou non miscible avec les principaux composés du mélange, c'est-à-dire les composés à extraire doivent avoir plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants du mélange [25]. La variabilité des composés à extraire ainsi que leurs complexités de structure (polarité, différents poids moléculaire, lien avec la structure,...) ont conduit à une grande variété de technologies d'extraction.

I. EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE :

L'extraction liquide-solide est une technique fondamentale qui a pour but de séparer, d'extraire, de dissoudre une ou plusieurs substances (liquide ou solide) mélangées à un solide. Son principe est basé sur un échange ou un transfert de matière entre deux phase une solide (adsorbant) et une liquide (solvant d'extraction) qui contient la substance à extraire [26], les molécules qui retiennent les substances (solutés) sont adsorbées ou greffées sur une phase solide soit de nature organique (résine) ou minérale (zéolite). L'extraction liquide-solide combine d'une part les avantages du procédé d'échange ionique et d'autre part elle nous donne une meilleure distribution du métal entre les deux phases liquide et solide [27].

I. 1. Caractérisation du système d'extraction liquide-solide :

Le soluté A se partage entre deux phases liquide et solide, et donc l'équilibre suivant s'établit :



Le coefficient de partage (distribution) D est définie comme suit [28] :

$$D = [A]_s / [A]_l \dots \dots \dots (01)$$

$[A]_l$ et $[A]_s$ représentent les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide respectivement.

Le choix de la phase solide (résine) est régi par les critères suivants [29] :

- L'extractant (phase solide) doit être insoluble dans l'eau, avec la possibilité d'imprégnation ou de fonctionnalisation par des extractants organiques.
- Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire.

- Simplicité du procédé du recyclage.

I. 2. Mécanisme d'extraction liquide-solide :

Dans l'extraction liquide-solide, la récupération d'ions métalliques peut se faire par une combinaison ou l'un des mécanismes suivants :

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

I. 3. Facteurs influençant sur l'extraction liquide – solide :

Une extraction liquide-solide dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels on cite :

- Le choix de la phase solide (en prenant en considération le nombre disponible des sites pour la fixation des solutés) et sa nature (hydrophobe ou hydrophile).
- La vitesse d'agitation.
- Le temps de contact qui est le temps nécessaire pour que la phase solide sorbe le maximum de composés d'intérêt présents dans la phase aqueuse [30].

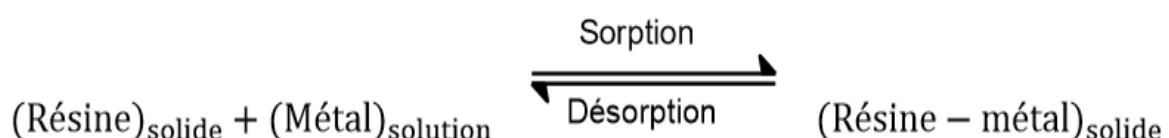
II. ADSORPTION :

II. 1. Définition :

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou molécules du soluté (adsorbat) se fixent sur une surface solide de l'adsorbant, sous l'effet des forces de Van Der Waals, d'interaction hydrophobe...etc [31]. Ce phénomène dépend de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [32], aussi de la taille et la géométrie des pores, ainsi du nombre et de la nature des sites actifs à la surface des adsorbants.

Actuellement l'adsorption est une méthode utilisée pour éliminer la majorité des composés toxiques de notre environnement surtout dans le domaine de traitement des eaux.

La sorption d'un métal à la surface d'un solide (résine) est un équilibre entre deux processus d'adsorption et de désorption, qui peut être schématisé par :



On distingue deux types d'adsorption :

II. 1. 1. Adsorption physique (physisorption):

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui provient des forces d'attractions intermoléculaires lors d'un transfert de matière entre l'adsorbat (liquide ou gaz) vers l'adsorbant (phase solide).

II. 1. 2. Adsorption chimique (chimisorption) :

Cette adsorption résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. L'adsorption chimique se développe à haute température et met en évidence une énergie (enthalpie) de transformation élevée. Le tableau I-5 suivant résume les principales différences entre les deux types d'adsorptions.

Tableau I-5 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Environ 5Kcal/mol	Environ 10Kcal/mol
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre gaz-solide	Physique	Chimique
Spécificité Cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
Prise de saturation	Phénomènes multicouches	Phénomènes monocouches
Nature du sorbat	La quantité d'adsorbat enlevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

II. 2. Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I-6 suivante représente un adsorbant (matériau) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules (organiques ou inorganiques) qui sont capables de rentrer en interaction avec le solide [32].

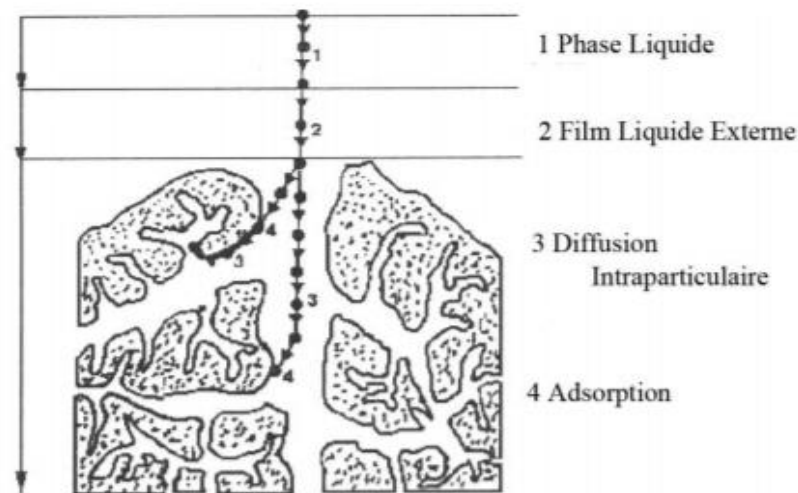


Figure I-6 : Domaines d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va parcourir plusieurs étapes:

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II. 3. Isothermes d'adsorptions :

Les isothermes d'adsorption sont représentés généralement sous formes d'équations mathématiques [33] par des courbes expérimentales qui expriment les variations en nombre de mole , en masse , ou en volume du substrat adsorbé par poids d'adsorbant en fonction de la concentration du substrat dans phase liquide ou en fonction de la pression du substrat dans le cas de la phase gazeuse à l'équilibre. Les isothermes d'adsorptions n'expliquent pas les

mécanismes d'adsorption, ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [34]. Ces isothermes nous permettront essentiellement :

- La détermination du taux de recouvrement de la surface du support par un substrat.
- L'identification du type d'adsorption produite.
- Le choix d'adsorbant qui conviendra le mieux à la rétention de l'adsorbat.

La classification des isothermes d'adsorptions repose sur certaines hypothèses fondamentales [35]:

- ✓ L'entraînement d'une compétition d'adsorption entre le soluté et le solvant, c'est-à-dire le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté.
- ✓ La quantité adsorbée est inversement proportionnelle avec le nombre de sites susceptible d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide.
- ✓ Les molécules du soluté sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ✓ Lors du phénomène d'adsorption, les interactions répulsives et/ou attractives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une manière remarquable.

La figure I-7 illustre les quatre principaux types d'isothermes d'adsorptions [36, 37].

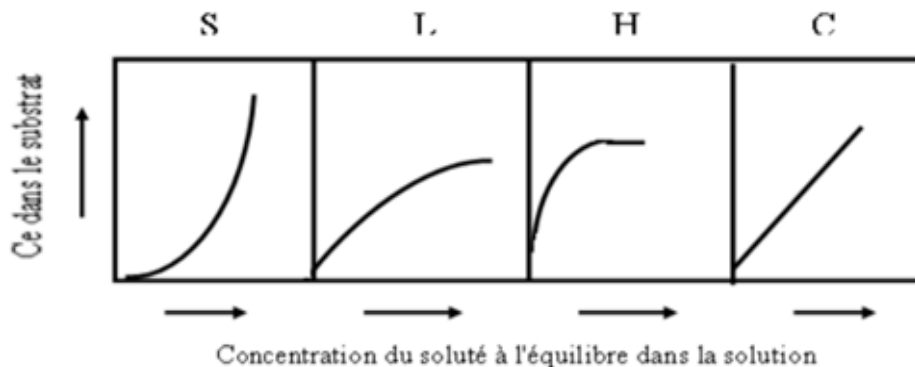


Figure I-7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.[35]

Type S (Sigmoïde) :

A faible concentration en solution, ce type d'isotherme présente une concavité dirigée vers le haut. Cela est dû aux molécules qui s'attirent par les forces de Van Der Waals et se regroupent en îlots. Ce comportement est favorisé, d'une part, lorsque les molécules de soluté sont adsorbées verticalement, c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel [37], et d'autre part si les molécules de soluté se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

Type L (Langmuir) :

A faible concentration en solution, ce type d'isotherme présente une concavité tournée vers le bas, au cours de la progression de l'adsorption ce qui montre une diminution des sites libres, cela est dû à l'affaiblissement des forces d'attraction entre les molécules adsorbées.

Type H (Haute affinité) :

Concernant ce type, on remarque que dans la première partie à des concentrations quasiment nulles, l'isotherme est partiellement verticale et la quantité adsorbée du soluté est importante dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre la surface et les molécules adsorbées du solide sont très fortes. L'isotherme de type H apparaît lors de l'adsorption de micelles ou de polymères dont les molécules du soluté en ont fait parties [37].

Type C (partition Constante) :

Dans cette classe d'isotherme, la linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, cela implique que ce type d'isothermes est obtenu quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [37].

II. 4. Modélisation des isothermes d'adsorptions :

De nombreuses modélisations sont utilisées pour décrire l'interaction intermoléculaire produite entre l'adsorbant et l'adsorbat, les plus utilisées sont celles de Freundlich et de Langmuir [38].

II. 4. 1. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses fondamentales suivantes :

- La surface du solide présente un nombre fini de sites d'adsorption (adsorption localisée).
- Sur chaque site, une seule molécule peut être adsorbée [39].
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.
- L'enthalpie d'adsorption est la même pour tous les sites et ne dépend pas de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes

naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. Cette isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \left[\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right] \dots \dots \dots (02)$$

Où :

q_e : représente la capacité d'adsorption (la quantité de soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant) en mg/g.

q_m : Quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant en mg/g.

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre en mg/L.

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir ($L \cdot g^{-1}$).

Le terme ($K_L C_e$) peut être très inférieur à 1 donc il sera négligé pour une faible quantité de soluté adsorbé.

L'équation (02) devient :

$$q_e = q_m K_L C_e \dots \dots \dots (03)$$

Pour une forte quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L C_e$) devient supérieur à 1, cela implique que q_e tend vers q_m .

Parmi les cinq formes de l'isotherme de Langmuir citées dans la littérature, qui conduisent à des formes linéaires, deux sont couramment utilisées (équation 04 et 05) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \dots \dots \dots (04)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \dots \dots \dots (05)$$

II. 4. 2. Modèle de Freundlich :

En 1962, Freundlich a suggéré un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu liquide ou gazeux, qui consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés.

Ce modèle est applicable pour les solutions diluées et il est décrit par une équation à deux paramètres (K et n):

$$q_e = K_F C_e^n \dots \dots \dots (06)$$

Où :

q_e : La capacité d'adsorption (la quantité de soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant) en mg/g.

C_e : Concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre en mg/L.

K_F et n : Constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Ces deux constantes peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (06) pour donner l'équation (07) ; qu'est une équation d'une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}(K_F)$.

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln}(K_F) + n \text{Ln}(C_e) \dots\dots\dots(07)$$

Pour $C = C_0$, avec C_0 = concentration initiale en soluté (Constante), l'extrapolation de cette équation donne la capacité ultime d'adsorption q_m (F) dans le domaine de concentration étudié.

La constante « n » est toujours inférieure à 1, l'adsorption est d'autant plus forte quand « n » est faible. En pratique, aux concentrations plus élevées et aux faibles concentrations, il se manifeste des écarts entre les valeurs expérimentales de q_e et celles prévues par le modèle de Freundlich.

II. 5. Thermodynamique d'adsorption :

Comme tout procédé l'adsorption est accompagnée par un processus thermique (endothermique ou exothermique) [40]. L'adsorption est une réaction d'équilibre et l'enthalpie libre d'adsorption est donnée par les relations suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(08)$$

$$\Delta G = -RT \text{Ln } K_d \dots\dots\dots(09)$$

Des deux équations (08) et (09), on peut déduire :

$$\text{Ln } K_d = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{(\Delta H - T\Delta S)}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots(10)$$

Où :

K_d : Constante d'équilibre de l'extraction, $K_d = \frac{C_e}{C_0 - C_e}$

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât,

ΔH : Variation de l'enthalpie (J.mol^{-1}).

ΔS : Variation de l'Entropie ($\text{J.mole}^{-1} .\text{K}^{-1}$)

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$).

T : Température en kelvin.

Le traçage de la courbe $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$, nous permettra de calculer ΔH , ΔS et ΔG (la pente = $\Delta H/R$ et l'ordonnée à l'origine = $\Delta S/R$).

II. 6. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption dépend des interactions adsorbant-adsorbé et des conditions du système, ainsi elle s'intéresse à deux éléments le temps de rétention et le mécanisme à fin de déterminer le temps nécessaire pour réaliser les isothermes, ce dernier est appelé le temps d'équilibre [41]. Plusieurs modèles dans la littérature sont donnés pour décrire la cinétique d'adsorption [32].

L'étude cinétique consiste d'abord à déterminer la quantité adsorbée « q_t » (en μmoles , μg ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant par la relation suivante [42]:

$$q = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \dots\dots\dots (11)$$

Avec :

q : Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

V : Volume de l'adsorbé (L).

II. 6. 1. Modèle pseudo-premier ordre :

Dans ce modèle, nous supposons que la vitesse de sorption à un instant « t » donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre « q_e » et à la quantité « q_t » adsorbée à cet instant avec la possibilité que le phénomène d'adsorption soit réversible. La loi de vitesse s'écrit [43] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots\dots\dots (12)$$

L'intégration de la formule (12) donne :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} (q_e) - K_1 t \dots\dots\dots (13)$$

II. 6. 2. Modèle pseudo-deuxième ordre :

Ce modèle propose l'existence d'une chimie-sorption, un échange d'électrons dans lequel nous supposons que la vitesse de sorption à un instant « t » donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre « q_e » et à la quantité « q_t » adsorbée à cet instant, mais à un ordre partiel égale à 0 par rapport au soluté et d'un ordre partiel égale à 2 par rapport aux sites actifs [44].

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (14)$$

L'intégration de la formule (14) donne :

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 \cdot K_2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \dots \dots \dots (15)$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

t : Temps de contact (min).

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

II. 6. 3. Modèle d'Elovich :

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés afin de vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. Ce modèle s'exprime selon l'équation différentielle suivante dite équation d'Elovich , qui est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp (\beta q_t) \dots \dots \dots (16)$$

Afin de simplifier l'équation d'Elovich (16), Chien et Clayton (1980) ont appliqué les conditions aux limites ($q_t = 0$ à $t = 0$) et ($q_t = q_t$ à $t = t$), ce qui a donné l'équation linéaire suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t) \dots \dots \dots (17)$$

Avec :

α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est le taux initial d'adsorption ;

β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) est la constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

II. 6. 4. Modèle de Morris et weber :

L'équation de Weber et Morris permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$q = k_d \cdot t^{1/2} + C_d \dots \dots \dots (18)$$

En portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite de pente égale à K_d . Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine.

Avec :

q : Quantité sorbée au temps *t* (mg/g),

ka : Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2}),

t : Temps (min),

Ca : Ordonnée à l'origine (mg/g).

II. 6. 5. Modèles de diffusion :

La sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (échangeurs d'ions, adsorbants...) comprend cinétiquement trois étapes représenté dans la figure I-8 (diffusion à travers le film liquide, diffusion à travers le solide, diffusion par réaction chimique), si on exclut le transport du soluté dans la solution notamment quand le système est agité [33].

La réaction de surface étant une étape également rapide, une étape ou plusieurs étapes peuvent être cinétiquement déterminante (ou limitante). Quand la désorption aura lieu, elle présente les mêmes étapes mais dans l'ordre inverse.

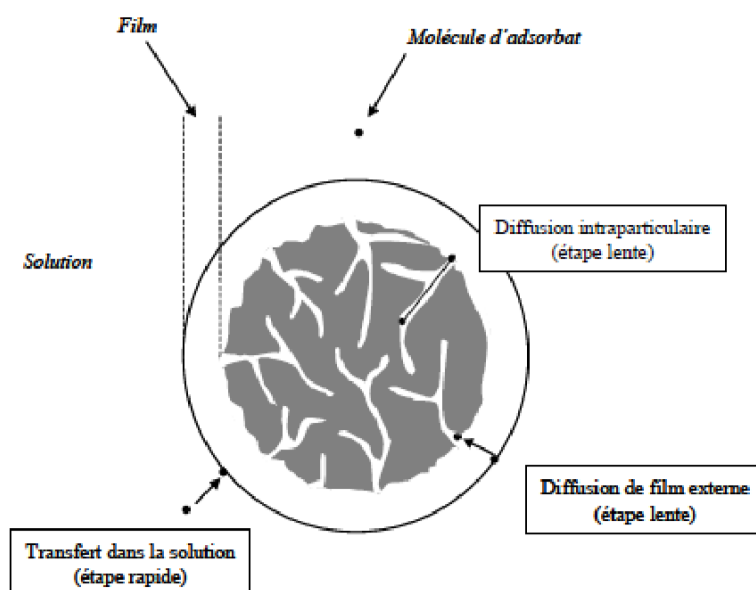


Figure I-8 : Etapes de transfert de masse lors d'une adsorption de soluté sur un solide.

II. 6. 5. 1. Diffusion à travers le film liquide :

Dans le cas où la diffusion à travers le film liquide (surface et macrospore) contrôle le taux d'échange, on utilise la relation suivante :

$$- \ln(1-F) = kt \dots\dots\dots (19)$$

II. 6. 5. 2. Diffusion à travers le solide :

Dans le cas où la diffusion des ions dans la résine (micropore) contrôle le processus, on utilise la relation suivante :

$$- \text{Ln} (1-F^2) = kt \dots\dots\dots (20)$$

Pour les deux équations (19) et (20), le K représente le coefficient cinétique (constante de vitesse) Avec :

$$k = (D_r \pi^2 / r_0^2) \dots\dots\dots(21)$$

Où : D_r est le coefficient de diffusion dans la phase de résine.

r_0 est le rayon moyen des particules de résine.

II. 6. 5. 3. Diffusion par réaction chimique :

Le processus de transfert de masse accompagné par une réaction chimique lors de l'adsorption des ions métalliques, peut être expliqué par le modèle de liaison mobile. Dans ce cas, l'équation de vitesse est donnée par la relation (22):

$$3-3 (1-F)^{2/3}-2F = kt \dots\dots\dots (22)$$

Où : F est la réalisation fractionnaire de l'équilibre, qui est exprimé en :

$$F = q_t / q_e \dots\dots\dots(23)$$

II. 7. Facteurs influençant sur l'adsorption :

La théorie d'adsorption des liquides par des solides est moins complète par rapport à l'adsorption des vapeurs ou des gaz par les solides. L'étude de tels phénomènes est beaucoup plus difficile à interpréter à cause de nombreux facteurs parmi lesquels on cite :

- La nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.
- La nature du solvant.
- La vitesse d'adsorption.
- Le pH.
- La concentration.
- La température.

II. 8. Avantages :

L'adsorption présente les principaux avantages suivants [27]:

- ✓ Une rapidité d'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par une simple filtration).

- ✓ Une large sélectivité dans le choix de la phase solide (résine), ainsi de la régénération de cette phase par un simple lavage adéquat.
- ✓ Elle est plus économique par son faible utilisation de solvants organiques.

Chapitre III : EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES & PEIP

I. CHIMIE DU PHOSPHORE :

Ces derniers temps, la chimie du phosphore est devenue une science à part entière puisque les composés organophosphorés nous offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. De nos jours, les composés organophosphorés sont utilisés dans plusieurs fabrications tels que dans la composition des médicaments, dans les détergents, additifs aux dentifrice, agents plastifiants, additifs dans les carburants, antioxydants, agents extractants ou chélatants [45].

La technologie et les applications des composés organophosphorés qui présentent une grande stabilité chimique et thermique sont nombreuses, parmi lesquels les plus utilisés surtout en domaine de métallurgie est l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant les métaux rares occupant une place prépondérante grâce à leurs grandes sélectivités, ainsi les acides phosphoniques interviennent dans la science séparative en chromatographie en tant que phase stationnaire [45].

Ces composés se caractérisent par un centre actif formé bien sûr d'un atome de phosphore entouré par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles et/ou par des atomes d'oxygène. Ils agissent par un échange cationique (cas des extractants acides) et/ou par complexation ou par les deux en même temps (chélation) [46].

I. 1. Aperçu sur le phosphore :

Le phosphore est un élément du groupe V_A et de la troisième période, de configuration électronique [Ne] 3s² 3p³, de numéro atomique 15, et de masse atomique 30,974. Ses oxydes ont un caractère acide fort. Les modes de coordination sont très variés (de 0 à 9). Il donne des phosphures en se combinant avec presque tous les éléments sauf le Bi, Sb et les gaz rares.

Le phosphore blanc est très réactif et réagit spontanément à l'air avec le dioxygène ou les halogènes. Cet élément contrairement à l'azote a tendance à la caténation (car trois liaisons simples P-P sont plus stables qu'une liaison triple).

I. 2. Aspect théorique sur les extractants organophosphorés :

L'importance des composés organophosphorés ne cesse d'augmenter dans la vie moderne. L'utilisation des extractants organophosphorés dotés de groupements échangeurs de cations,

dans la pré-concentration des métaux de transition, des lanthanides et des actinides sont considérés comme un domaine de recherche très convoité.

Dans la gamme des composés organophosphorés acides, on distingue trois catégories d'échangeurs cationiques : les phosphates, $O-P=O(OH)_2$, les acides phosphoniques, $-P=O(OH)_2$ et les acides phosphiniques, $-P=O(OH)H$. qui offrent un large champ d'applications essentiellement en domaine de séparation.

La rétention des métaux étant plus sélective et efficace à cause de la présence de deux groupements hydroxydes ionisables sur l'atome de phosphore.

Les acides phosphoniques présentent une meilleure stabilité chimique par rapport aux autres composés organophosphorés et un caractère hydrophile remarquable, ainsi ils présentent une affinité importante vis-à-vis les actinides et les lanthanides, par rapport à leurs analogues carboxyliques et sulfoniques.

I. 3. Classification des Extractants organophosphorés :

Les composés organophosphorés sont classés en familles, le tableau I-6 suivant regroupe les principales familles.

Tableau I-6 : Principales familles des composés organophosphorés.

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphine	H_3P
Oxyde de phosphine	H_3PO
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)P(O)$
Acides phosphoriques	$(OH)_3P(O)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2P(O)$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$

II. 2. Propriétés physiques des lupasols :

Ces derniers sont des produits très solubles dans l'eau, solubles dans les solvants polaires (méthanol,...), peu solubles dans l'acétate d'éthyle, tétrahydrofurane (THF) et toluène, insoluble dans le n-Hexane. De couleurs clairs ou faiblement teintés en jaune et leurs viscosités dépendent de leurs poids moléculaire et de leurs teneurs en eau.

Les Lupasols appartiennent à la classe des polymères cationiques ayant les propriétés physiques suivantes (Tableau I-7) [45]:

Tableau I-7 : Propriétés physiques des lupasols P, SK et WF.

Lupasol	P	SK	WF
Aspect	liquide	liquide	Liquide
Viscosité à 20 °c (mPa.s)	24000	750	200000
Teneur en eau (%)	50	76	<1
Point de congélation (°c)	-3	0	-3
Point d'ébullition (°c)	100	100	>200
Température de décomposition (°c)	-	-	270
Densité à 20°c	1,09	1,06	1,10
pH (1% dans l'eau)	11	8,3	11
Poids moléculaire	750000	200000	25000
Rapport des amines Prim.;Sec.;Tert.	1 :1,07 : 0,77	-	1 :1,2 : 0,76

II. 3. Propriétés chimiques des Lupasols :

Les lupasols appartiennent à la famille des polymères cationiques qui ont la plus haute densité de charges par molécule ou par poids ayant les propriétés suivantes [45]:

- Un pouvoir de fixation très élevé sur les surfaces polaires, l'adhésion qui en résulte est très forte.
- Ce sont des tensioactifs très puissants dont ils peuvent lier deux substrats très fortement.
- Ils ont tendance de bien réagir avec les aldéhydes, cétones et colorants avec un léger changement dans la couleur.

- Ils peuvent être greffés sur différentes matrices de polymères tels que les polyamides, polyesters, polyéther cétone, polyéther sulfones, polystyrènes et autres. Les lupasols spécifiquement modifiées peuvent servir à la séparation sélective de certains métaux.
- Les lupasols à faible concentration forment un film mince adhésif (couche monomoléculaire), 1 mg de polyéthylèneimine peut couvrir, totalement en couche monomoléculaire, une surface d'environ 2 m² d'une substance non poreuse.
- Les PEI complexent réversiblement les sels de métaux lourds avec une force comparable à celle de l'EDTA.
- Ces derniers forment des sels qui précipitent dans certaines solutions dans le cas des systèmes anioniques.

III. LES POLYETHYLENIMINES PHOSPHONES (PEIP) :

D'après la réaction de Moedritzer – Irani et sous irradiation micro-onde, les polyéthylénimines (PEI) peuvent être fonctionnalisés par différents groupements organophosphorés. Par exemple, une fonction phosphonique en donnant les polyéthylénimines phosphonés [47]. La figure I-12 représente la synthèse des PEIP.

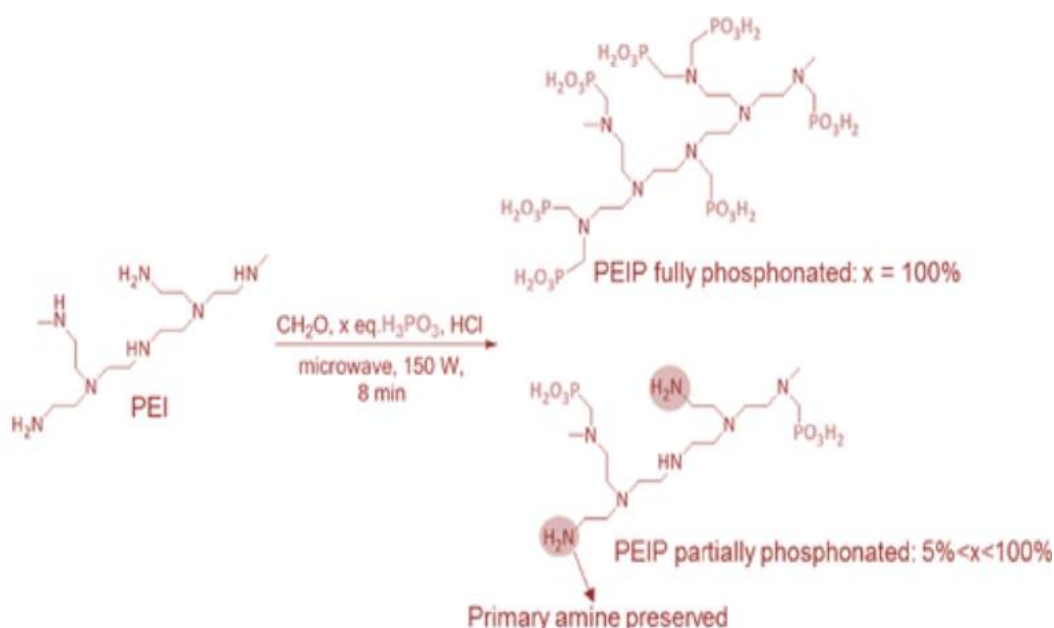


Figure I-12 : exemple pour une synthèse de la PEIP.

Les PEIP totalement phosphonés sont des résines très efficaces afin d'extraire des ions métalliques, aussi ils sont également d'excellents agents anti-corrosion de l'acier.

Chapitre IV : TECHNIQUES D'ANALYSES

Les différentes méthodes utilisées dans l'analyse chimique conventionnelle peuvent être physiques ou chimiques dont le but est de pouvoir séparer et doser les différentes espèces chimiques présentes dans un échantillon (un mélange). L'analyse peut se faire par des méthodes spectroscopiques qui représentent beaucoup d'avantages principalement la possibilité de faire des analyses simultanées de divers composants sur une faible quantité d'échantillon avec une grande rapidité par rapport aux dosages classiques (volumétrie et gravimétrie).

Il est commode de distinguer dans tout échantillon quel qu'il soit les deux termes suivants:

- Ce que l'on cherche à déterminer : l'Analyte,
- Tout le reste: la Matrice.

I. SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE :

La spectroscopie est basée essentiellement sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le domaine UV-visible a toujours été une technique fiable en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et de connaître sa concentration via l'application de la loi de Beer-Lambert (analyse quantitative).

I. 1. Définition :

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse quantitative qui repose sur les interactions d'un rayonnement électromagnétiques et la matière, elle emploie un spectre allant de 190 jusqu'à 800 nm. L'absorbance des composés dans le proche UV aussi que dans le visible est donnée par l'application de la loi de Beer-Lambert. L'application de cette technique est destinée pour les composés qui présentent une absorption dans ce domaine ainsi que pour les composés dont un dérivé est obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption [48].

I. 2. Principe :

La somme de l'énergie électronique (responsable des liaisons entre atomes) et l'énergie vibrationnelle et rotationnelle de la molécule est dite une énergie interne d'une molécule. Cette énergie augmente en tant qu'énergie électronique. Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible) qu'elle peut l'absorber, ces électrons sont alors excités, pour que cette interaction ait lieu, il faut que l'énergie $h\nu$ d'un photon du rayonnement soit égale à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie initial E_1 d'un électron et l'un des niveaux supérieurs E_2 permis à cet électron, soit: $h\nu = E_2 - E_1$ (24)

La vérification de cette condition nous montre que le rayonnement est adsorbé, ainsi que de nombreuses substances n'absorbent qu'une certaines radiations (certaines gamme de fréquences ou de longueur d'onde).

II. INSTRUMENTATION :

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon l C$), qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

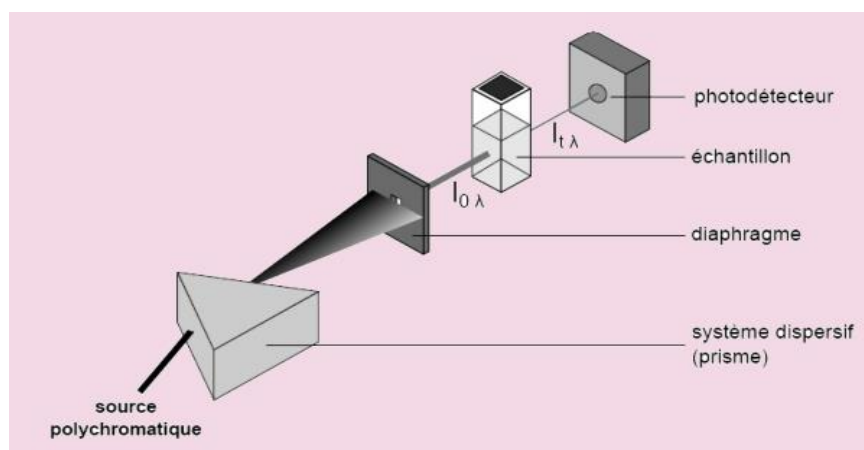


Figure I-13 : Schéma simplifié d'un spectrophotomètre UV-visible.

L'équation suivante nous permet de calculer les rendements d'extractions des métaux :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots(25)$$

Où : C_0 et C_t sont les concentrations initiale et à l'instant t des métaux en mol/L respectivement.

III. LOI DE BEER-LAMBERT :

Les spectres dans l'UV/Visible donnent l'absorbance ou la transmittance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement (λ) ou parfois du nombre d'onde ($1/\lambda$). L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T = -\log (I / I_0) \quad \dots\dots\dots(26)$$

L'absorbance est une grandeur très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \varepsilon L C = -\log (I / I_0) \quad \dots\dots\dots(27)$$

Avec:

A: Absorbance.

T: la transmittance = (I / I_0) .

I , I₀ représentent les intensités transmise et incidente respectivement.

ε: Coefficient d'absorbance molaire ou d'extinction (L. mol⁻¹ .cm⁻¹).

L: Epaisseur de la cuve à échantillon.

C: Concentration molaire de l'analyte (mol/L).

Un composé absorbant correspond à une faible transmittance et à une forte absorbance.

Les plus hautes valeurs connues de ε en analyse sont voisin de 10^5 . On note aussi que ce coefficient d'absorbance molaire est indépendant de la concentration (d'après la loi de Beer-Lambert), il dépend du corps dissous, de la de la longueur d'onde, de la température et il est indépendant du solvant dans le cas des solutions.

On déduit que la loi de Beer-Lambert est seulement vraie en lumière monochromatique aussi que pour les solutions diluées car ε est une fonction de la longueur d'onde (λ).

IV. APPLICATIONS :

La spectrométrie est utilisée dans deux domaines

- En laboratoire dans le but d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- En analyse industrielle afin de déterminer la composition d'un échantillon, ou pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

V. AVANTAGES :

L'utilisation de cette technique présente de nombreux avantages :

- Un large domaine d'applications en chimie minérale, organique, biochimie...; 90 % des analyses médicales reposent sur la spectroscopie UV-Visible.
- Une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment des concentrations de 10^{-4} jusqu'à 10^{-7} mol. L⁻¹, après certaines modifications.
- Une grande précision : les erreurs ne dépassent pas 5 %.
- Une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants,
- La rapidité et la simplicité d'utilisation.

VI. LE PAR (4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL) :

VI. 1. Définition :

Le 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) est un produit organique stable de pouvoir oxydant fort. Sa structure développée est représentée dans la figure I-14 [49].

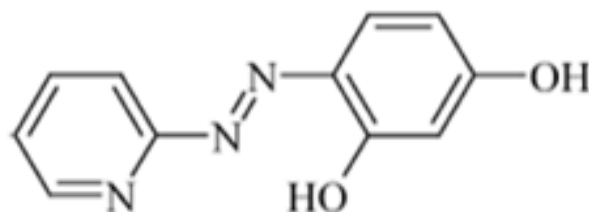


Figure I-14 : Structure développée du complexant PAR.

Les principaux effets nocifs du PAR sur la santé sont : irritation en cas de contact avec la peau ou par inhalation, il cause l'endolorissement secondaire ou la rougeur des yeux et des membranes muqueuses.

VI. 2. Caractéristiques et propriétés du complexant PAR :

Le tableau I-8 résume les caractéristiques générales du 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) :

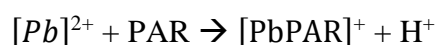
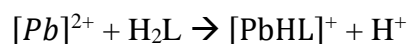
Tableau I-8 : Informations générales sur le PAR.

Formule moléculaire	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂
Etat physique	Poudre orange
Masse molaire (g/mol)	215,21
Température de fusion (°c)	194-200
λ max (nm)	520
Indice de réfraction	43000

Le PAR comporte plusieurs groupements réactifs dont: groupe azoïque, groupe d'azote hétérocyclique et groupe hydroxyles responsable de la coordination avec un ion métallique.

Le chélatant PAR est utilisé pour le dosage dans l'analyse spectrophotométrique de certains métaux tels que le cobalt, le cuivre, l'argent, le mercure, Le nickel, le zinc, le cadmium, et le plomb. Ceci est dû à sa sensibilité et à sa rapidité dans la formation de complexe avec les métaux. A fin de pouvoir lier l'absorbance à la concentration, on doit faire un étalonnage, où on trace une courbe d'étalonnage 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. D'après les propriétés acido-basiques du PAR, il peut exister sous formes de quatre espèces chromophores : H₃L⁺, H₂L, HL⁻ et L²⁻ dans le cas d'un mélange d'eau et de solvant organique.

Le chélatant PAR (H₂L) réagit rapidement avec le Pb(II) pour donner un complexe stable en solution aqueuse de pH =10 de formule générale Pb(HL) suivant la réaction [50]:



Le spectre du complexe PAR- Pb(II) dépend du pH, à pH =10,0 la solution présente une absorbance maximale à λ= 520 nm.

Partie Expérimentale

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. INTRODUCTION :

Le présent chapitre est consacré à la description du protocole expérimentale ainsi que la technique d'analyse utilisée. Ce travail s'intéresse à l'étude de la sorption des ions du plomb (II) présent en solution aqueuse par un extractant synthétisé au laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique « LCMT » (Université de ENSI-Caen, France) : polymère PolyEthyleneImine Phosphoné « PEIP ».

Lors de cette étude la technique utilisée est l'extraction Liquide-Solide. Le plomb (II) en phase aqueuse est analysé par spectrophotométrie UV/Visible. Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leurs effets sur la capacité de sorption.

II. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES :

Les produits chimiques utilisés sont récapitulés dans le tableau II-1 suivant :

Tableau II-1 : Récapitulatif des produits chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	Fournisseur
Nitrate du plomb	$Pb(NO_3)_2$	Sigma Aldrich
Chlorure d'ammonium	H_4ClN	Biochem
Ammoniaque	NH_3	Sigma Aldrich
4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR)	$C_{11}H_9N_3O_2$	Sigma Aldrich
Ethanol	C_2H_6O	Reidel de Haen
Acide nitrique	HNO_3	Panreac
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Fluka

III. APPAREILS ET INSTRUMENTS UTILISES :

- Verreries (Becher, fioles, pipette, éprouvette, tubes à essais,...)
- Une balance analytique électronique type KERN ABS.

- L'agitation a été assurée par un banc vibrant multiposte type Haier Platform shaker ainsi qu'avec un agitateur de type Vortex.
- Un pH-mètre avec une électrode combinée, type Consort C831.
- Une centrifugeuse (S LW, Ultra-8TL).
- Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type «Analytik Jena SPECORD 210 plus ».

IV. PREPARATION DES SOLUTIONS :

IV. 1. Préparation d'une solution mère de plomb (II) à 10^{-2} mol. L⁻¹ :

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; une masse de 0,3312 g de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ ($M = 331,21$ g/mol) est dissoute dans un minimum d'eau distillée, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

IV. 2. Préparation d'une solution tampon de pH=10 :

On introduit une quantité de 26g de chlorure d'ammonium H_4ClN dans un bécher de 500 ml contenant un volume d'eau distillée. On fait augmenter le pH en ajoutant de l'ammoniaque NH_3 jusqu'à l'obtention d'un pH=10. Après on verse le tous dans une fiole jaugée de 1L puis on complète avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge.

IV. 3. Préparation d'une solution de 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) à 10^{-3} mol. L⁻¹ :

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; une masse de 0,0215 g de 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) ($C_{11}H_9N_3O_2$) ($M = 215$ g/mol) est dissoute dans un minimum d'éthanol, puis on complète jusqu'au trait de jauge. A la fin on obtient une solution de couleur orange.

V. PROCEDES D'ADSORPTION :

L'extraction liquide-solide de plomb (II) est réalisée dans des tubes à essais de 10 mL. Un volume bien déterminé de la solution contenant l'élément à extraire (5mL) est mis en contact avec une quantité (0,03g), pesée sur balance analytique, de résine (PEIP) durant un temps suffisant afin qu'il y est un maximum d'extraction. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases, solide et liquide, sont séparées par une centrifugeuse. La phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV/Visible.

VI. FACTEURS ETUDIÉS :

VI. 1. Effet du temps de contact (la cinétique) :

Pour cela, on prend des tubes à essais dans lesquels on introduit la même quantité de résine fonctionnalisée (0,03g) et on ajoute 5 mL d'une solution de plomb. Les tubes sont portés sur un agitateur magnétique multipostes pendant une durée de temps déterminée et différente (allant de 2 à 180 minutes) pour chaque mélange. Une fois les deux phases séparées par une centrifugeuse, les prélèvements de 50 μL de la phase aqueuse sont effectués pour analyse avec UV/Visible.

VI. 2. Effet de pH de la phase aqueuse :

Dans des tubes à essais, on introduit 5 mL de la solution aqueuse de métal de concentration $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et on ajuste le pH par l'ajout d'une solution d'acide nitrique (HNO_3) ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH).

Pour chaque tube à essai, on ajoute une masse de la résine fonctionnalisée = 0,03 g, les deux phases sont mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 30 min. Ensuite, les deux phases sont séparées par une centrifugeuse et des prélèvements de 50 μL de la phase aqueuse sont effectués pour l'analyse avec UV/Visible.

VI. 3. Effet de la concentration de plomb (II) dans la phase aqueuse :

Dans plusieurs tubes à essais de 10mL, contenant 5mL de la solution plomb à différentes concentrations (de 10^{-4} à $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), on ajoute une masse de la résine fonctionnalisée = 0,03g, les tubes sont mis sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 30 min. Après que le temps soit écoulé, les deux phases sont séparées par une centrifugeuse. Des prélèvements de 50 μL de la phase aqueuse sont effectués pour analyse avec UV/Visible.

VII. DOSAGE DE LA SOLUTION AQUEUSE DE PLOMB (II) :

Les dosages spectrophotométriques réalisés dans notre étude, ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible du type « Analytik Jena SPECORD 210 plus », qui comporte des cuves en quartz de 1 cm.

L'appareil est relié à un ordinateur dont le logiciel Win-ASPECT PLUS, permet l'enregistrement et la visualisation des différents spectres (figure II-1).

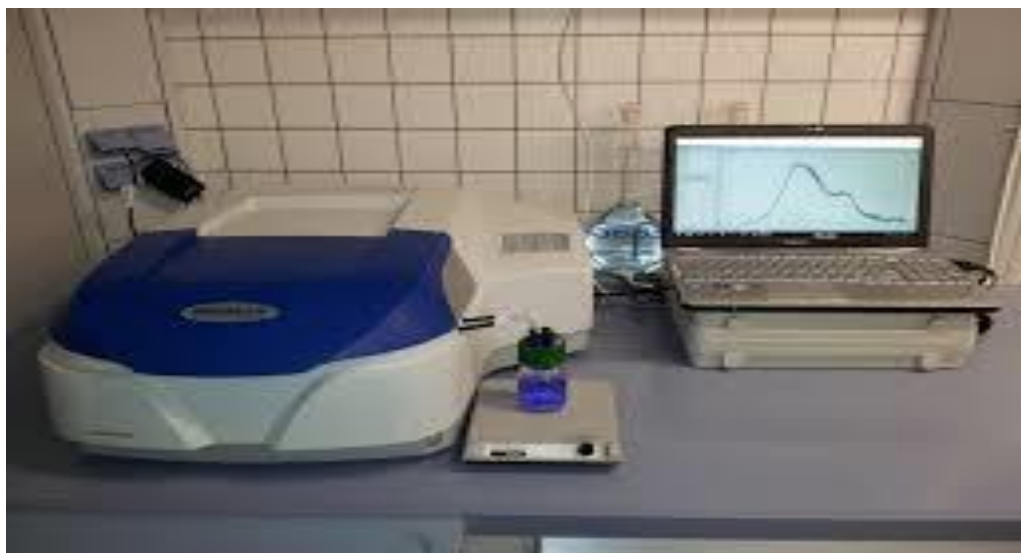


Figure II-1 : Spectrophotomètre UV-visible « Analytik Jena SPECORD 210 plus ».

Le dosage de l'ion plomb, avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe Plomb-PAR (520 nm).

La figure II-2 suivante représente la structure du complexe formé (PAR-Métal) :

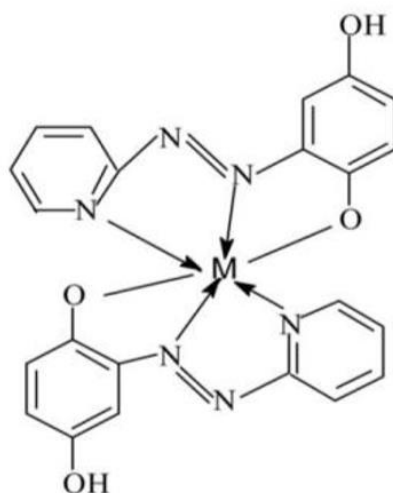


Figure II-2 : Structure du complexe (PAR-Métal).

Pour cela, on met dans des tubes à essais 3 mL de la solution tampon préparée (pH=10), 50 μ L de la solution de plomb à différentes concentrations et 100 μ L de la solution PAR. Pour la référence, on introduit dans un tube à essais 6 ml de la solution tampon préparée (pH=10,0), 100 μ L d'eau distillée à la place de la solution de plomb et 200 μ L de la solution PAR.

Nous avons tracé une courbe d'étalonnage qui nous permettra de trouver la concentration des ions Pb^{2+} après extraction. A cet égard, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations. La courbe d'étalonnage est obtenue en portant sur l'axe des ordonnées les valeurs d'absorbance qui correspondent aux concentrations choisies (axe des abscisses).

Résultats et Discussions

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. INTRODUCTION :

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus pour l'adsorption du plomb «pb⁺²» par un polymère à base de la Polyéthylèneimine modifiée par un groupement organophosphoré «**PEIP**». Différents paramètres ont été optimisés dans le but de déterminer les conditions optimales de ce procédé d'adsorption.

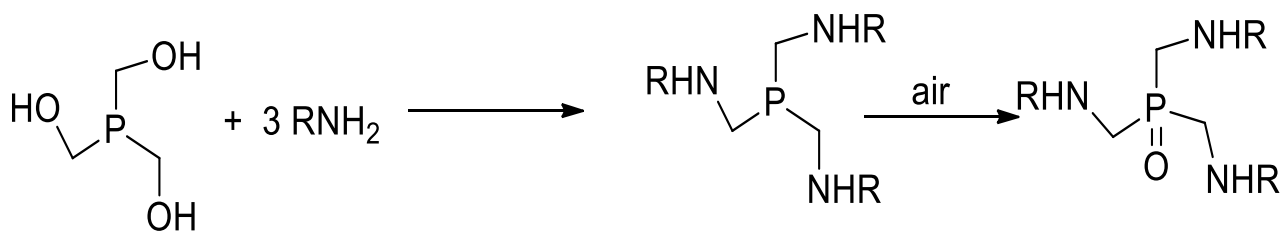
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE «**PEIP**» :

La synthèse de notre extractant est réalisée au laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), ENSICAEN en additionnant deux fonctions amine et phosphore :

La tri (hydroxyméthyl) phosphine «**THMP**» réagit sur les fonctions amines du PEI en conduisant à des phosphines, l'air oxyde ces phosphines en oxydes de phosphine. Le mode opératoire est comme suit :

Sous argon, une solution fraîche de THMP a été ajoutée à une quantité précise de PEI (Lupasol WF, MW = 25 000) dissous dans de l'eau et de l'éthanol. Le mélange est agité et mis au reflux pendant 2 heures, ensuite agité à l'air pendant 20h. L'évaporation sous vide a donné un gel orange.

Le gel a été lavé avec du peroxyde d'hydrogène (5%) avant utilisation.



L'analyse Infrarouge a été effectuée au laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), ENSICAEN.

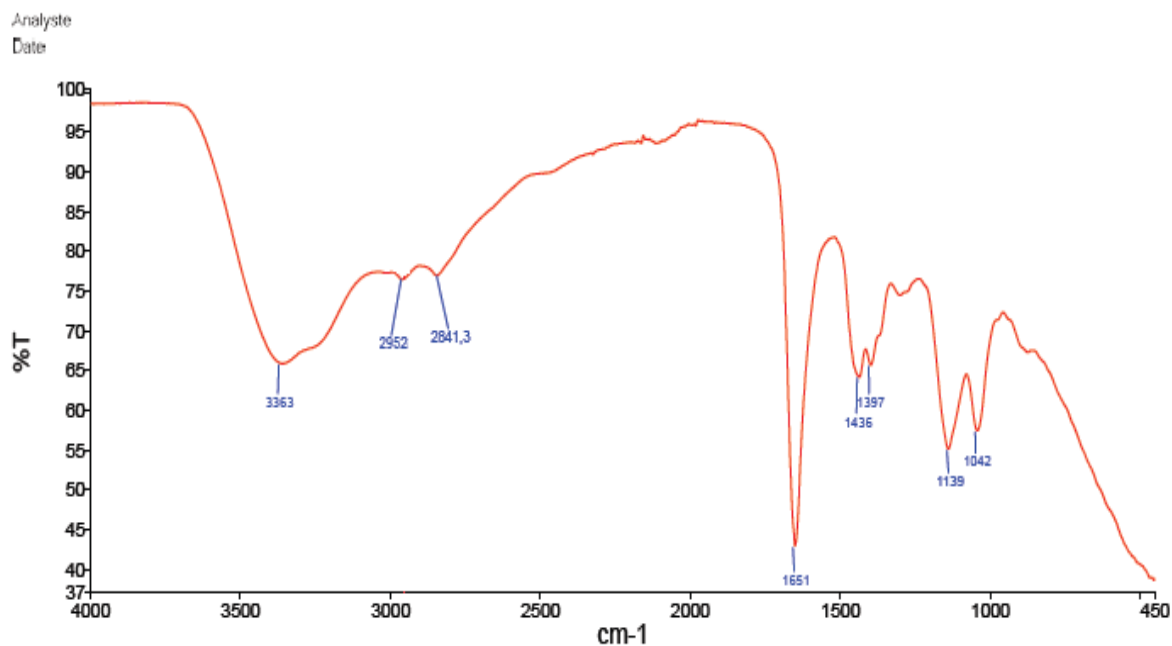


Figure III-1 : Spectre Infra rouge de « PEIP ».

Le spectre Infra rouge présente les bandes suivant :

Bande IR	Liaison
3362	(large, NH),
2952,2841	C sp ³ -H
1651,1436, 1397, 1300	(C-P)
1139	(C-N)
1042	P=O asymétrique

III. ANALYSE UV VISIBLE :

III. 1. Détermination de λ_{max} :

Avant d'entamer notre étude de l'extraction des ions Pb^{2+} , on a d'abord déterminé (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

La solution aqueuse des ions Pb^{2+} absorbe dans le visible à une longueur d'onde maximale égale à **520nm**.

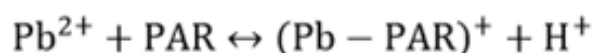
III. 2. Courbe d'étalonnage :

La réaction du PAR avec Pb (II) en solution aqueuse est très rapide pour former un complexe de couleur rose orangé, qui absorbe dans le domaine visible. L'absorbance maximale est enregistrée à $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$.

Le dosage par spectrophotométrie UV-visible nécessite le traçage d'une courbe d'étalonnage. La mesure des absorbances de solutions de Pb^{2+} - PAR à des concentrations préparées avec précision variantes de 8.10^{-5} à $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est réalisée sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution tampon à ajouter = 3 mL de pH = 10,0.
- Volume de la solution de plomb (II) à analyser = 50 μL pour différentes concentrations.
- Volume de la solution de PAR à ajouter = 100 μL , de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- H₂O comme référence à la place de la solution plomb (II).
- $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$.

La réaction de formation du complexe de Pb(II) avec le PAR est donnée ci-dessous :



Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-1 et représentés sur la figure III-1:

Tableau III-1 : *Evolution de l'absorbance des solutions de Pb (II) en fonction de leurs concentrations initiales à $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$.*

[Pb²⁺] (mol.L⁻¹)	10^{-3}	8.10^{-4}	6.10^{-4}	5.10^{-4}	4.10^{-4}	2.10^{-4}	10^{-4}	8.10^{-5}
Absorbance à λ_{\max}	0,5504	0,4560	0,3411	0,3038	0,2422	0,1363	0,0814	0,0865

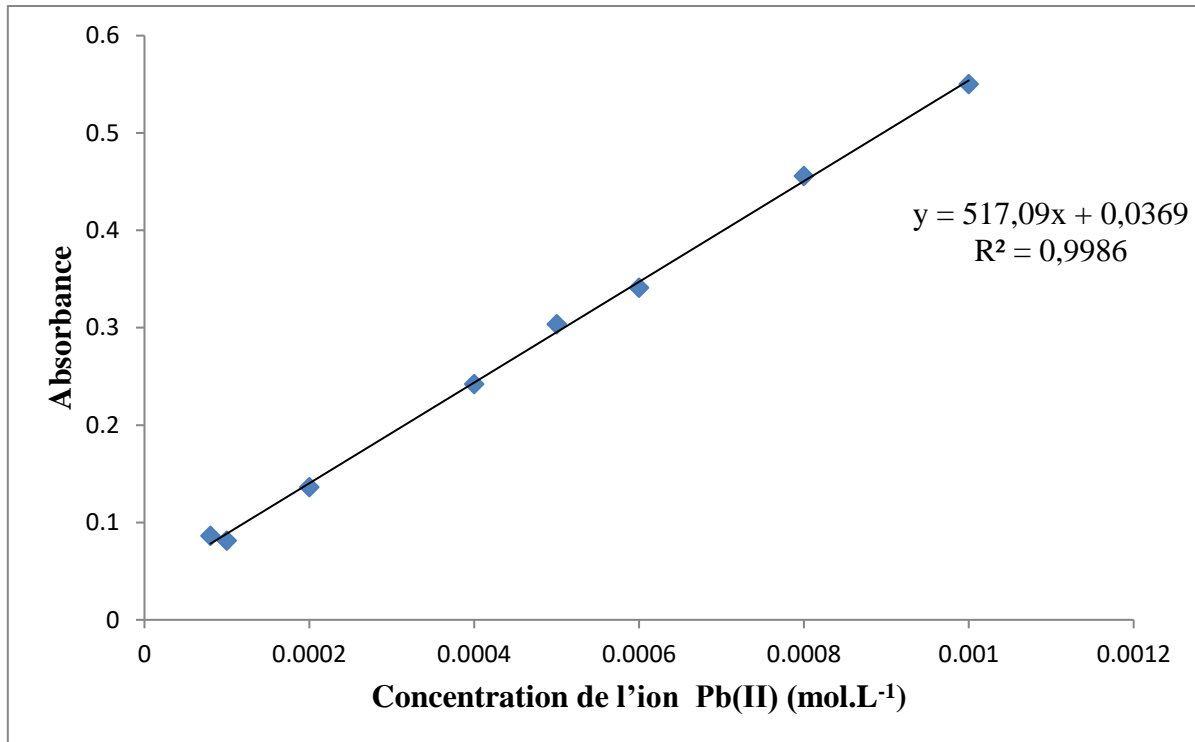


Figure III-2 : Evolution de l'absorbance des solutions d'ions Pb(II) en fonction de leurs concentrations initiales à $\lambda_{max} = 520 \text{ nm}$.

La courbe ci-dessus (figure III-2) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

$$\text{Absorbance} = -\log(I / I_0) = \epsilon L C \dots\dots\dots(28)$$

La droite de Figure III-2 a pour équation la relation suivante:

$$\text{Abs} = 517,09 [\text{Pb}^{2+}] + 0,0369 \dots\dots\dots(29)$$

Avec : R (coefficient de corrélation)= 0,9986.

D'où l'expression qui donne la concentration en Pb(II) pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle $[8. 10^{-5} \text{ et } 1,0 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}]$ est :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{Abs}-0,0369}{517,09} \text{ (en mol.L}^{-1}\text{)} \dots\dots\dots(30)$$

IV. ETUDE DE LA PREDOMINANCE DES ESPECES METALLIQUES DU PLOMB :

La spéciation du cation Pb(II), en phase aqueuse, dépend de sa concentration, du contre ion présent en solution et de l'acidité du milieu. En général, le plomb se présente sous sa forme libre (Pb^{2+}) dans les milieux aqueux légèrement acides, voire neutre (pH=7). Il peut aller même jusqu'au pH égal 7,5 tout dépend de la concentration de l'ion métallique et la nature

du contre ion dont le plomb est associé. Au delà de ce pH, il se forme le complexe d'hydroxyde de plomb hydrosoluble. A pH supérieur à 10, le plomb (II) se précipite.

Le diagramme de la prédominance des espèces de cation Pb (II), présent avec les nitrates comme contre-ions, en fonction du pH (voir figure III-3) a été tracé à l'aide du logiciel MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), qui est une interface Windows aux programmes INPUT-SEDPREDOM de MS-DOS et qui exécute les calculs requis pour créer des diagrammes d'équilibre chimique. La base de données utilisée par le logiciel MEDUSA a été développée en Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Suède.

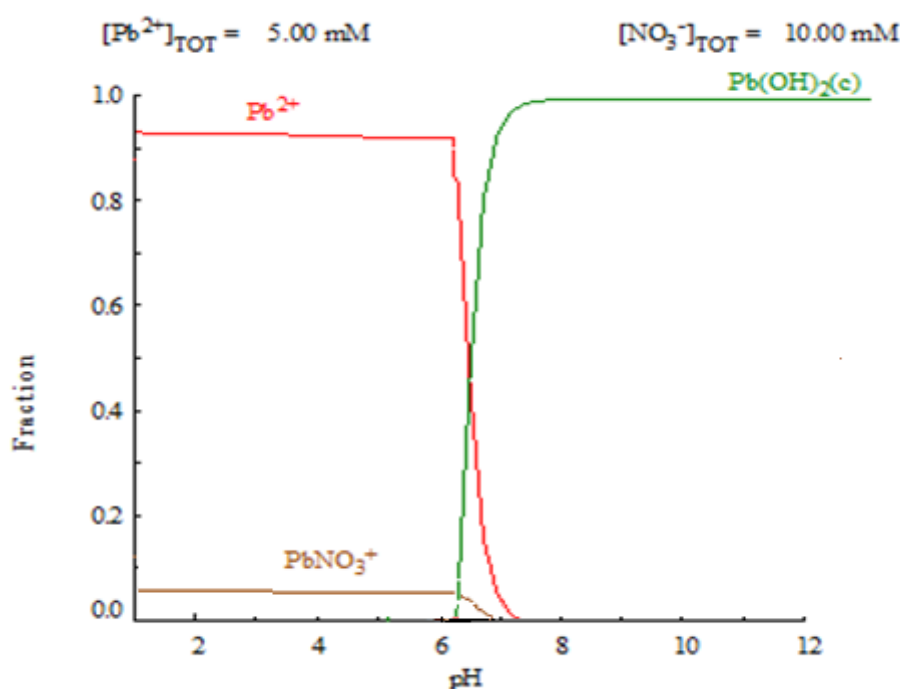


Figure III-3 : Prédominance d'espèces de plomb (II) en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA.

On remarque d'après le diagramme de prédominance (figure III-3) qu'à $pH \leq 6$, une seule espèce majoritaire est présente et c'est le Pb^{2+} libre, et qu'à $pH > 6$ commence la formation des cristaux de $Pb(OH)_2$ qui précipite (faible solubilité).

Dans nos conditions de travail ($1 \leq pH \leq 6$), le nitrate de plomb en solution est entièrement sous forme de Pb^{2+} libre. Donc, le comportement du cation métallique n'influe pas sur le rendement d'extraction et c'est surtout les contraintes imposées à l'extractant qui sont responsables de la variation du rendement d'extraction en fonction du pH initial.

V. EXTRACTION DE L'ION PLOMB (II) PAR LE POLYMERE « PEIP » :

L'extraction de l'ion plomb (Pb^{2+}) à partir d'une solution de nitrate de plomb est réalisée dans des tubes à essais, sous agitation magnétique de 700 tpm avec contact de notre extractant fonctionnalisée par groupement organophosphoré ($m=0,03g$) et de 5mL de solution de Pb(II) sous différentes conditions de temps d'agitation, pH, concentration de l'ion plomb en phase aqueuse, présence d'un sel et température.

V. 1. Effet du temps de contact (la cinétique) :

La cinétique est un préalable à toute étude d'extraction puisqu'elle permet de déterminer le temps minimum qui peut être un temps d'équilibre ou un temps avant relargage au cours de l'extraction. L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre où le maximum d'extraction. L'étude est faite pour deux concentrations différentes de la solution de plomb (1.10^{-3} et 5.10^{-4} mol.L⁻¹).

Le temps d'équilibre est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Pb(II) entre la phase aqueuse et la résine (phase solide).

L'étude de ce paramètre est réalisée pour deux concentrations différentes de plomb (II) (1.10^{-3} et 5.10^{-4} mol.L⁻¹) soumises à des agitations de 700 tpm pendant des temps allant de 2 jusqu'à 180 minutes (min).

Après la séparation des deux phases, la quantité de Pb(II) restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrique UV-Visible. Après calculs, on trace la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation (Figure III-4).

La capacité de sorption (q) de l'ion Pb^{2+} par la résine modifiée est déterminée par la relation suivante:

$$q \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_e) \cdot M \cdot \frac{V}{m} \dots \dots \dots (31)$$

Où : C_0 et C_e sont respectivement les concentrations des ions Pb^{2+} dans la phase aqueuse à l'état initiale et à l'équilibre en mol.L⁻¹,

V est le volume de la solution de plomb (II) à prélevée (5 ml),

M est la masse molaire de $Pb^{2+} = 331,21$ g.mol⁻¹,

m est la masse de la résine (0,03 g).

Tableau III-2 : Résultats de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de plomb (II) pour $[Pb^{2+}] = 10^{-3}$ et 5.10^{-4} mol.L⁻¹.

❖ Pour $[Pb^{2+}] = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ :

t(min)	0	2	5	10	15	20	30	40	60	120	180
R(%)	0	13,40	18,50	23,60	37,86	42,01	47,48	47,34	44,9	42,89	44,31
q(mg/g)	0	2,90	5,45	7,86	10,22	11,67	13,31	13,14	13,00	12,23	12,32

❖ Pour $[Pb^{2+}] = 5.10^{-4}$ mol.L⁻¹ :

t(min)	0	2	10	15	30	40	60	120	180
R(%)	0	20,61	30,80	44,88	54,86	54,37	52,03	50,92	50,77
q(mg/g)	0	5,69	8,50	12,38	15,14	15,01	14,36	14,05	14,01

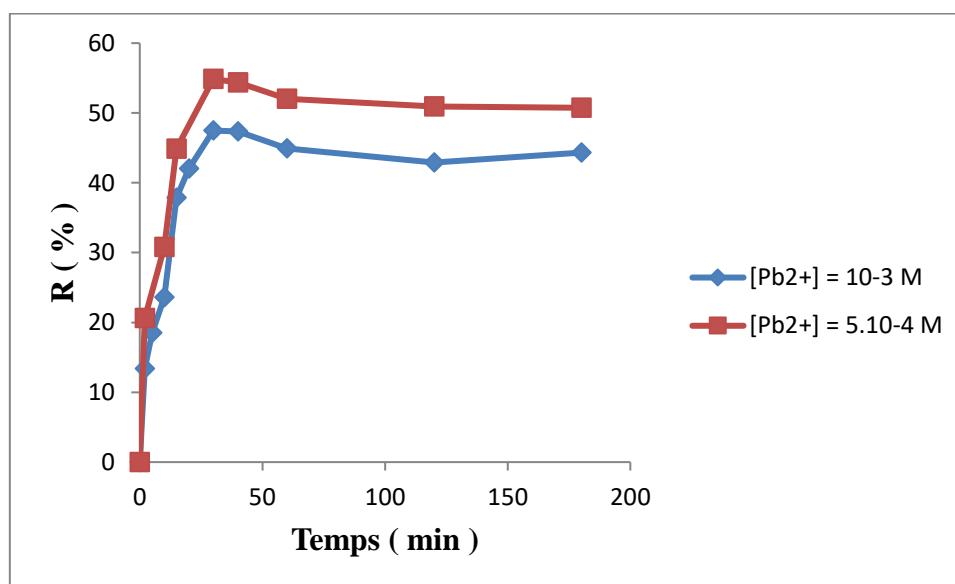


Figure III-4 : Evolution du rendement d'extraction de l'ion plomb par la résine fonctionnalisée en fonction du temps d'agitation; $V = 5$ mL, $m = 0.03$ g, $\varnothing = 700$ tpm.

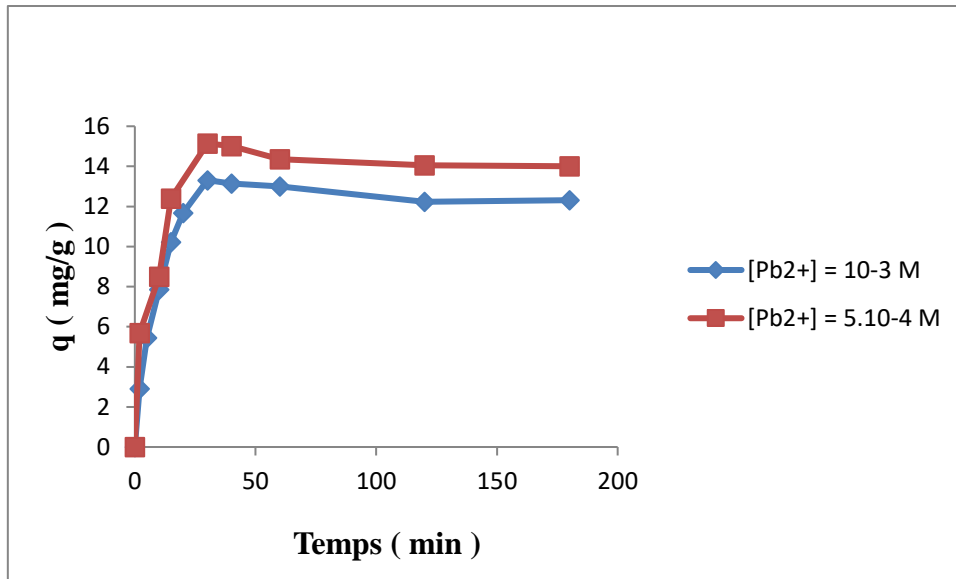


Figure III-5 : Effet du temps d'agitation sur la capacité de rétention de l'ion plomb par la résine fonctionnalisée; $V = 5 \text{ mL}$, $m = 0.03$, $\Phi = 700 \text{ tpm..}$

Les deux courbes (figures III-4 et III-5) peuvent être divisées en trois étapes:

- ❖ Durant la première étape [$t = 0$ à 10 min], La vitesse de sorption est très rapide. : le rendement de l'extraction passe de 0 à $30,80 \%$ et la capacité de sorption passe de 0 à $8,50 \text{ mg/g}$, pour une concentration initiale en plomb égale à $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, en seulement 10 min d'agitation .Cette rapidité est expliquée par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la résine pour la rétention de l'ion Pb^{2+} libre dans la solution, aussi que la phase aqueuse est riche en ion Pb (II).
- ❖ Dans la deuxième étape entre 10 et 30 min , la vitesse d'extraction diminue légèrement, le rendement d'extraction passe de $30,80$ à $54,86 \%$ et la capacité de sorption passe de $8,50$ à $15,14 \text{ mg/g}$ pour une concentration initiale en plomb égale à $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ce stade, il y a moins d'ions plomb en solution aqueuse et les sites actifs sur la résine deviennent de plus en plus inaccessibles par saturation.
- ❖ Durant la troisième étape à $t \geq 30 \text{ min}$ notre résine est saturée dans nos conditions opératoires et la vitesse de sorption n'évolue plus. Ceci est expliqué par l'égalité entre le nombre de moles d'ions plomb (II) qui passent de la phase aqueuse vers la phase solide (extraction) avec celui qui fait le chemin inverse (dissolution).

Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant. Dans notre étude le temps d'équilibre est de 30 min et il est indépendant de la concentration

de plomb en phase aqueuse contrairement à la capacité de sorption qui est dépendante de la concentration en Pb^{2+} .

les capacités de sorption à l'équilibre sont : 15,14 et 13,31 mg/g pour $[Pb^{2+}]_0 = 5.10^{-4}$ et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivement.

V. 2. Effet de pH de la phase aqueuse :

La capacité de sorption d'un matériau extractant dépend de plusieurs facteurs, essentiellement le pH. Ce facteur peut influencer sur le comportement de l'extractant (équilibre acido-basique) et peut aussi agir sur le métal à extraire (espèces prédominantes en fonction du pH de la phase aqueuse).

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur la sorption de l'ion plomb (Pb^{2+}) par la résine PEIP, est réalisée en utilisant plusieurs solutions aqueuses de nitrate de plomb à différents pH initiaux, ajustés par l'ajout de la solution d'acide nitrique HNO_3 ou de base $NaOH$, allant de 1 jusqu'à 6 et en gardant tous les autres paramètres constants. (Temps d'agitation = 30 min, $\emptyset = 700 \text{ rpm}$, $m_{résine} = 0.03 \text{ g}$ et $V = 5\text{mL}$).

L'étude expérimentale a donné des résultats qui sont résumés dans le tableau III-3 et représentés sur la figure III-6 :

Tableau III-3 : Résultats de variation des pH initiaux sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de plomb (II) pour $[Pb^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

pH_i	0	1,13	2	3	4,06	5,2	6,01
R (%)	0	11,58	20,49	82,15	75,60	77,94	77,69

La figure III-6 montre que le rendement de l'extraction de l'ion Pb^{2+} par la résine fonctionnalisée augmente rapidement avec l'augmentation de pH initial, il devient presque constant à un maximum égal à 82,15% à un pH compris entre 2,9 et 3,2.

Après il diminue légèrement, cette diminution peut être expliquée par un échange cationique qui se passe simultanément avec la sorption de Pb^{2+} et aussi sur la prédominance des espèces chimiques présentes pour un intervalle de pH initial. Lorsque le pH dépasse 4 la figure III-6 montre que le rendement d'extraction devient constant.

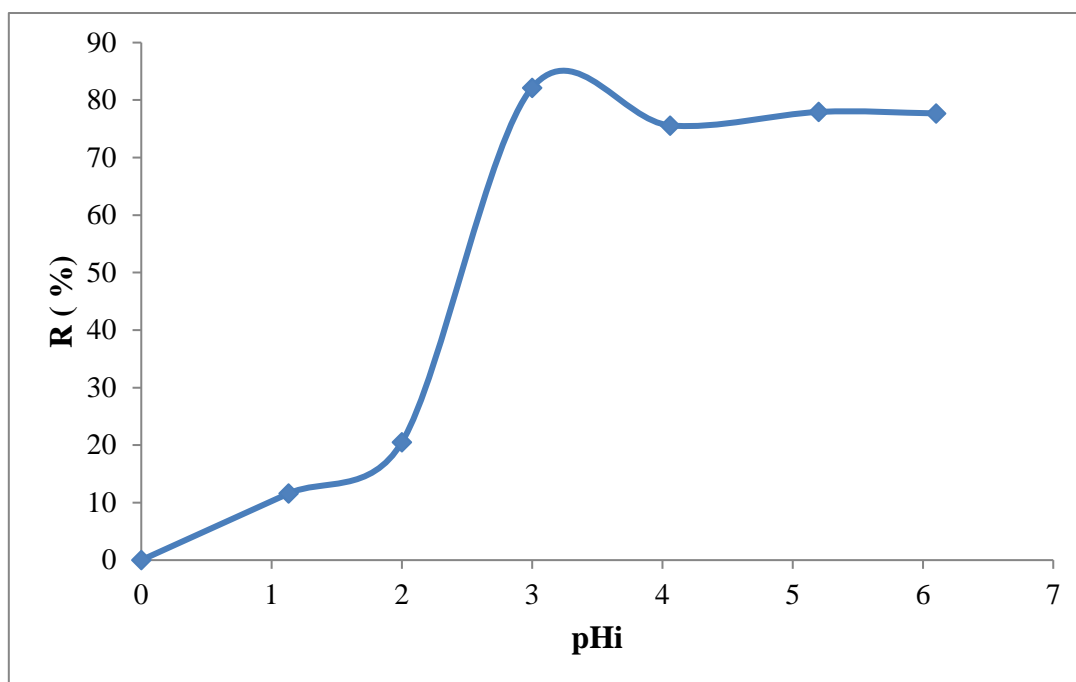


Figure III-6: Variation du rendement d'extraction en fonction du pH initial $m = 0,03g$, $V = 5ml$, $\emptyset = 700\text{ tpm}$, $[Pb^{2+}] = 5.10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$.

Ces constatations peuvent être attribuées soit au comportement de l'extractant (polymère « PEIP ») vis-à-vis du changement du pH en phase aqueuse ou à la spéciation du cation Pb^{2+} (apparition de nouvelles espèces de Pb(II)) en phase aqueuse lorsque le pH change.

A un pH très acide ($pH \leq 2$), le milieu aqueux est riche en ion H_3O^+ et les groupements fonctionnels actifs (P=O, N, et NH) sont bloqués par protonation et ne peuvent ni former de liaison dative, ni échanger leur proton contre le cation Pb^{2+} de la phase aqueuse. On a donc, une compétition entre les ions à se fixer sur la résine, et vu que la concentration des ions H_3O^+ est plus élevée, c'est ces derniers qui vont être mieux retenues.

A pH compris entre 2 et 4, le rendement de sorption augmente ceci est expliqué que les sites actifs sont moins bloqués par les H_3O^+ et l'adsorption des ions Pb^{2+} est plus probable qu'avec les protons.

A $pH > 4$, le rendement d'extraction devient presque constant à une valeur égale à 75,60 %.

VI. ETUDE DES MODELES CINETIQUES :

VI. 1. Modèle du pseudo premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre a pour équation mathématique la relation linéaire (32) suivante:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K_1 t \dots\dots\dots (32)$$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'extractant avec l'analyte.

Les deux courbes de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, pour les deux concentrations initiales en Pb^{2+} , sont représentées dans la figure III-7.

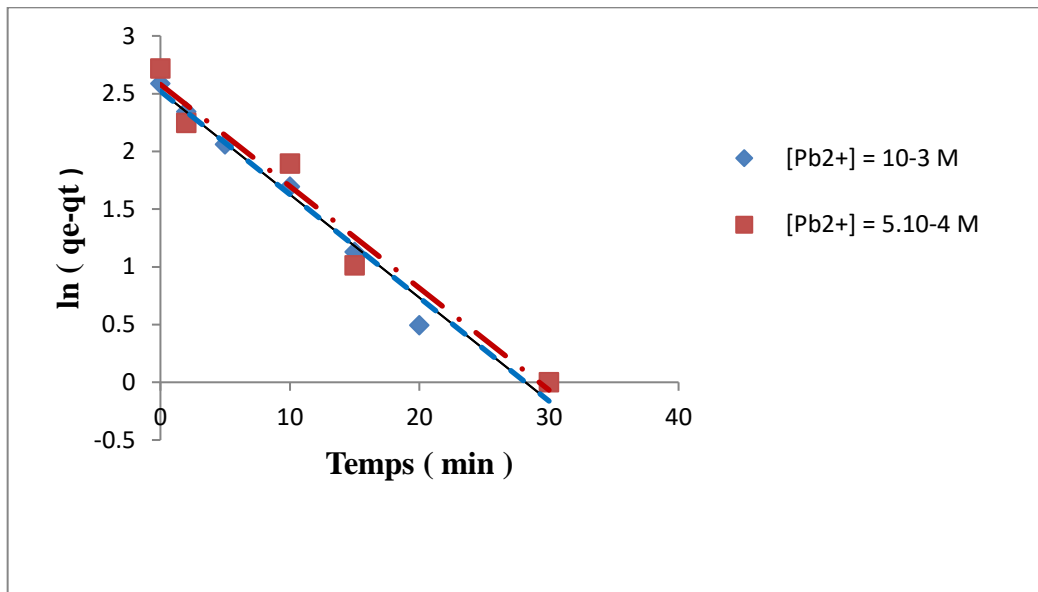


Figure III-7 : Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de l'ion plomb(II), $V = 5 \text{ ml}$, $m = 0.03 \text{ g}$, $\Phi = 700 \text{ rpm}$.

D'après cette figure, on tire les constantes k (constante de la vitesse du processus d'extraction), q_e (capacité de rétention théorique) et R (coefficient de corrélation) représentées dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : les paramètres de l'équation de pseudo premier ordre.

$[Pb^{2+}](\text{mol.L}^{-1})$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	Coefficient de corrélation (R^2)	q_e théorique (mg/g)	q_e expérimentale (mg/g)
10-3	0,0894	0,9832	12,44	13,31
5.10 ⁻⁴	0,0882	0,9687	13,1945	15,1419

Comme le montre le tableau III-4, le coefficient de corrélation (R^2) pour le pseudo-premier ordre est de 0,9832 et 0,9687 pour les concentrations $1 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement.

Les capacités de sorption calculées ne correspondent pas aux données expérimentales trouvées. Tous ces résultats nous permettent de dire que la cinétique de sorption des ions Pb^{+2} n'est pas régie par le modèle du pseudo premier ordre.

VI. 2. Modèle du pseudo second ordre :

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

$$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{qe^2.K2} \right) + \frac{t}{qe} \dots\dots\dots (33)$$

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 deux courbes de t/qt en fonction de t à deux concentrations initiales différentes en Pb^{2+} sont représentées dans la figure III- 8.

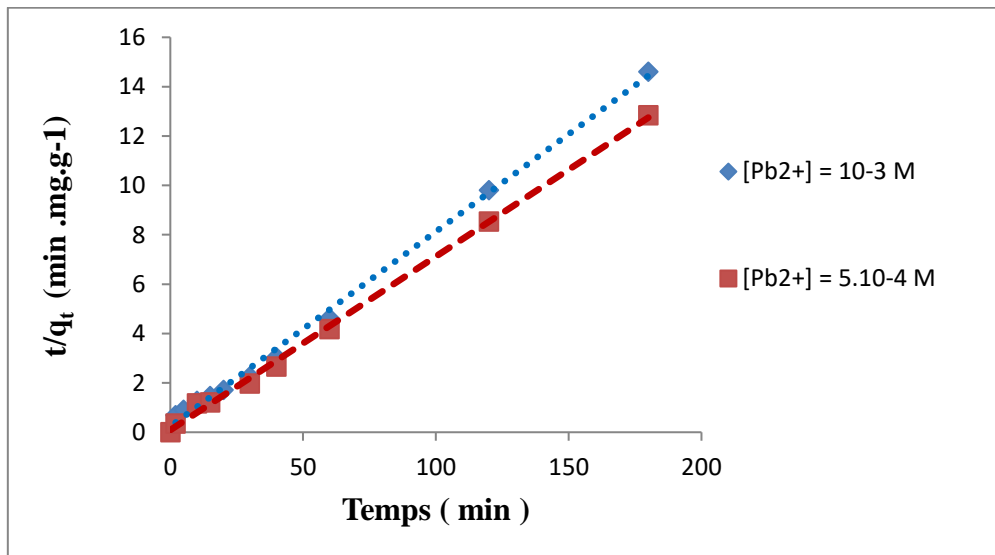


Figure III-8 : Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de Pb^{2+} par la résine fonctionnalisée, $V = 5 \text{ ml}$, $m = 0,03\text{g}$, $\varnothing = 700 \text{ tpm}$.

D'après cette figure, on remarque que les deux courbes sont presque des droites. Les coefficients de corrélation obtenus (tableau III-5) sont élevés (proche de 1), ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion Pb^{2+} par cette résine. Aussi, les capacités de sorption de ces ions (qe) déduites de ce modèle sont proches à celles trouvées expérimentalement (tableau III-5).

Tableau III-5 : Paramètres de l'équation du pseudo second ordre.

[Pb ²⁺] (mol.L ⁻¹)	K ₂ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	Coefficient de corrélacion (R ²)	qe théorique (mg/g)	qe expérimentale (mg/g)
10 ⁻³	0,0265	0,9966	12,67	13,31
5.10 ⁻⁴	0,0548	0,9980	14,22	15,14

VI. 3. Modèle d'Elovich :

Le modèle cinétique d'Elovich a pour équation mathématique la relation linéaire suivante:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t) \dots \dots \dots (34)$$

Ce modèle relie deux paramètres : α qui représente le taux d'adsorption initiale et β qui est lié à la surface recouverte et à l'énergie d'activation.

L'équation d'Elovich (34) a été utilisée pour corrélérer nos données expérimentales en traçant les deux courbes de q_t en fonction de ln (t) à deux concentrations initiales différentes en Pb²⁺ comme le montre la Figure III-9.

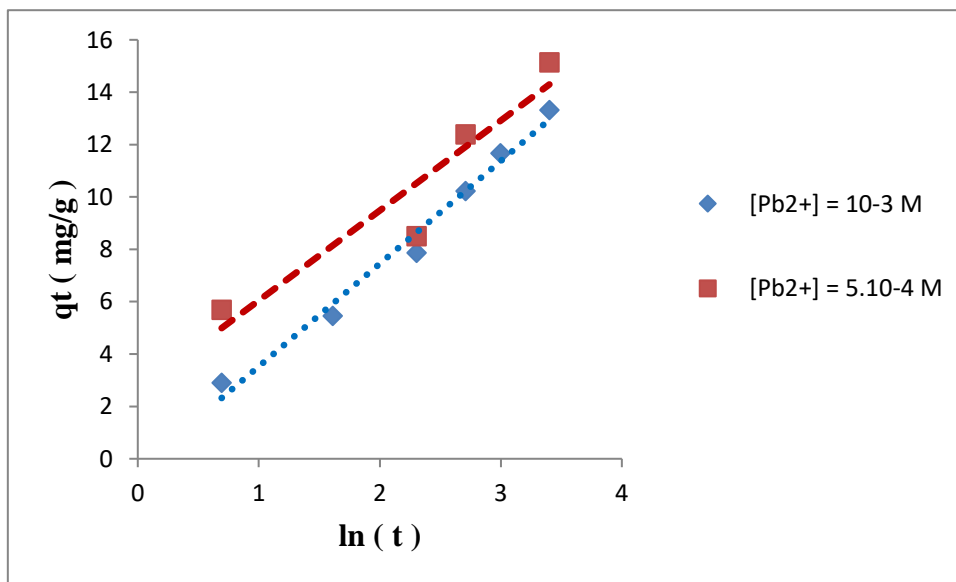


Figure III-9 : Application du modèle d'Elovitch à la cinétique de sorption des ions Pb²⁺ par la résine fonctionnalisée, V =5 ml, m = 0,03g , Ø = 700 tpm

Tableau III-6 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich.

[Pb ²⁺] (mol.L ⁻¹)	Coefficient de corrélacion (R ²)	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β (g.mg ⁻¹)
10 ⁻³	0,9822	3,5456	0,2547
5.10 ⁻⁴	0,8946	7,3419	0,2910

On constate d'après la figure III-9 et le tableau III-6, que ce modèle n'est pas adéquat pour décrire l'équilibre de sorption des ions Pb²⁺ par la résine PEIP.

VI. 4. Modèle de Morris-Weber :

Morris et Weber ont rapporté que si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine. L'équation linéaire de Morris-Weber est donnée comme suit :

$$qt = K_d \cdot t^{1/2} + C_a \dots \dots \dots (35)$$

K_d : constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2})

C_a : constante (ordonnée à l'origine (mg/g).)

La modélisation des données expérimentales par le modèle de Weber et Morris est présentée sur la Figure III-10. La constante de diffusion et le coefficient de corrélation (K_d et R²) sont regroupés dans le tableau III-7. L'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse de sorption est importante.

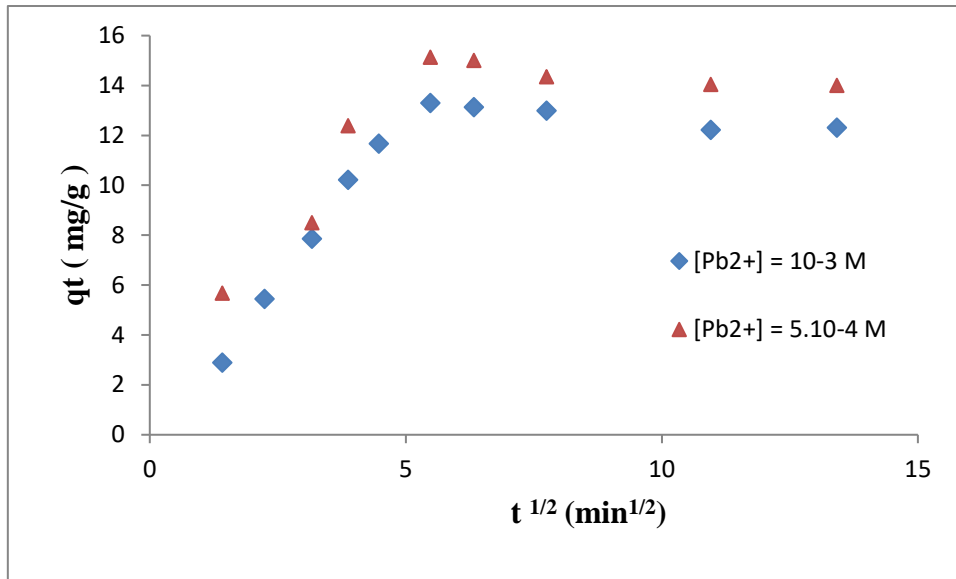


Figure III-10 : Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps; $V = 5 \text{ mL}$, $m = 0.03 \text{ g}$, $\Phi = 700 \text{ tpm}$.

De la figure III-10, on constate que les deux courbes ne passent pas par l'origine, en plus les données expérimentales ne répondent pas à la forme linéaire de la diffusion intra-particulaire. Donc on peut dire que la diffusion intra-particule n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions par la résine PEIP. En outre, on distingue que chacune des deux courbes présente deux paliers. Le premier palier (1ère étape) est attribué à une diffusion des ions Pb(II), au sein des macro-pores de polymère, alors que le deuxième palier (2^{ème} étape) représente la diffusion des ions dans les micropores du polymère.

Tableau III-7 : Paramètres cinétiques du modèle Morris et Weber.

[Pb ²⁺] (mol.L ⁻¹)	Coefficient de corrélation (R ²)	Ka(mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	Ca (mg/g)
10 ⁻³	0,9869	0,6445	6,4027
5.10 ⁻⁴	0,9532	0,5681	8,6749

VI. 5. Modèles de diffusion :

Le processus de diffusion des ions Pb²⁺ dans la résine fonctionnalisée peut se faire en trois étapes distinctes :

1. Le transfert du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface externe ou les macropores du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide,

2. Le transfert de soluté de la surface externe ou des macropores du sorbant vers les micropores ou les régions intérieures du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers la particule,
3. Les interactions entre le soluté et les sites actifs de l'intérieur de l'adsorbant (réactions chimiques).

VI. 5. 1. Diffusion à travers le film liquide :

Si la diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, l'équation 36 est utilisée:

$$-\ln (1 - F) = kt \dots\dots\dots (36)$$

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

$$F = q_t / q_e \dots\dots\dots (37)$$

L'application de cette formule, pour deux concentrations initiales différentes de Pb²⁺ dans la phase aqueuse (10⁻³ et 5.10⁻⁴ mol. L⁻¹), donne les résultats représentés dans la figure III-11 :

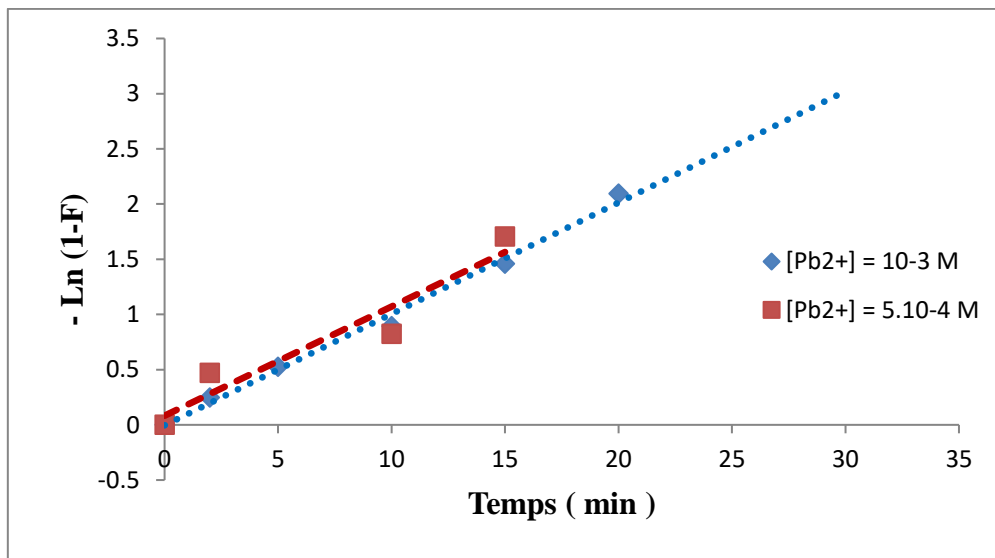


Figure III-11 : Evolution de {-ln (1 - F)} en fonction du temps, V =5 ml, m=0.03 g.

VI. 5. 2. Diffusion à travers le solide :

Si la diffusion des ions Pb²⁺ à travers les pores de la résine contrôle la vitesse d'adsorption, l'équation (38) est appliquée.

$$-\ln (1-F^2) = kt \dots\dots\dots (38)$$

L'application de cette équation, pour deux concentrations initiales différentes en ions Pb^{2+} dans la phase aqueuse (10^{-3} et 5.10^{-4} mol. L^{-1}), donne les résultats représentés dans la figure III-12.

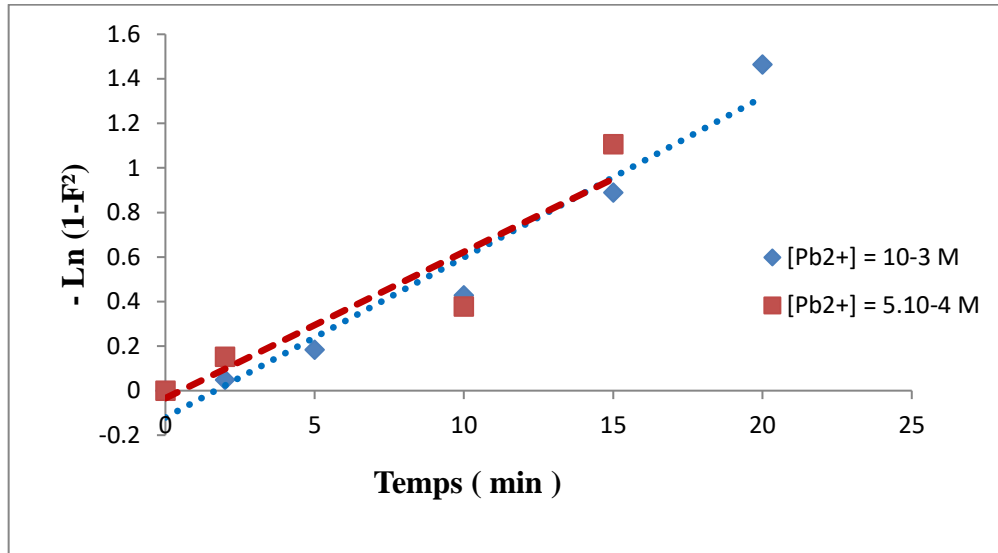


Figure III-12 : Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps, $V = 5$ ml, $m = 0.03$ g, $\varnothing = 700$ μ m.

Dans les deux relations (36) et (38), k est la constante de vitesse donnée par l'expression 39 suivante:

$$k = (D_r \pi / r_0^2) \dots\dots\dots(39)$$

Où : D_r est le coefficient de diffusion dans la phase de résine.

r_0 est le rayon moyen des particules de résine = 0,5 mm.

VI. 5. 3. Diffusion par réaction chimique :

Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels de la résine contrôle le processus d'adsorption, la relation (40) est utilisée.

$$3-3(1-F)^{2/3}-2F = kt\dots\dots\dots(40)$$

L'application de cette formule, pour deux concentrations initiales différentes en ions Pb^{2+} dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure III-13.

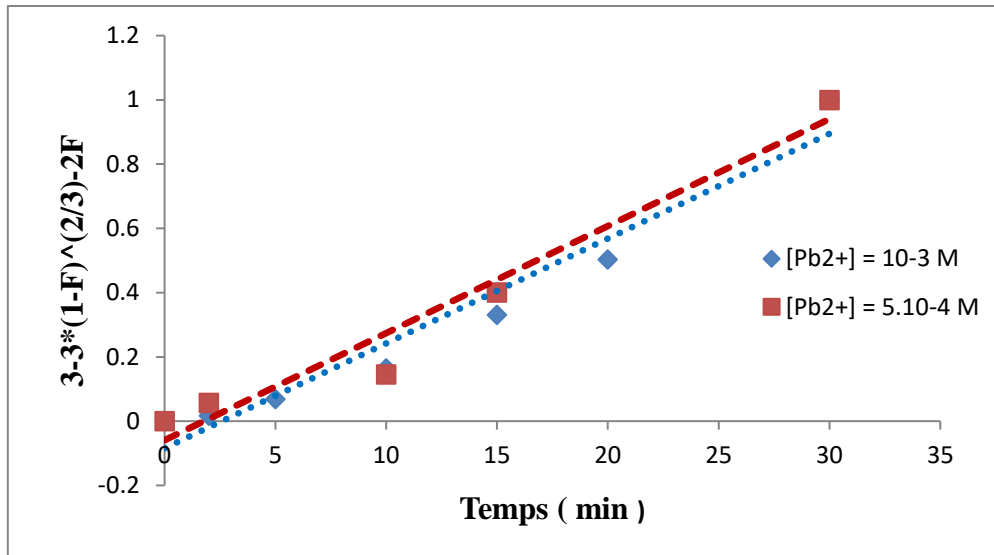


Figure III-13 : Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps, $V = 5 \text{ ml}$, $m = 0.03 \text{ g}$, $\emptyset = 700 \text{ } \mu\text{m}$.

Les équations de régression et les coefficients de corrélation obtenues pour les trois modèles de diffusion par la comparaison entre les équations 36, 38 et 40 et les courbes expérimentales représentés par les figures III-11 , III-12 et III-13 sont résumées dans le tableau III-8 .

Tableau III-8 : les caractéristiques des courbes des trois modèles de diffusion.

Les modèles de diffusions	$[Pb^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$[Pb^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
A travers le film liquide	$Y = 0,1009 t - 0,0044$ $R^2 = 0,9922$	$Y = 0,0988 t + 0,0828$ $R^2 = 0,9588$
A travers le solide	$Y = 0,0719 t - 0,1205$ $R^2 = 0,9555$	$Y = 0,0657 t - 0,034$ $R^2 = 0,8781$
Par réaction chimique	$Y = 0,0326 t - 0,0842$ $R^2 = 0,9544$	$Y = 0,0333 t - 0,0592$ $R^2 = 0,9206$

Les paramètres importants pour chaque modèle de diffusion sont résumés dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Paramètres de diffusion des ions Pb^{2+} .

Les modèles de diffusions	A travers le film liquide		A travers le solide		Par réaction chimique	
	K (min^{-1})	R ²	K (min^{-1})	R ²	K (min^{-1})	R ²
10^{-3}	0,1009	0,9922	0,0719	0,9555	0,0326	0,9544
5.10^{-4}	0,0988	0,9588	0,0657	0,8781	0,0333	0,9206

Du tableau III-9, on remarque que les grandes valeurs des coefficients de corrélations sont obtenus dans le cas de la diffusion à travers le film liquide pour les deux concentrations en ions Plomb.

On peut donc dire que la diffusion à travers le film liquide dicte la vitesse d'extraction des ions Pb^{2+} sur notre polymère « PEIP ».

Pour les deux concentrations différentes d'ion Pb^{2+} , le calcul de la valeur du coefficient de diffusion (D_r) est fait à partir de l'équation (39) qui est donné dans le tableau suivant :

Tableau III-10 : Le coefficient de diffusion.

$[Pb^{2+}]$ (mol.L^{-1})	K (min^{-1})	D_r ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)
10^{-3}	0,1009	$8,0294.10^{-5}$
5.10^{-4}	0,0988	$7,8623.10^{-5}$

Conclusion Générale

Conclusion générale

Afin d'apporter une contribution à la protection de l'environnement en général et au traitement des eaux en particulier, le travail effectué dans cette thèse contribue à l'étude de la sorption des métaux lourds (exemple : Pb^{2+}) à l'état ionique par une résine PolyEthylèneImine Phosphonée (PEIP), par un processus d'extraction liquide-solide.

Le choix de la méthode spectrophotométrique UV-visible pour la quantification des cations est une technique basée sur trois critères qui sont : reproductibilité, sensibilité et précision.

L'application de l'extraction du $Pb(II)$ dans un milieu aqueux nitraté par une résine PEIP a montré que :

- Le rendement d'extraction augmente rapidement avec le temps, l'équilibre est atteint à environ 30 min, et le temps d'équilibre ne dépend pas de la concentration de la phase aqueuse en ion plomb.
- Aussi d'après les coefficients de corrélation (R^2), le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion plomb par cette résine fonctionnalisée. Ainsi, les capacités de sorption des ions Pb^{2+} déduites de ce modèle (théoriques) sont très proches à celles obtenues expérimentalement.
- Le rendement d'extraction du Pb^{2+} augmente avec l'augmentation du pH initial de la phase aqueuse, la meilleure sorption du Pb^{2+} sur la résine a été obtenue à un pH compris entre 2,9 et 3,2.
- Les grandes valeurs des coefficients de corrélations sont obtenues dans le cas de la diffusion à travers le film liquide pour les deux concentrations en ions Pb^{2+} (10^{-3} et 5.10^{-4} M).

Les résultats obtenus montrent que le meilleur taux d'extraction nécessite : un pH entre 2,9 et 3,2 ; un temps de contact égal à 30 min, pour l'extraction du Pb^{2+} par notre résine PEIP.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] P. Duverneuil, B. Fenouille et C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issus des traitements des effluents, Editeur Lavoisier, 1997.
- [2] K. Benyahia, Mémoire du master : Extraction liquide-liquide du Cadmium(II) et de l'ion uranyle par l'acide octadecyle phosphonique, Université de Tlemcen, 2012.
- [3] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001, établissement de la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (JO CEL.331 DU 15.12.2001).
- [4] G. Sposito, Trace metals in contaminated water, *Environmental Science and Technology*. 15 (4) (1981) 396-403.
- [5] M. Dibenedetto et al, Méthode spectrométrique et de caractérisation, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossier SAM. Métaux lourds. (1997) 5.
- [6] Fourest, E. (1993). Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés (Doctoral dissertation, Université Joseph Fourier (Grenoble)).
- [7] E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).
- [8] M. Gérard Miquel et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).
- [9] J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO-. (2005) 2004-59520.
- [10] Gouzy, A., & Ducos, G. (2008). La connaissance des éléments traces métalliques: un défi pour la gestion de l'environnement.
- [11] D. Chapman, *Water quality assessments et FNSPON* second édition. (UNESCO/WHO/UNEP). (1996).
- [12] Huynh, T. M. D. (2009). *Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique* (Doctoral dissertation, Paris Est).
- [13] M. Dietrich Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. le 14 mai (1998).

- [14] DOUAHI, S. (2013). *Contribution à l'évaluation de la pollution marine par les métaux lourds (Cd, Cu, Fe, Pb, Zn) chez la coralline (Corallina officinalis) de la baie de Ghazaouet (W. de Tlemcen)* (Doctoral dissertation).
- [15] R. Naseem, S.S Tahir, *Wat Res.*, 33(11) (2001) 3982–3986.
- [16] *Hand Book of Inorganic Chemicals* Pradyot Patnaik, Ph. DISBN 0-07-049439-8.
- [17] L. Nakib, *Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique*, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2010).
- [18] I. Bodek, W. Lyman, W. Reehl, D. Rosenblatt, *Environmental Inorganic Chemistry Properties, Processes and Estimation Methods*. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988)
- [19] A. Pichard, M. Bison, R. Diderich, B. Doomaert, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, A. Morin, D. Oberon, G. Pepin, S. Tissot, *Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, INERIS, (2003), 90.
- [20] *International chemical safety card. Lead chromate (VI)*. Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003, (1991).
- [21] K.M. Krupka, *Understanding variation in partition coefficient, kd, Values*. Environmental protection Agency. (1999).
- [22] J.M. Links, B.S. Schwartz, D. Simon, K. Bandeen-Roche, W.F. Stewart, *Characterization of toxicokinetics and toxicodynamics with linear systems theory: application to lead-associated cognitive decline*. *Environ. Health Perspect.* 109, (2001), 361–368.
- [23] N. Boulkroune, *Détermination des paramètres d'interactions des espèces présentes lors de la purification de l'acide phosphorique*, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2012).
- [24] Anonyme, *Britannica Encyclopedia*. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, (2007), 2800.
- [25] C. Judson King, *Separation Processes, Introduction*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, coll. « *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* », 2002.
- [26] Leybros J., Fremeaux P. *Extraction solide-liquide – Aspect théoriques*. *Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédés)*, J 2780, 1998.
- [27] Cox M., 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, Bucharest – Romania. 13-15 September 2001.
- [28] G. D. Christian, *Analytical Chemistry*, Ed John Willey and Sons, Chap. 16 (1994).

- [29] I. Belbachir, Mémoire du master : Extraction liquide-solide de Samarium(III) par la résine chelex 100, Université de Tlemcen, 2014.
- [30] J. R. Dean: Extraction techniques in analytical sciences; first edition, UK, 2009.
- [31] V. Camel: Solid Phase Extraction of traces elements, SpectrochimicaActa Part B 58 (2003) 1177–1233.
- [32] N.Barka, thèse de doctorat: L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur les phosphates naturels et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Agadir, Maroc N° 64/2008.
- [33] F. Almardini, thèse de doctorat: Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Poitiers, France, 2008.
- [34] Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, 2002.
- [35] Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E., Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. Desalination 22, 474-481 (2008).
- [36] Chitour C.E., Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2, 2^{ème} édition (2004), OPU, Alger.
- [37] Teresa L-V, Juan M.P., Roberto G., Adsorption studies on titanium dioxide by means of Raman spectroscopy. C. R. Chimie 9, 806-816 (2006).
- [38] B. Saha, R.J. Gill, D.G. Bailey, N. Kabay, M. Arda, React Funct Polym, 60 (2004) 223–244.
- [39] Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. Chemical Eng. Journal 136, 99–107 (2008).
- [40] Mittal A., Kurup Krishnan L., Gupta V.K., Use of waste materials-bottom ash and deoiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 117, 171-178 (2005).
- [41] A. Alrajab: thèse de doctorat: Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, université de Lorraine; France; 2007
- [42] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 142, 449–454 (2007).

- [43] N.Gherbi, thèse de doctorat: étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Constantine, 2008.
- [44] N. FERRAH, Thèse de doctorat : Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), Université de Tlemcen, 2013.
- [45] O. Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimine méthylène phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [46] SHAOPING.H, KEMING.W.U, ZHANGJ.L, HUAXUE.H, HUAXUE.Y.F, Hydrometallurgy 10 (2) 847 (1988).
- [47] Villemin D., Monteil C., Bar N., Didi M. A., "Phosphonated Polyethyleneimines (PEIP) as Multi-Use Polymers". Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Vol 190 (5-6), (2015), pp. 879-890.
- [48] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition, Dunod, Paris (2004).
- [49] Jahanbakhsh Ghasemi, Hossein Peymana and Ali Niazi , Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol in Various Micellar Media Solutions, Journal of the Chinese Chemical Society, 2007, 54, 1093-1097.
- [50] E Y. Hashem, Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, Spectrochimica Acta Part A 58 (2002) 1401–1410].

Résumé

L'extraction liquide-solide est largement utilisée en domaine de l'hydroméallurgie et dans le traitement des effluents aqueux contenant des métaux en faible teneurs, du fait de la simplicité de mise en œuvre, un grand facteur d'enrichissement, un meilleur rendement, voir même une extraction totale, une cinétique de séparation rapide, un faible coût, ainsi de la facilité de régénérer les résines, un processus réversible et une utilisation minable de solvants organiques.

L'objectif de ce travail porte sur l'extraction liquide-solide de plomb (II) par la PolyEthylèneImine Phosphonée (PEIP) dans un milieu nitraté. Les études expérimentales ont été suivi en tenant compte l'influence de certains paramètres opératoires (pH et le temps de contact). Afin de validé la performance de cette résine, on a étudié l'aspect cinétique et diffusionnelle de sorption des ions Pb (II).

Abstract

Liquid-solid extraction is widely used in the field of hydrometallurgy and in the treatment of aqueous effluents containing metals in low levels, due to the simplicity of implementation, a large enrichment factor, a better yield, see even total extraction, fast separation kinetics, low cost, as well as ease of regenerating resins, a reversible process and poor use of organic solvents. The objective of this work concerns the liquid-solid extraction of lead (II) by Phosphonated PolyEthyleneImine (PEIP) in a nitrated medium. The experimental studies were followed taking into account the influence of certain operating parameters (pH and contact time). In order to validate the performance of this resin, we studied the kinetic and diffusional aspect of the sorption of Pb (II) ions.

Key words: Solid liquid extraction, Phosphonated PolyEthyleneImine resin, lead (II), adsorption.

ملخص

يستخدم الاستخراج السائل والصلب على نطاق واسع في مجال التعدين المائي وفي معالجة النفايات السائلة المائية التي تحتوي على معادن بمستويات منخفضة ، بسبب بساطة التنفيذ ، عامل إثراء كبير ، عائد أفضل ، انظر حتى الاستخراج الكلي ، وحركية الفصل السريع ، والتكلفة المنخفضة ، فضلاً عن سهولة تجديد الراتنج ، والعملية القابلة للعكس والاستخدام السيئ للمذيبات العضوية.

الهدف من هذا العمل هو استخلاص الرصاص (II) السائل والصلب بواسطة مادة البولي إيثيلين امين الفوسفونيت (PEIP) في وسط نترات ، وتم إتباع الدراسات التجريبية مع الأخذ في الاعتبار تأثير بعض معاملات التشغيل (pH و وقت الاتصال). من أجل التحقق من صحة أداء هذا الراتنج ، قمنا بدراسة الجانب الحركي والانتشاري لامتصاص أيونات الرصاص (II).

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل صلب ، راتنج بولي إيثيلين فوسفوري ، رصاص (II) ، امتصاص.