

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE ENVIRONNEMENT

### *THEME*

**Extraction et séparation des métaux lourds dans un mélange par  
les bentonites modifiées**

Présenté par : **CHABANE**  
**MOUSSAOUI**

**Ouerdia**  
**Sonia**

Soutenu publiquement, le 07 / 07 / 2019, devant le Jury composé de :

<b>Oukacha</b>	<b>Djamila</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>PRESIDENTE</b>
<b>Mitiche</b>	<b>Lynda</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>EXAMINATRICE</b>
<b>Miraoui</b>	<b>Abdelkader</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>ENCADREUR</b>



vec un énorme plaisir, un  
cœur ouvert et une immense joie que je dédie  
ce modeste travail:

À la mémoire de mon cher père, que Dieu l'accueille dans son vaste  
paradis

À celle qui m'a éclairci le chemin de ma vie et ne cesse pas de  
m'encourager...Ma très chère mère, que Dieu la protège

À mes chers frères et sœurs

À mes beaux frères et belles sœurs

À toutes mes nièces et tous mes neveux

À tous mes amis (es)

À ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

À ma binôme Sonia ainsi toute sa famille

*Ouerdía*





vec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie que je dédie ce modeste travail:

À mes chers parents, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour et ma considération pour les sacrifices qu'ils ont consenti pour mon instruction et mon bien être.

À mes frères : Mourad, Sofiane et Djamel

À ma sœur Lilia et son mari Said et leur petit ange Nélya

À mes amis (es) particulièrement Yasmina pour son aide et le soutien qu'elle m'a témoigné.

À ma binôme ouerdouche ainsi toute sa famille



*Sonia*

## *Remerciements*

**Ce** Travail a été réalisé au sein du *Laboratoire de recherche* (Equipe de Recherche Matériaux et procédés pour l'Environnement) de l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou.

*En* premier lieu, nous tenons tout d'abord à remercier notre encadreur M<sup>r</sup> **MIRAoui Abdelkader**. Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa patience et son soutien qui nous a été précieux afin de mener notre travail à bon port.

*On* adresse nos sincères remerciements à **Mr Sahmoum amar** Professeur à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou et directeur du laboratoire de nous avoir accepté au sein de son laboratoire.

*Nos* remerciements les plus sincères s'adressent à Madame **Oukacha Djamil**a maître de conférence classe A à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et de nous avoir honoré de présider le jury de soutenance. Nos remerciements vont également à Madame **Mitiche Lynda** maître de conférence classe A à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou

*Un* grand merci à tous les membres du Laboratoire en particulier M<sup>r</sup> **MALKI Mohamed** et M<sup>r</sup> **AIT KHALDOUN Ibrahim** pour leur encouragement et leur sympathie et les moments passés ensemble. Qu'ils trouvent ici l'expression de nos remerciements les plus distingués.

*Dans* l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.

**Merci**

# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## *Chapitre 1: Extraction liquide-solide*

I-Introduction .....	3
II- Les techniques d'extraction .....	3
III- Extraction liquide - solide.....	3
III-1 Principe de l'extraction liquide- solide.....	3
III-2 Protocole de l'extraction liquide- solide.....	4
III-3 Paramètres de l'extraction liquide - solide.....	5
III-4 Avantages de l'extraction liquide-solide .....	5
III-5 Domaines d'application .....	6

## *Chapitre 2: Adsorption*

I- Introduction .....	7
II- Adsorption.....	7
III- Les types d'adsorption.....	7
III-1 Adsorption physique (ou physisorption).....	7
III-2 Adsorption chimique (ou chimisorption).....	7
IV- Comparaison entre la chimisorption et la physisorption .....	8
V- Les adsorbants.....	8
VI- Mécanismes d'adsorption.....	8
VII- Modèles d'isothermes d'adsorption.....	9

## *Chapitre 3: les bentonites*

I- Introduction .....	11
II- Propriétés physico-chimiques de la bentonite.....	11
III- La structure de la bentonite.....	12
IV- Utilisation de la bentonite.....	13
V- Préparation de la bentonite sodique (BS).....	13
VI- Modification de la bentonite par l'aliquat 336 .....	14

## *Chapitre 4: Revue sur les métaux lourds*

I- Introduction .....	15
II- Métaux lourds.....	15

III- Le plomb .....	16
III- 1 Propriétés physico-chimiques du plomb .....	16
III- 2 Effet du plomb sur l'environnement .....	16
III- 3 Effet du plomb sur la santé.....	17
IV- Le cadmium .....	17
IV-1 Propriétés physico-chimiques du cadmium .....	18
IV-2 Effet du cadmium sur l'environnement .....	18
IV-3 Effets du cadmium sur la santé .....	18

### *Chapitre 5: Spectroscopie d'absorption atomique*

I-Introduction .....	19
II- Principe.....	19
III -L'appareillage .....	20

#### *Le protocole expérimental*

I- Introduction .....	21
II- Réactifs et produits utilisés .....	21
III- Appareils et instruments de mesure .....	22
IV- Préparation de la solution .....	22
IV-1 Préparation de la solution mère $Pb^{+2}/Cd^{+2}$ à 20 ppm.....	22
V- Procédé d'extraction .....	22
V-1 Etude cinétique de l'extraction .....	23
VI- Etude paramétrique de l'extraction .....	24
VI-1 Etude du pH initial .....	24
VI-2 Effet de la concentration initiale .....	24
VI-3 Effet de la Force ionique .....	24
VI-4 Effet de la vitesse d'agitation (Mécanique et magnétique) .....	24
VI-5 Effet de la température .....	24
VII- Etude de l'élution .....	25
VII-1 Saturation des extractants .....	25
VII-2 Choix de l'éluant .....	25
VII-3 Effet de la concentration de l'éluant .....	25

## *Résultats et discussions*

I-Introduction .....	26
II- Extraction liquide-solide du plomb(II) et du cadmium(II) par la bentonite sodique et la bentonite aliquat 336 .....	26
II-1 Détermination du temps de contact .....	26
II-2 Etude cinétique de sorption des ions Pb(II) et Cd (II) .....	28
II-3 Etude de la diffusion des ions Pb(II) et Cd(II) .....	30
III- Etude paramétrique .....	33
III-1 Effet du pH initial de la solution aqueuse .....	33
III-2 Effet de la concentration initiale en Pb (II) et Cd(II) .....	34
III-3 Effet de la force ionique de la phase aqueuse .....	38
III-4 Effet de la vitesse d'agitation (mécanique et magnétique) .....	39
III-5 Effet de la température .....	40
IV- Etude de l'élution du Pb(II) et Cd(II) .....	42
IV-I Nature de l'éluant .....	42
IV-2 Effet de la concentration de l'éluant .....	43
Conclusion générale .....	44
Références bibliographiques .....	46

## *Symboles & Abréviations*

**Abs** : Absorbance.

**[A]<sub>L</sub>** : La concentration du soluté A dans la phase liquide.

**[A]<sub>S</sub>** : La concentration du soluté A dans la phase solide.

**BS** : La bentonite sodique.

**B336** : La bentonite modifiée par l'aliquat 336.

**C<sub>0</sub>** : La concentration initiale de métal dans la phase aqueuse.

**C<sub>e</sub>** : La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

**C<sub>élution</sub>** : La concentration du plomb et du cadmium après traitement par les acides.

**Ca**: Calcium.

**Cd(II)**: Cadmium.

**CEC** : Capacité d'échange cationique.

**CdS**: Sulfate de cadmium.

**CdCl<sub>2</sub>**: Chlorure de cadmium.

**CdO**: Oxyde de cadmium.

**Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O**: Nitrate de cadmium tétra hydraté.

**D** : Le coefficient de distribution(ou de partage).

**EPS** : Extraction en phase solide.

**ELL** : Extraction liquide-liquide.

**F** : Le nombre unidimensionnel ( $q_t/q_e$ ).

**h** : Heures.

**I<sub>0</sub>** : Intensité initiale.

**I** : Intensité transmise.

**K** : Constante de vitesse.

**K<sub>L</sub>** : Constante d'équilibre de Langmuir.

**K<sub>F</sub> et n** : Constante de Freundlich.

**l** : Épaisseur de la cuve.

**M** : La masse molaire du métal (g/mol).

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

**min**: Minute.

**Mg**: Magnésium.

**Na**: Sodium.

**Pb**: Plomb

**Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**: Nitrate de plomb.

**ppm**: Partie par million.

**pH**: Potentiel d'hydrogène.

**PbS**: Sulfure de plomb.

**PbSO<sub>4</sub>**: Sulfate de plomb.

**PbCO<sub>3</sub>**: Carbonate de plomb.

**q** : La capacité de sorption (mg/g).

**q<sub>t</sub>** : La capacité d'adsorption à l'instant t.

**q<sub>m</sub>** : La quantité maximale d'une substance adsorbée.

**R** : Coefficient de corrélation.

**SAA** : Spectrométrie d'absorption atomique.

**SAAF** : Spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

**SAAE** : Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

**T** : Température.

**t** : Temps.

**tpm** : Tour par minute.

**V** : Le volume de la solution aqueuse (l).

**Ø** : Vitesse d'agitation molaire.

**λ** : La longueur d'onde d'adsorption (nm).

**v**: Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>).

**ε** : Le coefficient d'extinction molaire.

**ΔH**: Variation de l'Enthalpie (cal/mol).

**ΔS**: Variation de l'Entropie (cal/mol.K).

**ΔG**: Variation d'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs).

## *Liste des figures & tableaux*

- Figure 01: Les quatre étapes de l'extraction en phase solide.
- Figure 02: Les différentes étapes du mécanisme d'adsorption.
- Figure 03: Structure multi-échelle de la montmorillonite.
- Figure 04: Principe de fonctionnement de la SAA.
- Figure 05: Représentation schématique de l'appareillage de SAA.
- Figure 06: Procédé d'extraction du Pb(II) et du Cd(II) par les bentonites modifiées.
- Figure 07: Rendement d'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées en fonction du temps de contact.
- Figure 08 : Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées.
- Figure 09: Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées.
- Figure 10: Le tracé linéaire de la diffusion du Pb(II) et Cd(II) à travers le film des bentonites modifiées.
- Figure 11: Le tracé linéaire de la diffusion intraparticule du Pb(II) et Cd(II) par les bentonites modifiées.
- Figure 12: Le tracé linéaire de la réaction chimique du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées.
- Figure 13: Rendement d'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées en fonction du pH.
- Figure 14: La capacité de sorption de Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées en fonction de  $[Pb/Cd]_0$ .
- Figure 15: Isotherme de Langmuir pour l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées.
- Figure 16: Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées.
- Figure 17: Effet de la force ionique sur la sorption du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées.
- Figure 18: Effet de la nature et la vitesse d'agitation sur la sorption du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées.

Figure 19: Effet de la température sur la sorption du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées.

Figure 20: L'évolution de l'équation thermodynamique de l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées

Figure 21: Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution des bentonites modifiées.

Figure 22: Effet de la concentration des éluants sur la désorption de Pb(II) et Cd(II) par les deux bentonites.

Tableau 01: Distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 02: Propriétés de la bentonite sodique de Maghnia.

Tableau 03: Caractérisation physico-chimiques du plomb.

Tableau 04: Caractérisation physico-chimiques du cadmium.

Tableau 05: Paramètres cinétiques de sorption de Pb (II) et Cd (II) selon les deux modèles cinétiques.

Tableau 06: Paramètres des modèles diffusionnels appliqués à l'extraction du Pb(II) et Cd(II) par les bentonites modifiées.

Tableau 07 : La comparaison de la capacité d'adsorption du plomb(II) entre les bentonites modifiées et celle de différents adsorbants rapportés dans la littérature.

Tableau 08 : La comparaison de la capacité d'adsorption du cadmium (II) entre les bentonites modifiées et celle de différents adsorbants rapportés dans la littérature.

Tableau 09: Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich.

Tableau 10 : Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ).

# Introduction Générale

### Introduction générale

L'environnement connaît un problème de pollution qui est devenu prioritaire dans le monde, à cause de la contamination par les métaux lourds. Afin de diminuer les risques d'exposition à ces éléments qui sont nocifs pour la santé de l'être humain et peuvent se répercuter sur la faune animale; les lois environnementales sont devenues plus sévères, surtout pour les rejets industriels (cosmétiques, plastiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, etc.). Pour cela, le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds est devenu une étape importante avant de les libérer dans la nature.

La science séparative est devenue un des plus grands axes demandé à l'échelle industrielle, vue la diversité des domaines et la variété des rejets qui sortent. Pour cela de nombreux procédés d'élimination et de récupération de métaux présents dans les effluents aqueux se sont développés tels que l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la précipitation, l'échange ionique et l'extraction par solvant. L'inconvénient principal des procédés d'extraction par solvant est lié à la perte d'extractant résultant de sa partielle dissolution dans la phase aqueuse, qui peut renforcer la pollution et induire des limitations économiques.

L'extraction en phase solide (EPS) est une technique alternative très performante en matière de préconcentration des métaux en faible teneurs à partir de solutions aqueuses, car elle présente : un grand facteur d'enrichissement, un meilleur rendement, voir même une extraction totale, une cinétique de séparation rapide, un faible coût, un processus réversible et une utilisation faible de solvants organiques.

L'utilisation du charbon dans l'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation d'autres adsorbants à base de matériaux naturels abondants, c'est le cas des argiles.

La bentonite qui fait l'objet de notre travail désigne généralement un minéral argileux constitué essentiellement de montmorillonite. Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

L'objectif de ce travail porte sur l'extraction en phase solide des cations métalliques plomb(II) et cadmium(II). On a étudié l'extraction de ces deux métaux lourds présents dans le même milieu par deux bentonite modifiées : une avec le sodium et l'autre avec l'aliquat 336.

Le manuscrit est divisé en trois parties. Une partie théorique qui porte sur le procédé d'extraction solide-liquide et l'adsorption, sur les deux extractants utilisés dans cette étude, une revue sur la pollution par les métaux lourds et l'effet du plomb et du cadmium sur l'environnement et l'être humains, et la technique d'analyse utilisée dans ce travail.

La partie expérimentale commence par une présentation des appareils utilisés, avec une description de l'ensemble des expériences menées, les produits utilisés, la préparation des différentes solutions de cations métalliques.

Dans la partie résultats et discussion de cette étude, on a abouti à des résultats permettant de déterminer les différents paramètres influents sur l'extraction liquide-solide et les conditions optimales pour avoir une bonne extraction.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale et perspective.

# Partie Théorique

## **I-Introduction**

Avec le développement de la chimie dans tous les domaines (métallurgie, agroalimentaire, ...etc.) et la diversification de polluants en quantité et qualité, le développement de nouvelles méthodes plus sélectives et plus efficaces est devenu donc nécessaire. Plusieurs procédés se sont développés. [1]

Parmi les procédés et les techniques de séparation et de purification les plus utilisés, on cite les séparations par adsorption, par électrolyse, par précipitation, par extraction...etc.

## **II- Les techniques d'extraction**

L'extraction est une technique de séparation en génie chimique, elle utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de ces propriétés chimiques et/ou physiques.[2] Le moyen d'extraction doit être non ou peu miscible avec les composants principaux du mélange alors que le composé à extraire doit posséder plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange. Suivant la manière et le moyen utilisé, on a plusieurs techniques.

## **III- Extraction liquide - solide**

L'extraction liquide- solide est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide- liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide organique (exemple: résines) ou minérale (exemple : zéolithe). La technique d'extraction liquide - solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquides et solides. [3]

### **III-1 Principe de l'extraction liquide- solide**

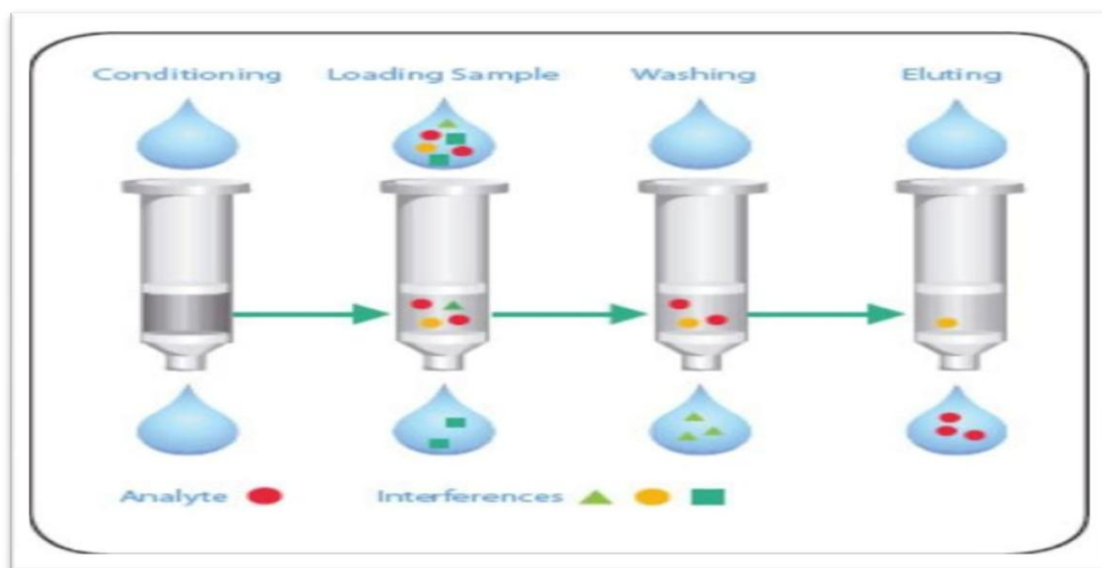
L'extraction liquide- solide est un procédé de transfert de matière d'un ou plusieurs espèces métalliques libres ou complexés d'une phase liquide vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que les molécules qui retiennent les

solutés sont greffées ou imprégnées sur une phase solide qui est généralement une résine macroporeuse [4].

### III-2 Protocole de l'extraction liquide- solide

Généralement, l'extraction en phase solide se déroule en quatre étapes:

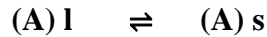
- ❖ La première étape est le conditionnement par des lavages préliminaires de la résine (support) afin d'éliminer les contaminants (impuretés et produits résiduels de synthèse) piégés dans les pores. Elle permet d'activer les sites de rétention et la solvatisation des groupements fonctionnels pour favoriser les échanges entre le soluté et la phase solide.
- ❖ La seconde étape est la fixation de l'analyte (sorption en surface et en profondeur) de l'échantillon sur la phase solide. Le but est de provoquer une rétention quantitative des analytes d'intérêts sur le solide, pour un maximum d'efficacité, le contact entre la phase solide et l'échantillon doit être optimal.
- ❖ L'étape suivante est le lavage de la phase solide afin d'éliminer les interférents faiblement retenus. Un choix du solvant de faibles forces éluantes est conseillé pour n'éluer que les interférents et de conserver la structure et la morphologie de la phase solide.
- ❖ La dernière étape est celle de l'élution. Il est préférable d'utiliser un éluant modéré capable d'entraîner la totalité du soluté et en évitant la dégradation de la matrice solide. Le choix de l'éluant est aussi guidé par sa facilité d'évaporation, son effet sur l'environnement et sa comptabilité avec la technique de récupération de l'analyte qui suivra. [5]



**Figure 01:** Les quatre étapes de l'extraction en phase solide

### III-3 Paramètres de l'extraction liquide - solide

- **Coefficient de partage  $D$** : Le soluté A se partage entre les deux phases liquide et solide, d'où l'équilibre suivant s'établit:



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

Le coefficient de distribution (partage) est défini par la relation (i) suivante:

$$D = \frac{[A]_l}{[A]_s}$$

- **Le temps de mise en solution** : C'est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre du partage du métal entre les deux phases.
- **Rendement de l'extraction** : Le rendement de l'extraction est exprimé en pourcentage %. Le % d'extraction du soluté A est défini comme suit:

$$\text{Rendement d'extraction \%} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

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

$$q \left( \frac{mg}{g} \right) = (C_i - C_e) \cdot V \cdot \frac{M}{m}$$

Où:

$C_i$  : La concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mol/l).

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

$V$  : Le volume de la solution aqueuse (5 ml).

$M$  : La masse molaire de métal.

$m$  : La masse de l'extractant solide (0.01g).

### III-4 Avantages de l'extraction liquide-solide

- ❖ Technique moins polluante car elle permet de limiter les pertes en polluants et en solvants et demande moins de transvasement (surtout lorsqu'ils sont très volatils).
- ❖ Rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par simple filtration).

- ❖ Plus de sélectivité en raison d'un grand nombre de phases solides et différents mécanismes de rétention.
- ❖ Optimisation de l'extraction par la possibilité de faire varier ou ajuster la phase solide.
- ❖ Plus économique (faible consommation de solvant).
- ❖ Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.
- ❖ Possibilité d'automatiser.
- ❖ Haute uniformité dans le traitement des échantillons. [7]

### **III-5 Domaines d'application**

Pratiquement, tous les domaines de l'analyse sont concernés par l'extraction liquide-solide:

- L'analyse des résidus (pesticides, herbicides, etc.) dans la biosphère, les effluents, les aliments etc. en particulier lorsque ces composés sont présents à l'état de trace.
- La recherche et l'extraction de composés toxiques (aflatoxine dans l'arachide).
- La purification des composés médicamenteux et des métabolites dans le sérum, les urines pour les études pharmacologiques.
- La préparation des échantillons en biologie médicale: stéroïdes urinaires, nucléosides, vitamines, peptides, protéines, acides biliaires, médicaments, etc.
- Tout traitement d'échantillon contenant des protéines, car leur élimination est ainsi réalisée facilement et rapidement, comparativement aux méthodes classiques de déprotéinisation par précipitation. [8]

## **I- Introduction**

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, ...etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine des faibles concentrations.

L'adsorption est utilisée dans différentes industries (pétrolières, pétrochimiques, chimiques...) et dans des applications pharmaceutiques et environnementales. [9]

## **II- Adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface. L'analyte est retenu sur la surface du solide suite à des interactions superficielles. Ces interactions sont de nature physique ou chimique. [10]

## **III- Les types d'adsorption**

Selon la nature des forces impliquées, on distingue deux types principaux d'adsorption:

### **III-1 Adsorption physique (ou physisorption)**

L'adsorption physique ou de "Van Der Waals" est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. [11]

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. [12]

### **III-2 Adsorption chimique (ou chimisorption)**

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par des températures élevées. [13]

**IV- Comparaison entre la chimisorption et la physisorption**

**Tableau 1:** Distinction entre l'adsorption physique et chimique. [14]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques: Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique..	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouche	Uniquement monocouches

**V- Les adsorbants**

- ❖ Les charbons actifs.
- ❖ Les zéolithes.
- ❖ Les gels de silice.
- ❖ Les alumines activées.
- ❖ Les argiles activées. [15]

**VI- Mécanismes d'adsorption**

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en 4 étapes élémentaires successives:

- 1/ Transfert de la phase externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2/ Transfert de soluté à travers le film liquide vers la surface des grains pour former le film liquide vers la surface des grains pour former le film liquide externe (diffusion extra-granulaire de la matière).
- 3/ Transfert de la surface externe poreuse de la matière vers sites actifs (diffusion intra-granulaire de la matière).
- 4/ Adsorption de la molécule aux sites actifs de l'adsorbant. [16]

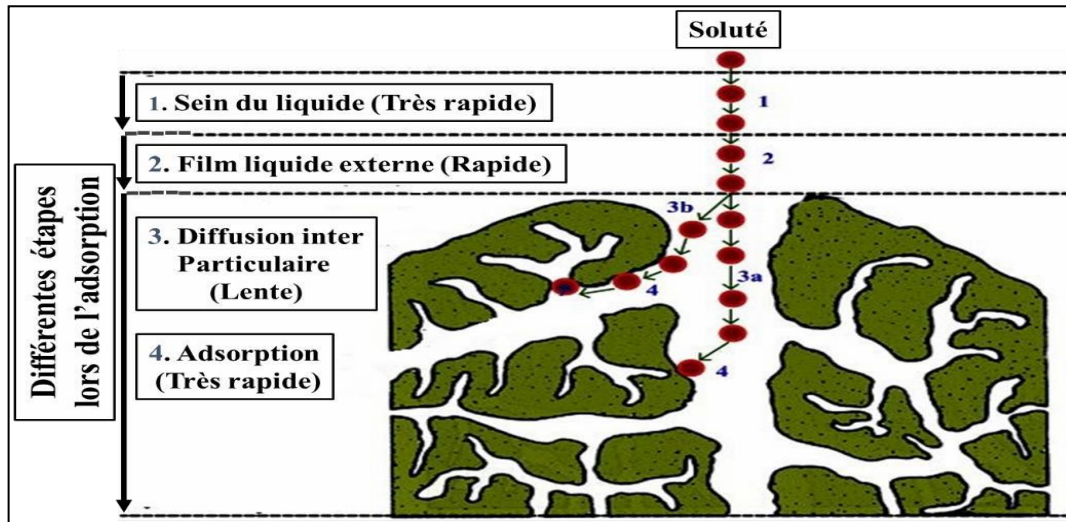


Figure 02: Les différentes étapes du mécanisme d'adsorption

## VII- Modèles d'isothermes d'adsorption

### ➤ *Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre*

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

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

$K_1$  : Constante de vitesse

$q_t$  : Capacité d'adsorption à l'instant  $t$  et  $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation précédente nous donne:

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

### ➤ *Modèle cinétique du pseudo seconde ordre*

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

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

Après l'intégration on trouve:

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

➤ **Isotherme de Freundlich :**

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

$$q_e = K_F C_e^n$$

Avec :

$K_F$  et  $n$  sont des constantes de Freundlich

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

L'équation de Freundlich est correspondant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e$$

➤ **Isotherme de Langmuir :**

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

- Adsorption se produit uniquement en monocouche
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$q_e$ : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre et  $q_m$  : Quantité maximum de substance adsorbée

$C_e$ : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

$K_L$ : Constante d'équilibre de Langmuir

La linéarisation de cette équation donne : [17]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m}$$

## I- Introduction

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute:

$\text{Si}_4(\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x)(\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O})(\text{Ce}_x, n\text{H}_2\text{O})$  ou  $\text{Si}_4(\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x)(\text{H}_2\text{O})_n$  avec :

$\text{R} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}.$

$\text{Ce}$  (cations échangeables) =  $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}.$

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (**Abdelouhab et al, 1988**). [18]

## II- Propriétés physico-chimiques de la bentonite

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). [19]

### a/ La capacité d'échange cationique CEC

La montmorillonite est sa capacité d'adsorber certains cations et de les maintenir dans un état d'échange, cela signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par le traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus communs sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ . En effet, si l'argile est placée dans une solution d'un électrolyte donné, un échange se produit entre ions de l'argile X et ceux de l'électrolyte (Y<sup>+</sup>) [20].

### b/ Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. [19]

*c/ Dispersions*

La propriété commune aux argiles est de disperser dans l'eau pour former des suspensions plus ou moins solides. Inversement, lorsqu'on évapore progressivement des suspensions argileuses, celles-ci s'agglomèrent en formant des agrégats assez durs. La dispersion est le résultat de l'interaction entre l'eau et le cation échangeable, particulièrement le Sodium.

*d/ Flocculation*

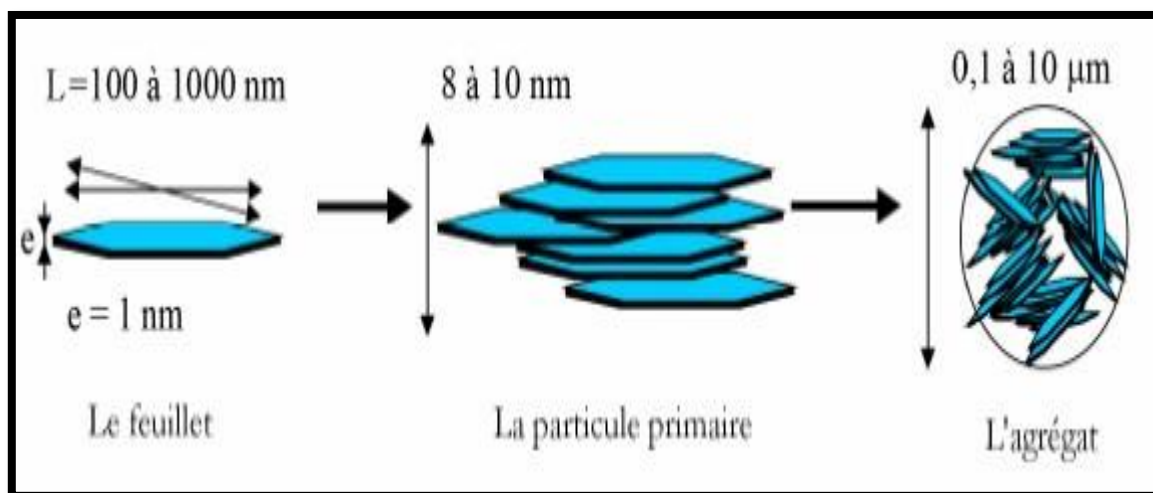
La flocculation est le contraire de la dispersion, c'est le phénomène ou l'ensemble des particules se rassemblent au fond du récipient, suite à l'addition d'un agent flocculation.

*e/ Colloïdalité*

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées. [19]

*f/ Surface spécifique*

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspond à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en  $\text{m}^2$  par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée. [19]

**III- La structure de la bentonite**

**Figure 03:** Structure multi-échelle de la montmorillonite. [20]

#### IV- Utilisation de la bentonite

La bentonite est l'argile industrielle la plus utilisée en raison de son principal composant de montmorillonite qui lui confère une capacité d'absorption et de gonflement très élevées qui sont exploités dans différents domaines dont :

- La protection de l'environnement
- Le forage
- La céramique
- Le raffinage du pétrole
- Le génie civil
- La pharmacie et le cosmétique. [19]

#### V- Préparation de la bentonite sodique (BS)

Pour la préparation de la bentonite sodique, 120 g de bentonite sont dispersés dans 1,5 L d'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium 0,3 M, bicarbonate de sodium 1 M et chlorure de sodium 2 M) à pH = 7,3.

Le mélange est chauffé sous agitation à une température de 75°C pendant 20 minutes. On ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Après 15 minutes d'agitation, l'autre moitié de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  est ajoutée, soit 15 g. Le mélange refroidi est centrifugé à 6000 tr/min pendant 15 minutes. Le culot de bentonite est lavé deux fois par HCl 0,05 M (1,5 L) pendant 3 à 4 heures. Après centrifugation, la bentonite est redispersée dans 2,5 L d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$  :10 volumes) pendant une nuit, puis chauffée à 70°C pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique,

L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution NaCl (0,5 M). Par échange d'ions, on obtient la bentonite sodique. Les ions  $\text{Cl}^-$  gênants sont éliminés par lavage à l'eau permutée (3 fois).

La bentonite- $\text{Na}^+$  recueillie est séchée à 60°C à l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur.

La capacité d'échange cationique (CEC déterminée par la méthode d'acétate d'ammonium) et la surface spécifique BET augmente, respectivement, de 70 mEq/100g et 50  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la bentonite naturelle à 98 mEq/100g et 95  $\text{m}^2/\text{g}$  de la bentonite sodique.

## VI- Modification de la bentonite par l'aliquat 336

Pour la modification des bentonites par l'aliquat 336, le protocole suivant a été adapté :

- dans un ballon de 1000 ml, on agite 40 g de bentonite sodifiée et 400 ml d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).
- La quantité nécessaire d'aliquat 336 (0,02 M) qui assure la stoechiométrie surfactant/argile égale à 2 CEC est ajoutée progressivement. La valeur de CEC de notre bentonite est égale à 91 meq/100 g.
- On laisse le mélange pendant 24 h à température ambiante sous agitation.
- Après l'opération de pontage, les bentonites sont récupérées par filtration sous vide, lavées en deux étapes : d'abord 6 fois avec l'eau distillée et ensuite 6 fois avec le mélange eau/éthanol (50/50 en volume). La présence d'ion chlorure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent.
- Après lavage, la bentonite est séchée à 60°C pendant 24 heures et puis elle est broyée dans un broyeur à boulets.
- Après broyage, elle est conservée dans des flacons en verre teintés pour les tests d'adsorption ultérieurs.

## I- Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte.

La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

## II- Métaux lourds

Les éléments traces métalliques abusivement appelés métaux lourds sont des métaux (**Cd**, **V**, **Pb**, **Ni**) ou des éléments non métalliques présents à l'état de traces dans la croûte terrestre, qui sont classés comme substances dangereuses pour l'environnement et/ou pour l'homme. [22]

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels caractérisés par une densité élevée, supérieure à  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ , une bonne conductivité de chaleur et de l'électricité.

Dans la science environnementale, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic(**As**), le chrome (**Cr**), le manganèse(**Mn**), le mercure (**Hg**) le molybdène (**Mo**), le plomb (**Pb**), l'étain (**Sn**), le fer (**Fe**), le cobalt, le nickel(**Ni**), le cuivre(**Cu**), le zinc(**Zn**), le cadmium (**Cd**) et le platine(**Pt**).

On distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques:

- ❖ **Métaux essentiels** : Souvent oligo-éléments indispensables à l'état de trace mais peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil (ex : **Cu**, **Zn**, **Mn**, **Fe**, **Ni**, **Co**, **Mo**).
- ❖ **Métaux toxiques** : Eléments ayant un caractère polluant et des effets pour les organismes vivants même à faible concentration et n'ont aucun effet bénéfique (ex : **Pb**, **Hg**, **Cd**). [23]

### III- Le plomb

Le plomb est un élément métallique de symbole Pb, il appartient au groupe (VIIB) de la classification périodique des éléments. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées. [24]

On le trouve dans des minerais comme la galène (PbS), la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>). C'est un métal bleu grisâtre, très mou très malléable et ductile, il possède quatre isotopes naturels stables. [25]

Pendant la 1<sup>ère</sup> partie du siècle, le plomb a été utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et la peinture, dans la seconde moitié du siècle, l'utilisation dominante était liée aux carburants automobiles, le plomb étant ajouté à l'essence comme antidétonant. [24]

#### III- 1 Propriétés physico-chimiques du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau 01 suivant:

**Tableau 01:** Caractéristiques physico- chimiques du plomb

Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Densité	18.26g.cm <sup>-3</sup>
Volume molaire	13 cm <sup>-3</sup> .mol <sup>-1</sup>
Masse atomique	207.2 g. mol <sup>-1</sup>
Température de fusion	327°C
Température d'ébullition	1755°C
Isotope plus stable	Pb, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> PB

#### III- 2 Effet du plomb sur l'environnement

- ❖ Le plomb est un produit chimique dangereux car il provoque des nuisances pour notre environnement, il est classé parmi les métaux les plus étudiés au monde du fait de sa toxicité. [26]
- ❖ L'excès de ce métal dans l'environnement induit à des troubles physiologiques, biochimiques, diminuant la photosynthèse des plantes et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance; comme il peut être absorbé passivement par les racines des végétaux et peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. [27]

- ❖ Il s'accumule aussi dans le corps d'organismes aquatiques et ceux du sol, ils souffrent par conséquence d'un empoisonnement au plomb. C'est un contaminant de l'environnement, toxique et écotoxique dès les faibles doses. [26]
- ❖ Les particules de plomb provenant des effluents industriels se transportent à des distances considérables dans l'atmosphère et sont une source majeure de contamination environnementale. [28]

### III- 3 Effet du plomb sur la santé

Le plomb est fortement toxique, par ingestion et inhalation. Les infections au plomb sont nombreuses, avec en particulier le saturnisme.

L'intoxication au plomb peut se manifester par différents effets:

- ❖ *Effets physiologiques:* Visant surtout les reins, les os, le cœur et le sang, il constitue un grand risque pour les bébés, les jeunes enfants et les femmes enceintes peuvent affecter le développement fœtal et retarder la croissance.
- ❖ *Effets neurologiques:* Troubles neurologiques qui ont pour symptômes: Perte de mémoire et aussi des troubles du déficit de l'attention, des troubles d'apprentissage, des problèmes de comportement et d'autres problèmes de développement.
- ❖ *Effets cancérogènes :* Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) à classé le plomb et ses dérivés dans la catégorie 2B (Potentiellement cancérogène pour l'homme). [28]

### IV- Le cadmium

C'est un élément chimique blanc argent, légèrement bleuté appartenant à la famille des métaux de transition de symbole **Cd** et de numéro atomique **48** appartenant au groupe **12** et période **5** et au bloc **d** de la classification périodique.

Il n'existe pas à l'état natif, il s'agit d'un élément relativement rare dans la croûte terrestre mais il est obtenu comme sous produit de raffinage du plomb, zinc et cuivre. Il se retrouve principalement sous forme de chlorure de cadmium ( $\text{CdCl}_2$ ), oxyde de cadmium ( $\text{CdO}$ ), sulfate de cadmium ( $\text{CdS}$ ).

Le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, dans l'industrie électronique et chimique, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques et des alliages. [29]

### IV-1 Propriétés physico-chimiques du cadmium

Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium sont données dans le tableau 02 suivant:

**Tableau 02:** Caractéristiques physico-chimiques du cadmium. [30]

Configuration électronique	[Kr] 4 d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
Densité	8.6g.cm <sup>-3</sup>
Volume molaire	13 cm <sup>-3</sup> .mol <sup>-1</sup>
Masse atomique	112.4 g. mol <sup>-1</sup>
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Isotope plus stable	<sup>106</sup> Cd, <sup>108</sup> Cd, <sup>110</sup> Cd, <sup>111</sup> Cd, <sup>112</sup> Cd, <sup>114</sup> Cd et <sup>116</sup> Cd

### IV-2 Effet du cadmium sur l'environnement

Le cadmium est toxique pour les poissons, les invertébrés et les plantes d'eau douce. Sa toxicité dépend des paramètres de la qualité de l'eau, aussi que la dureté.

### IV-3 Effets du cadmium sur la santé

Une exposition de courte durée à des concentrations de cadmium supérieures aux concentrations maximales recommandées peut causer des nausées, des vomissements, de la diarrhée, des crampes musculaires, de la salivation, des troubles sensoriels, des liaisons hépatiques, des convulsions, un état de choc et de l'insuffisance rénale. Lors d'une exposition prolongée à des concentrations supérieures aux limites recommandées, le cadmium peut entraîner de l'emphysème, des dommages aux reins et au foie et le ramollissement des os. [31]

## I-Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques classiques (volumétriques et gravimétriques) et / ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques,...). Les méthodes spectroscopiques sont des techniques analytiques permettant une identification rapide de la composition chimique plus que les dosages conventionnels. Ils permettent des analyses simultanées de différents composants très rapidement, une petite quantité d'échantillon peut être récupérée. La plus couramment utilisée est : **la Spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF)** et **l'électrothermique (SAAE)**...etc. [32]

## II- Principe

Les techniques de spectrométrie d'absorption atomique (SAA) reposent sur le fait qu'un petit élément absorbe une lumière de longueur d'onde caractéristique, l'amenant à laisser de l'état fondamental à un état excité. La quantité d'énergie lumineuse absorbée correspond au nombre d'atomes d'analyse dans le chemin optique. Cette technique est étalonnée en introduisant des concentrations connues d'atomes convertis dans le trajet optique et en faisant un graphique d'absorption en fonction de la concentration. [32]

L'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique utilise la loi de Beer Lambert (éq 1) selon laquelle l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. [33]

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (1)$$

**Avec:**

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.

$I$  : Intensité du faisceau émergent de la solution.

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (l/mol.cm).

$l$  : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

$C$  : Concentration de la solution à analyser (mol/l).

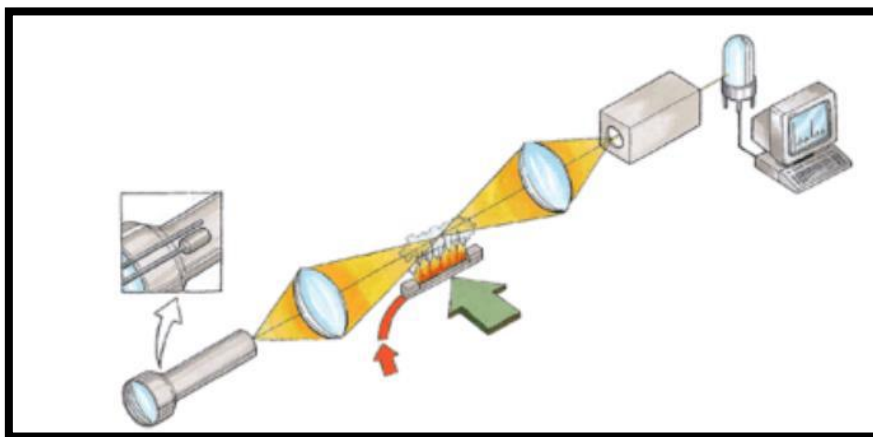


Figure 04: Principe de fonctionnement de la SAA

### III -L'appareillage

La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) est une méthode de dosage, elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre) dans des échantillons liquides. L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental.

Un échantillon liquide est introduit sous forme d'aérosol dans une flamme, lors de la traversée de la flamme, les atomes à l'état fondamental vont absorber le rayonnement spécifique émis par une source lumineuse. La mesure de cette absorption est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à doser et permet donc de déterminer la concentration de l'élément dans la solution par rapport à une gamme de calibration.

L'appareil utilisé est un spectromètre Shimadzu 6800 et les différentes parties de l'appareil sont illustrées dans la figure 05.

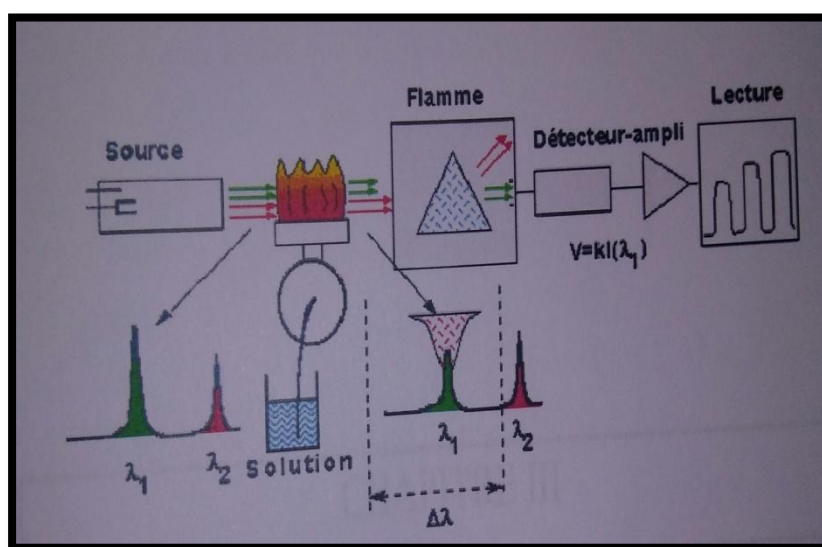


Figure 05: Représentation schématique de l'appareillage de SAA

# Protocole Expérimental

### I- Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que la méthode d'analyse utilisée.

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'extraction liquide-solide du plomb(II) et du cadmium(II) dans un mélange bimétallique par deux bentonites modifiées : par le sodium (la bentonite sodique, BS) et par l'aliquat 336 (la bentonite aliquat336, B336).

Plusieurs tests d'extraction ont été réalisés pour étudier les effets et les paramètres suivants:

- Effet du temps d'agitation.
- Effet du pH initial de la phase aqueuse.
- Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en cations métalliques.
- Effet de l'ajout d'un sel (force ionique).
- Effet de la vitesse d'agitation (mécanique et magnétique).
- Effet de la température.

Ainsi que les paramètres suivants sur la désorption des deux métaux retenus par les deux extractants:

- Effet de la nature de l'éluant.
- Effet de la concentration de l'éluant.

La quantité du Pb(II) et du Cd(II) extraite est analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

### II- Réactifs et produits utilisés

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de ce travail sont:

- Nitrate de Plomb (II)  $Pb(NO_3)_2$ , 99%, (Panreac)
- Nitrate de Cadmium (II)  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
- Nitrate d'ammonium  $NH_4NO_3$ , 98.5%,(Merk)
- Nitrate de sodium  $NaNO_3$  (Merk)
- Acide acétique  $CH_3COOH$
- Acide sulfurique  $H_2SO_4$ , 95-98%, (Sigma-Aldrich)
- Acide nitrique  $HNO_3$ , 65%
- Acide chlorhydrique  $HCl$  35-38% (Reagent)
- Hydroxyde de sodium  $NaOH$

### III- Appareils et instruments de mesure

- Micropipette de volumes variables 100-500  $\mu\text{l}$
- Verreries ordinaires (béchers, erlenmeyers,...) et de mesure (pipettes, fioles jaugées,...)
- Agitateur mécanique.
- Balance analytique
- Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température
- Spectrophotomètre d'absorption atomique
- pH mètre
- Barreau magnétique

### IV- Préparation de la solution

#### IV-1 Préparation de la solution mère $\text{Pb}^{+2}/\text{Cd}^{+2}$ à 20 ppm

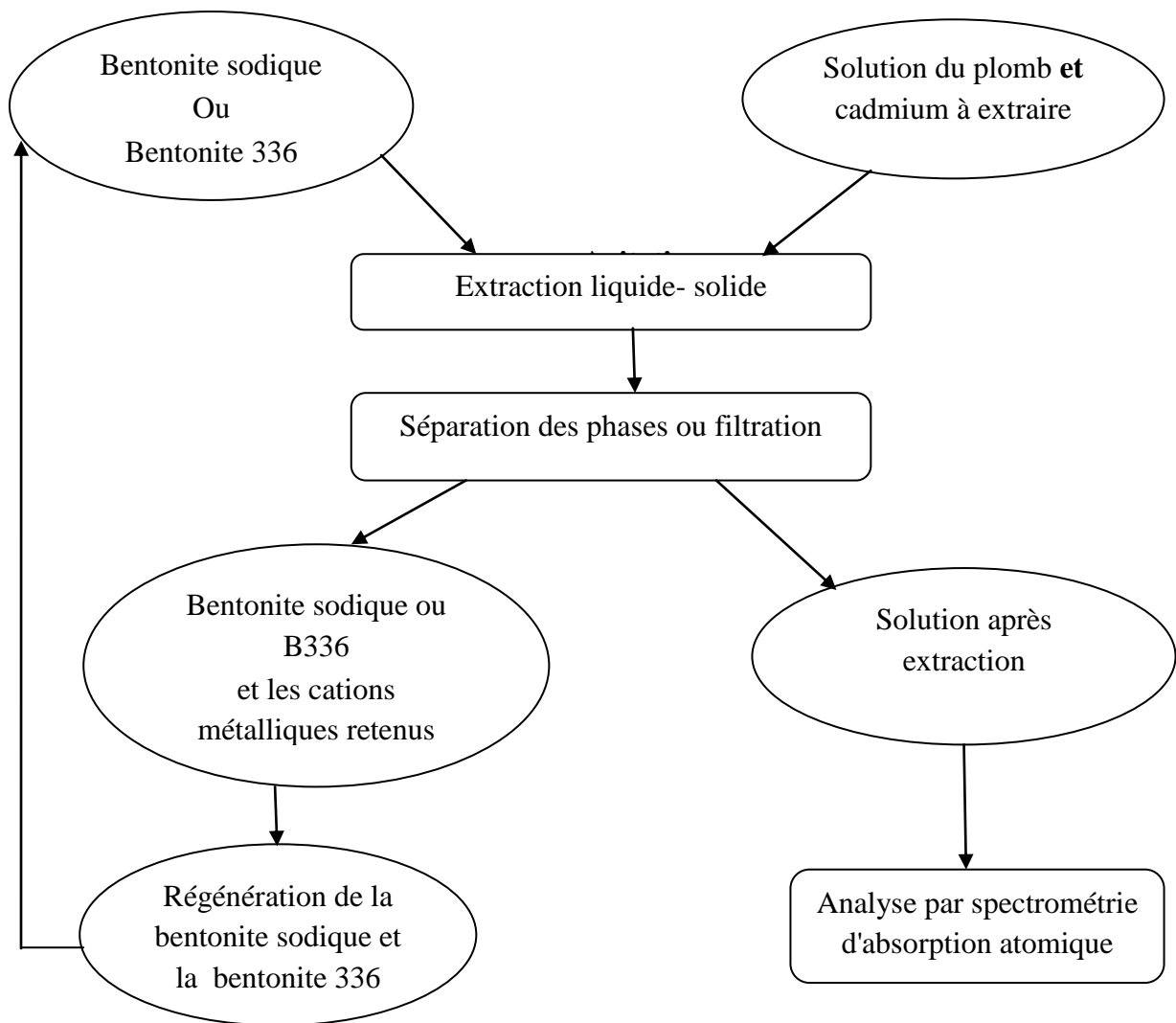
Dans une fiole jaugée de 1000 ml, on introduit 0.032g de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de masse molaire 331.20g/mol et 0.055g de nitrate de cadmium tétra hydraté  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de masse molaire 308.48g/mol, on dissout ces quantités de sel avec un peu d'eau distillée, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

#### V- Procédé d'extraction

L'extraction du  $\text{Pb}(\text{II})$  et du  $\text{Cd}(\text{II})$  est réalisée dans des erlenmeyers par le mélange de 0.02g d'extractant (BS/B336) avec 10 ml de solution du  $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  et sous une agitation mécanique de 250 tr/min pendant le temps nécessaire à l'équilibre.

A la fin de l'extraction, les deux phases liquide et solide sont séparées par filtration sur papier filtre pour les deux extractants. Des prélèvements ont été faits avant et après extraction pour quantifier la concentration du  $\text{Pb}^{2+}$  et du  $\text{Cd}^{2+}$  par spectrométrie d'absorption atomique.

- Les étapes de l'extraction du  $\text{Pb}(\text{II})$  et du  $\text{Cd}(\text{II})$  par les différents extractants sont résumées dans la figure suivante:



**Figure 06:** Procédé d'extraction du Pb(II) et du Cd(II) par la bentonite modifiée

### V-1 Etude cinétique de l'extraction

L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'extraction. Pour cela, on met en contact et sous agitation de 250 t/min, une masse de 0.02g de l'extractant sélectionné (BS/B336) et 10 ml de solution contenant les deux métaux à extraire pendant des temps bien déterminés (1,5,10,15,20,30,60,120 et 180 minutes).

A la fin du temps fixé, on sépare les deux phases et on dose par spectrométrie d'absorption atomique, puis on calcule le rendement de l'extraction pour chaque intervalle de temps et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps.

### **VI- Etude paramétrique de l'extraction**

#### **VI-1 Etude du pH initial**

L'extraction est réalisée à partir de plusieurs solutions à différents pH initiaux, allant de (1 à 6). L'ajustement du pH se fait par l'ajout de l'acide nitrique ou l'hydroxyde de sodium.

#### **VI-2 Effet de la concentration initiale**

Des solutions de  $Pb^{2+}/Cd^{2+}$  ont été préparées à différentes concentrations entre (10, 20, 30, 40, 50, 70 et 100 ppm) et introduites dans des erlenmeyers auxquelles on a ajouté 0.02g d'extractant et mises sous agitation. Après séparation, on analyse les solutions par spectrométrie d'absorption atomique.

#### **VI-3 Effet de la Force ionique**

A chaque mélange de solution ( $Pb^{2+}/Cd^{2+}$ ), de même concentration initiale, de même volume 10 ml et même quantité d'extractant 0.02g, on ajoute des quantités bien déterminées de sel  $NaNO_3$  et  $NH_4NO_3$  à différentes concentrations et on porte le tout sous agitation 250t/min. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées et la teneur en  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ , dans la solution aqueuse est dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

#### **VI-4 Effet de la vitesse d'agitation (Mécanique et magnétique)**

Dans des erlenmeyers, on met en contact 10 ml de solution  $Pb^{2+}/Cd^{2+}$  avec 0.02g d'extractant (BS ou B336) sous différentes vitesses d'agitation: 150, 200, 250 et 300 t/min (agitateur va et vient / agitateur magnétique) pendant 15 min, puis on sépare les deux phases par filtration sur papier filtre et on fait le dosage par SAA.

#### **VI-5 Effet de la température**

Dans des erlenmeyers, on met en contact et sous agitation sur plaque chauffante avec régulateur thermique, 10 ml de la solution  $Pb^{2+}/Cd^{2+}$  avec 0.02g d'extractants (BS/B336) aux températures: 30°C, 40°C et 50°C pendant 15 min, puis on sépare les deux phases par filtration sur papier filtre et on fait le dosage par SAA.

### **VII- Etude de l'éluion**

#### **VII-1 Saturation des extractants**

Dans un erlenmeyer, on introduit 50 ml de la solution ( $Pb^{2+}/Cd^{2+}$ ) de concentration 50 ppm puis on ajoute une masse de 1g d'extractant (BS/B336). On met sous agitation mécanique pendant 20 min, après extraction on sépare les deux phases par filtration sur papier filtre et on laisse sécher la phase solide.

Après séchage l'extractant saturé est prêt pour l'étude de l'éluion.

#### **VII-2 Effet de la nature de l'éluant**

Dans des erlenmeyers, on introduit 0.02g de chaque extractant saturé et on ajoute 10 ml de différents éluants: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub>COOH de concentration 0.5M. Le mélange est mis sous agitation de 250 t/min pendant 3 heures. Les deux phases sont séparées par filtration sur papier filtre puis dosées par SAA.

#### **VII-3 Effet de la concentration de l'éluant**

Dans des erlenmeyers, on introduit 0.02g de chaque extractant saturé et on ajoute 10 ml de différents éluants à des concentrations différentes (1, 2, 3,4 et 5M). Le mélange est mis sous agitation 250 t/min pendant 3heures .Les deux phases sont séparées par filtration sur papier filtre puis dosées par SAA.

# Résultats & Discussions

## I-Introduction

Cette partie décrit l'ensemble des résultats ainsi que les interprétations.

Notre travail porte sur l'extraction du Pb(II) à partir d'une solution de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et du Cd (II) à partir d'une solution de Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .4H<sub>2</sub>O dans un mélange bimétallique par deux extractants BS et B336. Pour doser le Pb (II) et Cd (II), on a choisi la technique spectrophotométrique d'absorption atomique, le plomb s'absorbe à une longueur d'onde de 217 nm et le cadmium à 228.8 nm.

Le procédé d'extraction liquide-solide utilisé pour cette étude est effectué par un mélange de 10 ml de la solution aqueuse contenant les éléments à extraire avec une concentration connue, et 0.02 g de chaque extractant solide, sous une forte agitation (250 tpm). Les métaux dans la phase liquide sont analysés par le spectromètre d'absorption atomique. Le rendement et la capacité de l'extraction pour les deux extractants est donné par l'équation 1:

$$\text{Rendement de l'extraction}\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

La capacité de sorption (q) du Pb(II) et du Cd(II) par les extractants est déterminée par la relation suivante:

$$q \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

Où:

**C<sub>0</sub>**: La concentration initiale du plomb et du cadmium en solution aqueuse (ppm).

**C<sub>e</sub>**: La concentration du plomb et du cadmium dans la phase aqueuse à l'équilibre (ppm).

**V**: Le volume de la solution aqueuse (10 ml).

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

Le rendement d'élution est calculé par l'équation 3:

$$\text{Rendement d'élution}(\%) = \frac{C_{\text{élution}}}{C_i - C_e} \times 100(3)$$

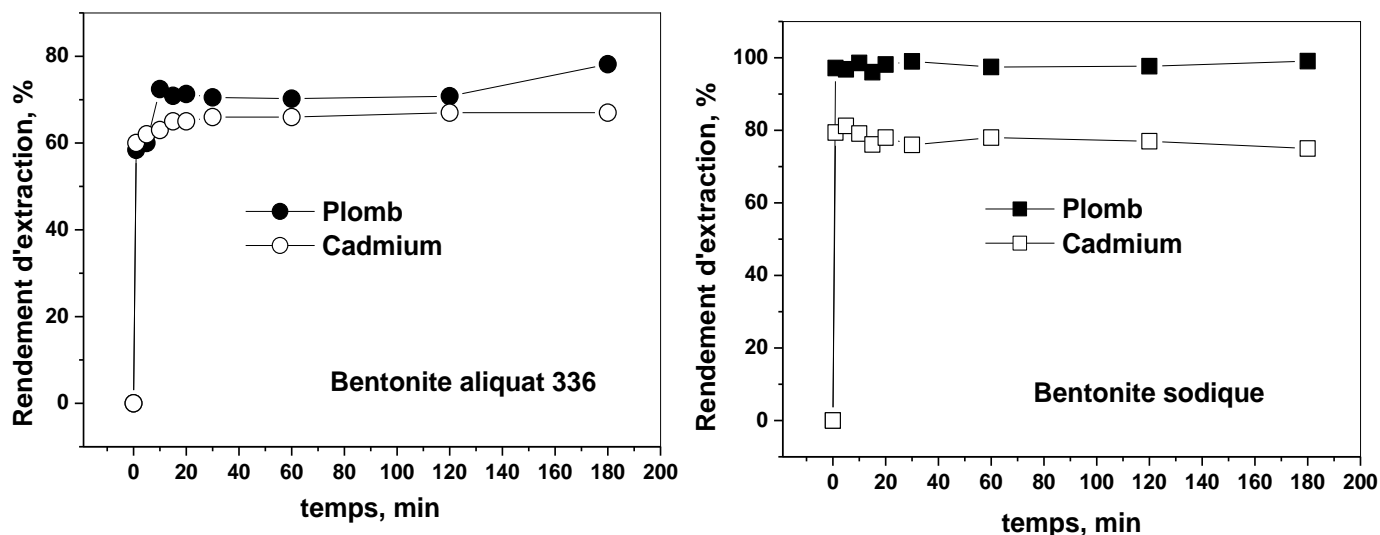
Où: C<sub>élution</sub> est la concentration du plomb et du cadmium après traitement par les acides.

## II- Extraction liquide-solide du plomb(II) et du cadmium(II) par la bentonite sodique et la bentonite aliquat 336

### II-1 Détermination du temps de contact

Le temps de contact est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange du pb (II) et du Cd(II) entre la phase aqueuse et la phase solide. C'est l'un des

paramètres les plus importants dans une extraction, en suivant le même procédé d'extraction. L'extraction du plomb et du cadmium est réalisée pendant différents instants du temps allant de 1 à 180 minutes. Après séparations des deux phases, la quantité du Pb(II) et du Cd(II) restante en phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Après calculs, la courbe qui donne le rendement de l'extraction en fonction de la durée d'agitation est illustrée sur la figure 07.



**Figure07:** Rendement d'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées en fonction du temps de contact ;  $pH_i=5.88$  ;  $[Pb/Cd]_0 = 20$  ppm ;  $m= 0.02g$  ;  $V=10ml$  ;  $\Phi =250t/min$ .

De la figure 7, On remarque que la cinétique d'extraction est très rapide pour la bentonite sodique, il a fallu 1 min pour que la BS absorbe la totalité du plomb(II), tandis que le maximum d'extraction pour le Cd(II) est de 80% vers les 15 min. On constate aussi, pour la bentonite aliquat 336, que le temps d'équilibre est atteint au bout de 10 min pour le plomb avec un rendement de 73 % tandis que le maximum d'extraction pour le Cd(II) est atteint au bout de 15 min avec un rendement de 68%.

Les courbes peuvent être divisées en trois étapes :

**Première étape :** La vitesse de sorption est très rapide ce qui peut être expliqué par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur les extractants (BS et B336) et aussi par la présence d'une phase aqueuse très riche en  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ .

**Deuxième étape :** La vitesse d'extraction diminue légèrement car les sites actifs deviennent de plus en plus inaccessibles par saturation et la phase aqueuse s'appauvrit en  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ .

**Troisième étape :** La vitesse d'extraction s'annule est l'équilibre est atteint ce qui peut être expliqué par la saturation des extractants.

D'après la figure 7, on constate que les valeurs du rendement d'extraction du plomb et du cadmium sont plus élevées avec la bentonite sodique que celles de la bentonite d'aliquat 336, parce que dans de dernier la surface spécifique est occupée par l'aliquat 336 et comme ces deux métaux se trouvent sous forme ionique  $Pb^{2+}$  et non d'espèces anioniques  $PbCl_3^-$  ou  $PbCl_4^{2-}$  extractibles par l'aliquat 336, ils sont faiblement extraits. Et sans la présence de chlorure dans la phase aqueuse, l'aliquat 336 ne va pas jouer le rôle d'un extractant.

### II-2 Etude cinétique de sorption des ions Pb(II) et Cd (II)

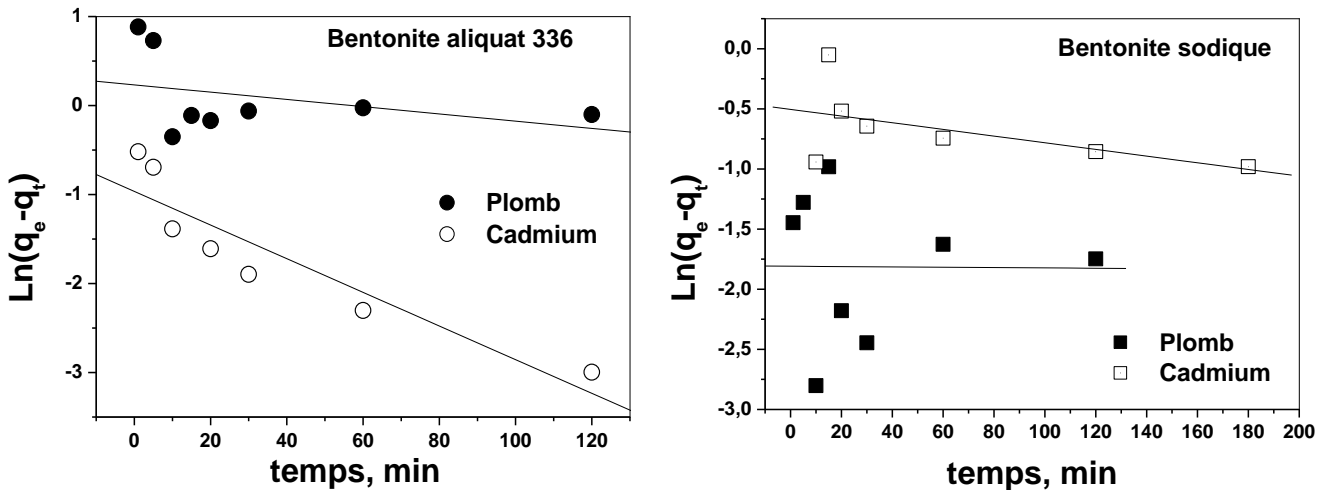
Pour déterminer le mécanisme de sorption et d'évaluer l'efficacité des deux adsorbants sur la rétention, on applique les modèles cinétiques de sorption. Deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude.

❖ **Modèle du pseudo premier ordre** : Ce modèle est défini par l'équation mathématique linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (4)$$

K : constante de vitesse de sorption

Les résultats sont présents dans la figure ci-dessous:



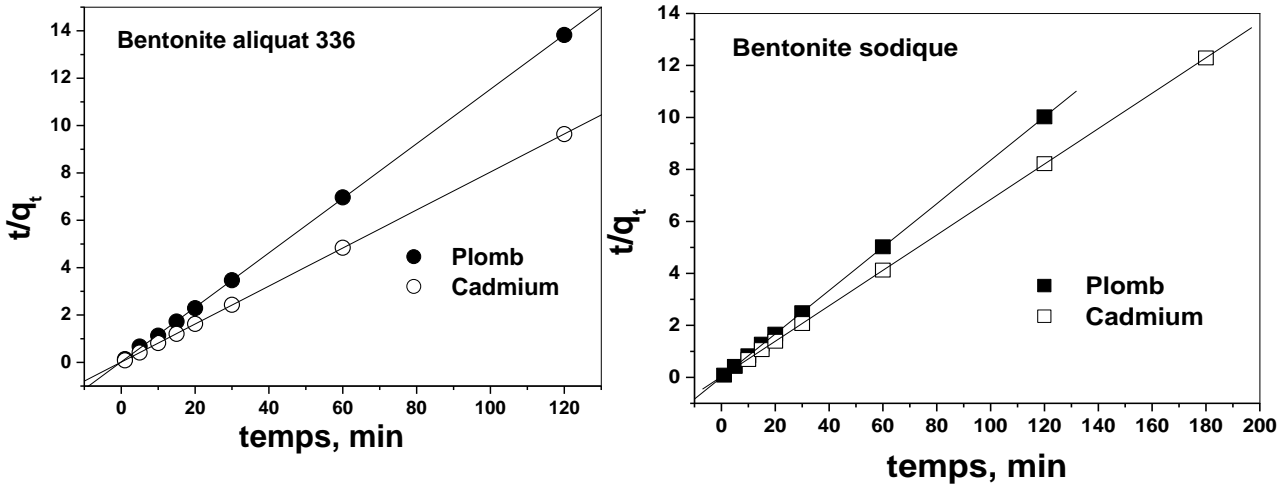
**Figure 08:**Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées;  $[Pb/Cd]_0 = 20$  ppm;  $m = 0.02$  g ;  $pH_i = 5.88$ ;  $V = 10$  ml ;  $\Phi = 250$  tr/min.

❖ **Modèle du pseudo second ordre** : Ce modèle est défini par l'équation mathématique suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{q_e^2 K_2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

K :La constante de vitesse de sorption.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous:



**Figure 9:** Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées; [Pb/Cd]<sub>0</sub>= 20 ppm; m= 0.02g ; pH<sub>i</sub>= 5.88 ; V=10ml ; Φ =250t/min.

**Tableau 05:** Paramètres cinétiques de sorption de Pb (II) et Cd (II) selon les deux modèles cinétiques.

Adsorbant	Bentonite sodique		Bentonite aliquat 336	
	Plomb	Cadmium	Plomb	Cadmium
<b>Pseudo-premier ordre</b>	R =0.0089	R =0.559	R =0.362	R =0.92
	q <sub>e</sub> (calc.)=0.165	q <sub>e</sub> (calc.)=0.604	q <sub>e</sub> (calc.)=1.261	q <sub>e</sub> (calc.)=0.381
	q <sub>e</sub> (exp.)=12.14	q <sub>e</sub> (exp.)=14.65	q <sub>e</sub> (exp.)=9.58	q <sub>e</sub> (exp.)=12.5
	K <sub>1</sub> = 1.38 10 <sup>-4</sup>	K <sub>1</sub> =0.0027	K <sub>1</sub> =0.004	K <sub>1</sub> =0.0189
<b>Pseudo-second ordre</b>	R =0.999	R =0.999	R =0.999	R =0.999
	q <sub>e</sub> (calc.)=11.97	q <sub>e</sub> (calc.)=14.66	q <sub>e</sub> (calc.)=8.68	q <sub>e</sub> (calc.)=12.45
	q <sub>e</sub> (exp.)=12.14	q <sub>e</sub> (exp.)=14.65	q <sub>e</sub> (exp.)=9.58	q <sub>e</sub> (exp.)=12.5
	K <sub>2</sub> =3.02 10 <sup>-17</sup>	K <sub>2</sub> =1.96 10 <sup>-19</sup>	K <sub>2</sub> =8.05 10 <sup>-10</sup>	K <sub>2</sub> =2.79 10 <sup>-16</sup>

D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 05 qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations, on remarque

que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux. Les coefficients de régression sont plus importants que dans le cas du pseudo-second ordre et sont très proches de l'unité avec les deux extractants (0.999 pour le plomb et le cadmium), ceci confirme la linéarité des points. De plus, les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale et calculée sont très proches. Alors que dans le cas de la cinétique de pseudo-premier ordre, ces deux valeurs sont totalement différentes. On conclue que l'adsorption de plomb(II) et de cadmium(II) par les bentonites modifiées suit, le modèle de pseudo-second ordre.

### II-3 Etude de la diffusion des ions Pb(II) et Cd(II)

La sorption dépend de la vitesse de diffusion des ions métalliques sur la phase solide, la vitesse du processus de diffusion se fait suivant trois étapes distinctes: [33]

1- Transfert des ions métalliques en solution de la surface de l'adsorbant; si la diffusion est contrôlée par cette étape, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (6).

$$-\ln(1 - F) = k \cdot t \quad (6)$$

F: Nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (7)$$

2- Transfert externe impliquant la diffusion d'ions métalliques à travers les feuillets de la bentonite sodique et aliquat 336, si le processus d'adsorption est contrôlé par cette diffusion, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation(8).

$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (8)$$

3- Diffusion des ions dans le volume des pores du solide et/ou le long de surface des parois vers un site actif d'adsorption, si cette étape contrôle le processus de diffusion, l'expression (9) est envisagée.

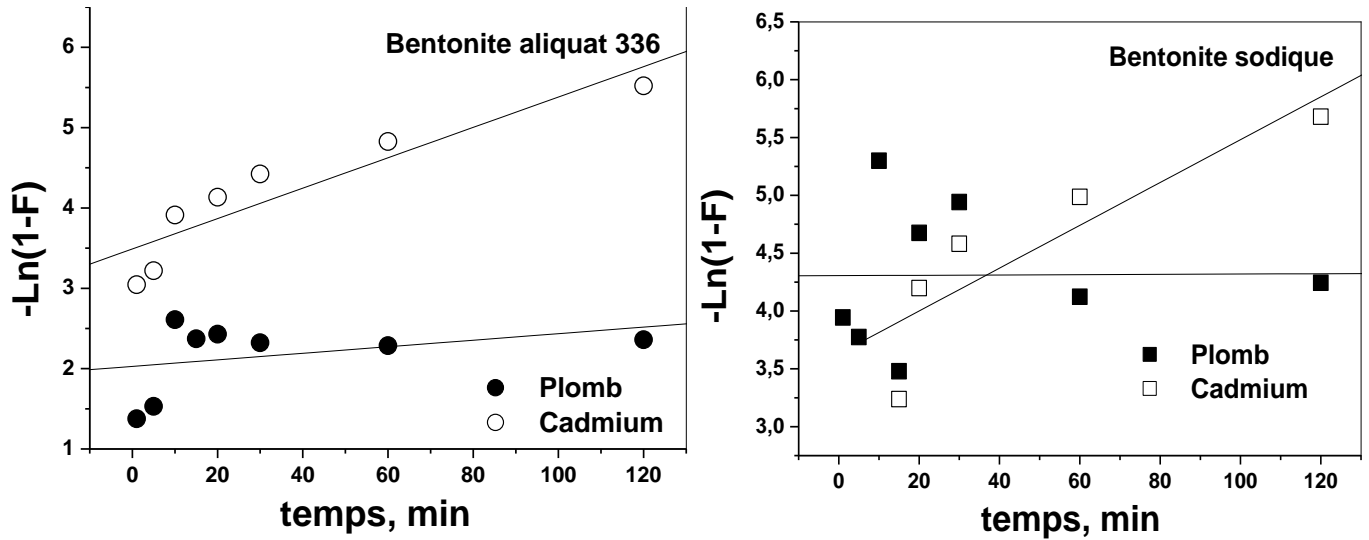
$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (9)$$

Où:

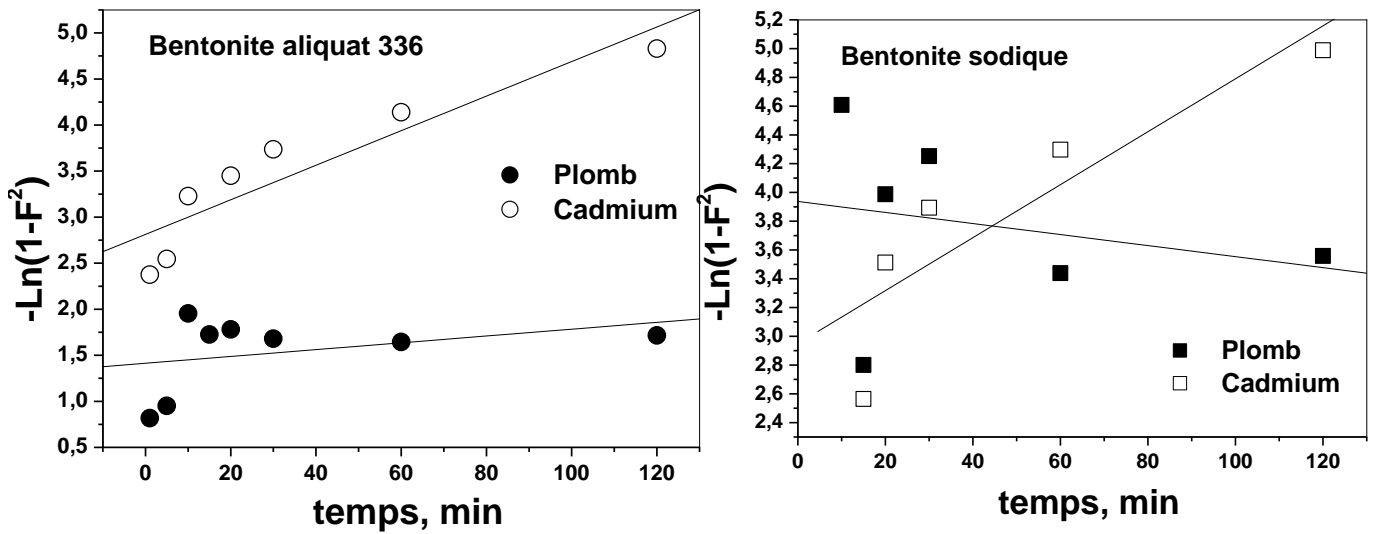
t: Le temps

k: La constante de vitesse

Les résultats de l'étude de diffusion des ions Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> obtenus sont représentés dans ces figures.



**Figure 10:** Le tracé linéaire de la diffusion du Pb (II) et Cd (II) à travers le film liquide des bentonites modifiées;  $[Pb/Cd]_0 = 20$  ppm ;  $m = 0.02$ g ;  $pH_i = 5.88$  ;  $V = 10$ ml ;  $\Phi = 250$ t/min.



**Figure 11:** Le tracé linéaire de la diffusion intraparticule du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées;  $[Pb/Cd]_0 = 20$  ppm ;  $m = 0.02$  g ;  $pH_i = 5.88$  ;  $V = 10$  ml ;  $\Phi = 250$ t/min.

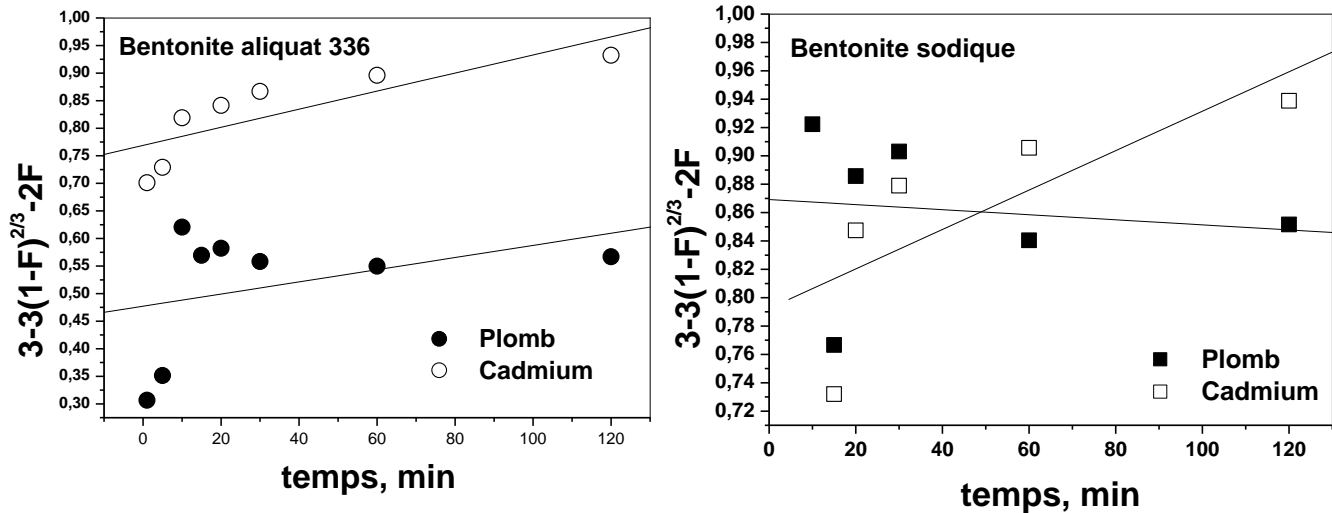


Figure 12: Le tracé linéaire de la réaction chimique du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées;  $[Pb/Cd]_0 = 20 \text{ ppm}$  ;  $m = 0.02\text{g}$  ;  $pHi = 5.88$  ;  $V = 10\text{ml}$  ;  $\Phi = 250\text{t/min}$

Tableau 06: Paramètres des modèles diffusionnels appliqués à l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées.

Adsorbant	Bentonite sodique		Bentonite aliquat 336	
	Plomb	Cadmium	Plomb	Cadmium
Diffusion à travers le film	$K = 1.38 \cdot 10^{-4}$	$K = 0.0185$	$K = 0.004$	$K = 0.0189$
	$R = 0.0089$	$R = 0.8821$	$R = 0.3618$	$R = 0.92$
Diffusion intraparticule	$K = 0.0038$	$K = 0.0184$	$K = 0.0037$	$K = 0.0187$
	$R = 0.249$	$R = 0.883$	$R = 0.357$	$R = 0.9205$
Réaction chimique	$K = 1.78 \cdot 10^{-4}$	$K = 0.0014$	$K = 0.0011$	$K = 0.0016$
	$R = 0.1342$	$R = 0.7593$	$R = 0.3786$	$R = 0.82$

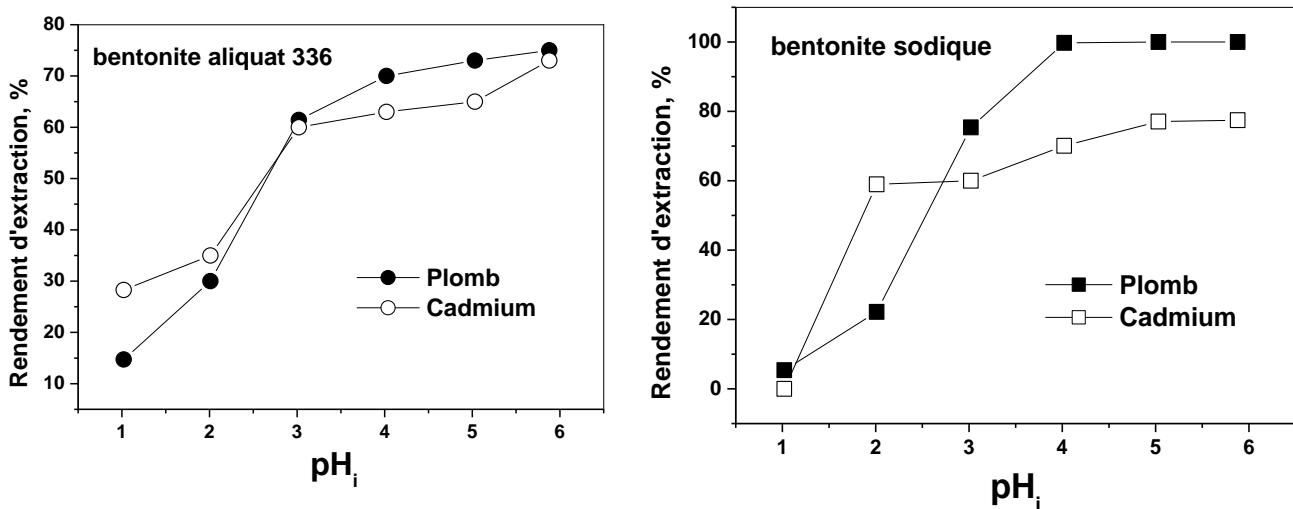
Les résultats obtenus montrent que la diffusion intraparticule (à travers les feuillets de la bentonite) des ions Pb(II) et Cd(II) s'adapte convenablement pour la bentonite sodique avec des coefficients de corrélation les plus élevés, tandis que la vitesse d'adsorption pour B336 est contrôlé par la diffusion à travers le film pour le Cd(II) et par la réaction chimique pour le Pb(II).

### III- Etude paramétrique

#### III-1 Effet du pH initial de la solution aqueuse

L'étude de cet effet sur la rétention du Pb(II) et du Cd(II) a été réalisée en variant le pH de 1 à 6 par l'ajout soit de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> ou de la soude NaOH.

La figure 13 montre l'évolution du rendement d'extraction du Pb(II) et Cd(II) en fonction du pH.



**Figure 13:** Rendement d'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées en fonction du pH<sub>i</sub> ; [Pb/Cd]<sub>0</sub> = 20 ppm ; m= 0.02g ; V=10ml ; temps de contact= 3h ; Φ =250t/min.

A travers ces courbes, on remarque que les deux extractants se comportent de la même manière pour les deux ions, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH initial.

Pour la BS le meilleur rendement est obtenu à un pH compris entre 4 et 6, avec un taux d'élimination des ions Pb(II) égal à 100% par contre la meilleure élimination des ions Cd(II) est obtenue à pH compris entre 5 et 6 avec un rendement de 78% et pour B336;le meilleur rendement est obtenu à pH=6 avec 75 % pour les deux métaux.

La faible rétention du plomb et du cadmium à pH acide peut être expliquée par le fait que la concentration d'hydrogène est élevée en solution ce qui induit une compétition en faveur des H<sup>+</sup> avec les ions métalliques pour former des liaisons avec les sites d'adsorptions de la bentonite, elle peut être aussi expliquée par la protonation des groupes actifs.

Lorsque le pH du milieu augmente, le rendement de sorption croit car les sites actifs sont moins bloqués par les protons et l'adsorption des ions du plomb et du cadmium est plus favorable que les ions d'hydrogènes.

### III-2 Effet de la concentration initiale en Pb (II) et Cd(II)

L'étude de la capacité de sorption du Pb(II) et du Cd(II) sur la BS et B336 est effectuée par la variation de la concentration initiale en Pb (II) et Cd (II) de 10, 20, 30, 40, 50, 70 et 100 ppm sur une masse constante de BS et B336. La sorption des ions Pb (II) et Cd(II) est estimée en  $q_e$  (mg/g).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 14.

Cette figure montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en plomb et en cadmium. La capacité de fixation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale indiquant une forte interaction entre la bentonite et les cations. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions métalliques ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la phase solide (principe de Le Chatelier). En suite, on constate un plateau de saturation, traduisant la saturation des sites actifs de processus d'adsorption.

La capacité maximale de sorption sur BS pour le plomb (II) est égale à  $29.35 \text{ mg.g}^{-1}$  et pour le cadmium (II) est égale à  $17.66 \text{ mg.g}^{-1}$ , et sur B336 la capacité maximale de sorption pour le plomb(II) est  $q_m=34.01 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $q_m=47 \text{ mg.g}^{-1}$  pour Cadmium (II).

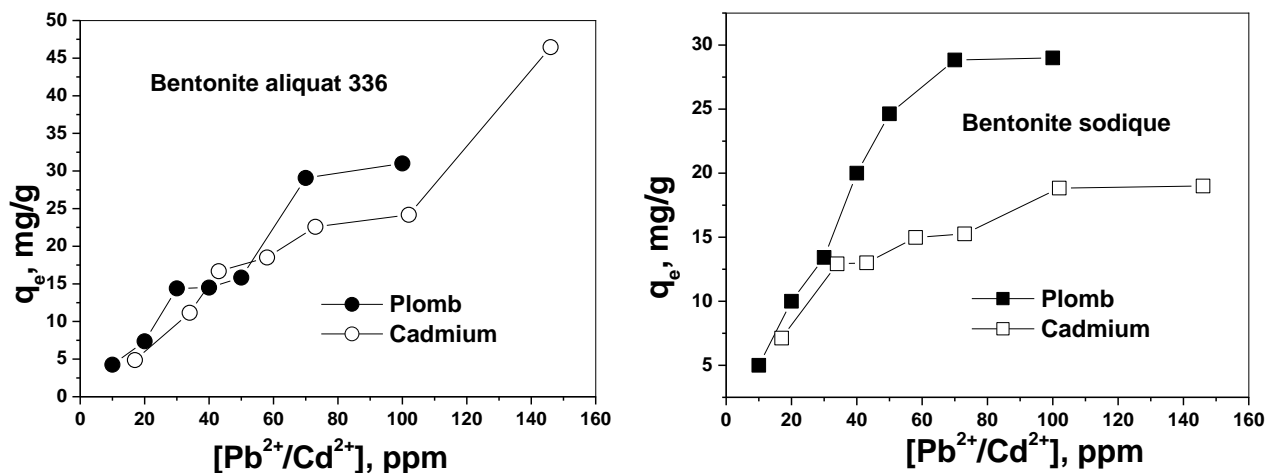


Figure 14: La capacité de sorption de Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées en fonction de  $[\text{Pb}/\text{Cd}]_0$ ;  $\text{pH}_i=5.88$ ;  $m=0.02\text{g}$ ;  $V=10\text{ml}$ ;  $\Phi=250\text{t/min}$ .

**Tableau 07** : La comparaison de la capacité d'adsorption du plomb(II) par les bentonites modifiées avec celle de différents adsorbants rapportés dans la littérature.

Matériaux extractants	Capacité de sorption q (mg/g)	Référence
GAC saturated with bacteria	26.40	[34]
Carbon aerogel	34.72	[34]
Red mud	64.79	[34]
Peanut husks	113.96	[35]
Date pits	30.7	[35]
Palm shell	95.2	[35]
Apricot stone	22.85	[36]
Coconut shell	76.66	[35]
Charbon actif	90	[17]
Charbon actif magnétique	170	[17]
Bentonite aliquat 336	34.01	Ce travail
Bentonitesodique	29.35	Ce travail

**Tableau 08** : La comparaison de la capacité d'adsorption du cadmium (II) par les bentonites modifiées avec celle de différents adsorbants rapportés dans la littérature.

Matériaux extractants	Capacité de sorption q (mg/g)	référence
Bentonite magnétique	9.66	[37]
Charbon magnétique	34.72	[37]
Charbon actif JUJUBA	54.945	[38]
Charbon actif	3.65	[39]
Kaolinite clay	9.23	[40]
résine Lewatit TP 214	86.21	[41]
Bentonite aliquat 336	47.27	Ce travail
Bentonite sodique	17.66	Ce travail

La comparaison de la capacité d'adsorption du plomb et du cadmium sur les bentonites modifiées avec celles de différents extractants rapportés dans la littérature, montre

que ces deux extractants sont relativement supérieures à certains autres adsorbants. D'après ces résultats, les bentonites modifiées peuvent être un matériau prometteur dans le traitement des eaux.

### III-2-1 Isotherme d'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II)

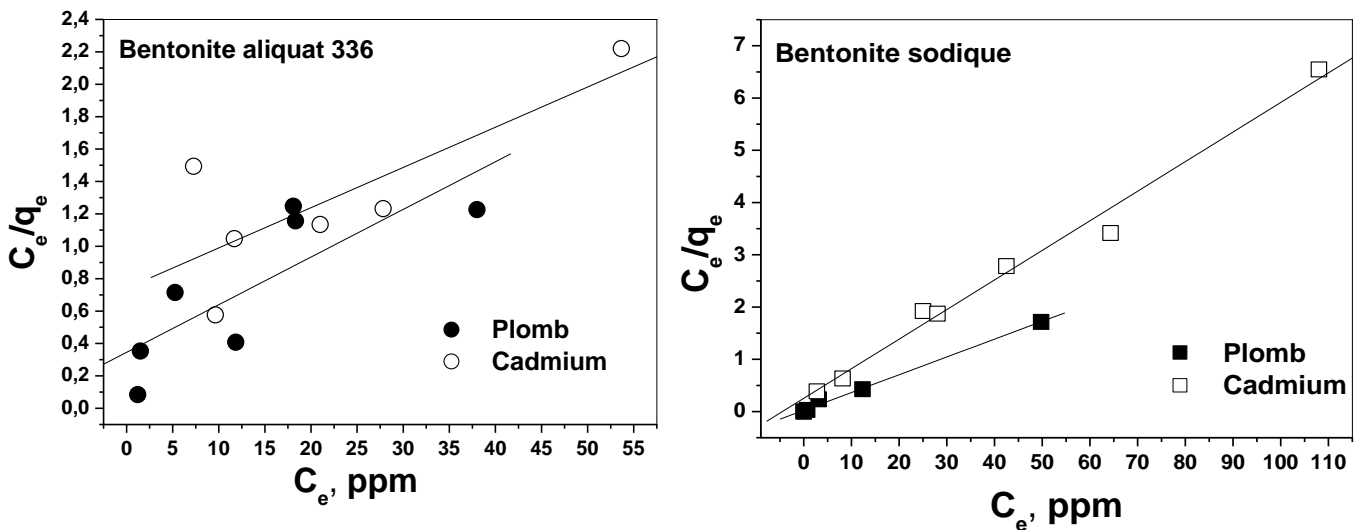
Dans ce travail, deux modèles d'adsorption sont testés: L'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich.

- **Isotherme de Langmuir** : L'expression linéaire de ce modèle est donnée par la relation (10):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (10)$$

$K_L$  : Constante d'équilibre de Langmuir.

L'application de l'équation (10) aux résultats obtenus a permis d'obtenir la figure suivante:



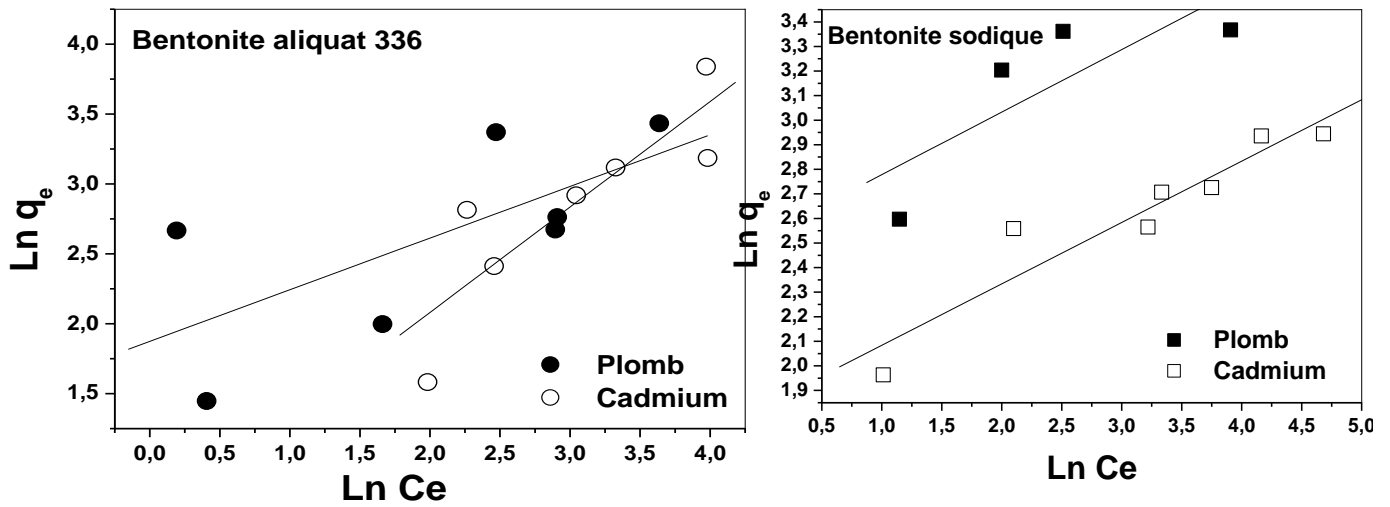
**Figure 15:** Isotherme de Langmuir pour l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées; m= 0.02g ; pH= 5.88 ; V=10ml ;  $\Phi$  =250t/min.

- **Isotherme de Freundlich:** L'équation de Freundlich est donnée sous sa forme logarithmique suivante:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (11)$$

$K_F$  : La constante d'équilibre de Freundlich.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans la figure 16.



**Figure16:** Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées; m= 0.02g ; pHi= 5.88 ; V=10ml ;  $\Phi$  =250t/min.

**Tableau 09:** Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich.

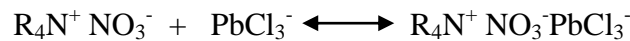
Adsorbant	Bentonite sodique		Bentonite aliquat 336	
	Plomb	Cadmium	Plomb	Cadmium
<b>Isotherme Langmuir</b>	R =0.997	R =0.993	R =0.8018	R =0.7884
	$q_m=29.35$	$q_m=17.66$	$q_m=34.01$	$q_m=40.27$
	$K_L=1.91 \cdot 10^{-45}$	$K_L=2.39 \cdot 10^{-23}$	$K_L=2.91 \cdot 10^{-53}$	$K_L= 1.7 \cdot 10^{-65}$
<b>Isotherme Freundlich</b>	R =0.8068	R=0.9442	R =0.6878	R =0.8638
	$K_F=12.42$	$K_F=6.25$	$K_F=6.51$	$K_F=1.77$
	n=0.2545	n=0.2498	n=0.3693	n=0.7545

D'après les figures 15, 16 et les résultats du tableau 07; on constate que la capacité maximale de sorption trouvée en appliquant le modèle de Langmuir se rapproche des données expérimentales, les coefficients de corrélation confirment que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption de Pb (II) et Cd(II) par BS et Pb(II) par B336. Par contre, en comparant les coefficients de corrélation, on remarque que l'isotherme de Freundlich, une adsorption multicouche, décrit mieux l'adsorption de Cd(II) par B336.

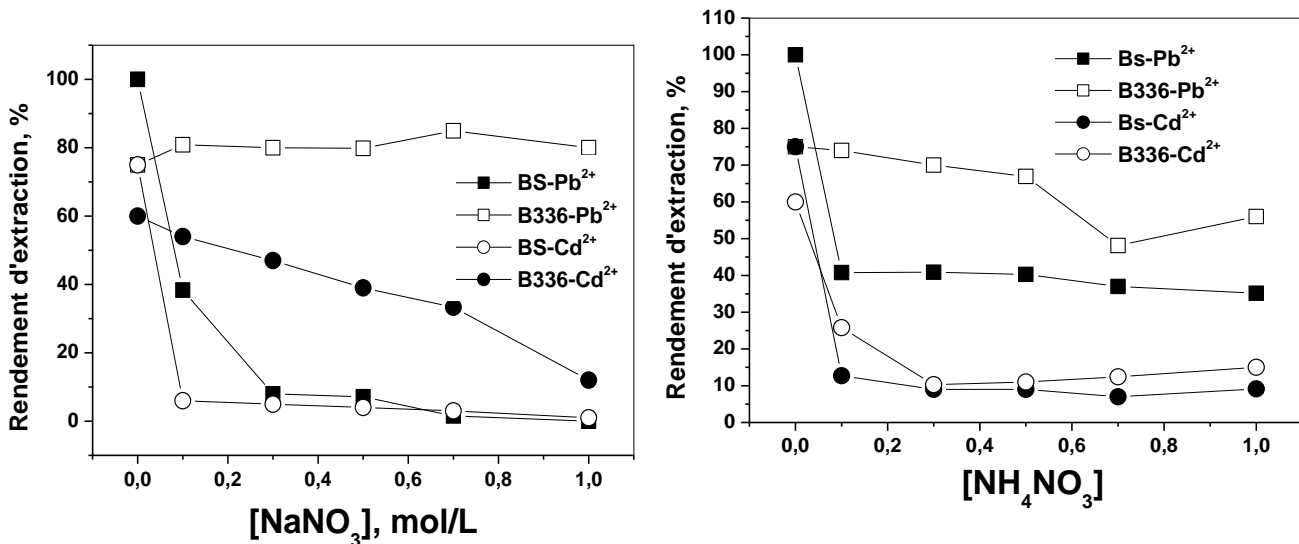
### III-3 Effet de la force ionique de la phase aqueuse

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction du plomb et du cadmium par la bentonite sodique et la bentonite aliquat 336 a été réalisée en variant la concentration des différents sels ( $\text{NaNO}_3$  et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 17.

Selon les résultats présentés par l'ajout de  $\text{NaNO}_3$ , on peut constater que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration de sel  $\text{NaNO}_3$ . Cet effet est attribué à la compétition entre les ions métalliques et le  $\text{Na}^+$  à la formation des liaisons avec les sites actifs des BS et B336. Par contre l'effet de  $\text{NaNO}_3$  sur l'extraction du plomb par bentonite aliquat 336, présente une légère augmentation de rendement d'extraction, car l'aliquat 336 est un extractant échangeur d'anion  $\text{Cl}^-$  ( $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ), en présence de  $\text{NaNO}_3$  dans la phase aqueuse, l'aliquat 336 peut échanger  $\text{Cl}^-$  par  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{R}_4\text{N}^+\text{NO}_3^-$ ), les  $\text{Cl}^-$  libérés en phase aqueuse forme avec le plomb et le cadmium des complexes de type  $\text{PbCl}_3^-$  en phase aqueuse qui va être extrait par l'aliquat 336 sur la surface de la bentonite sous forme d'une paire d'ions et selon la réaction suivante :



La figure 17 nous montre aussi, l'effet négatif de l'ajout de sel  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sur l'extraction, cet effet peut être expliqué par une compétition entre les cations  $\text{NH}_4^+$  dont la concentration augmente de plus en plus dans la phase liquide, et les cations  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  lors de l'extraction [42].

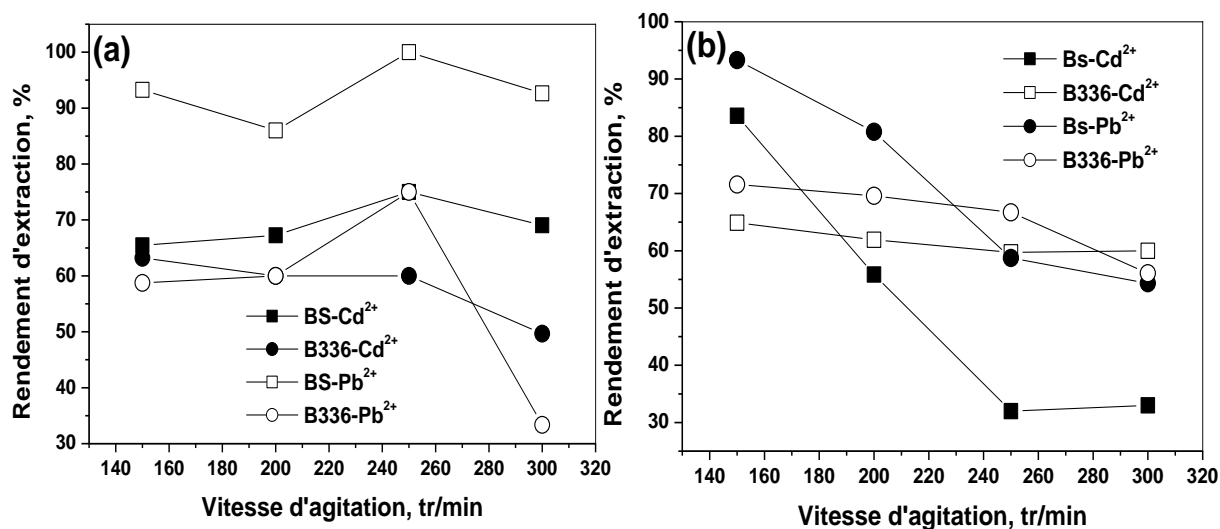


**Figure 17:** Effet de la force ionique sur la sorption du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées ;  $\text{pHi}=5.88$  ;  $[\text{Pb/Cd}]_0 = 20 \text{ ppm}$  ;  $m = 0.02\text{g}$  ;  $V=10\text{ml}$  ;  $\Phi =250\text{t/min}$ .

### III-4 Effet de la vitesse d'agitation (mécanique et magnétique)

L'influence de la vitesse d'agitation est considérée comme un facteur important dans ce procédé d'adsorption. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et à la détermination de la quantité maximale d'ion adsorbé. [43]

Les vitesses d'agitations utilisées dans ce travail sont: 150, 200, 250 et 300 t/min avec une agitation mécanique et magnétique. Tandis que tous les autres paramètres opératoires sont maintenus constants. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure (18).



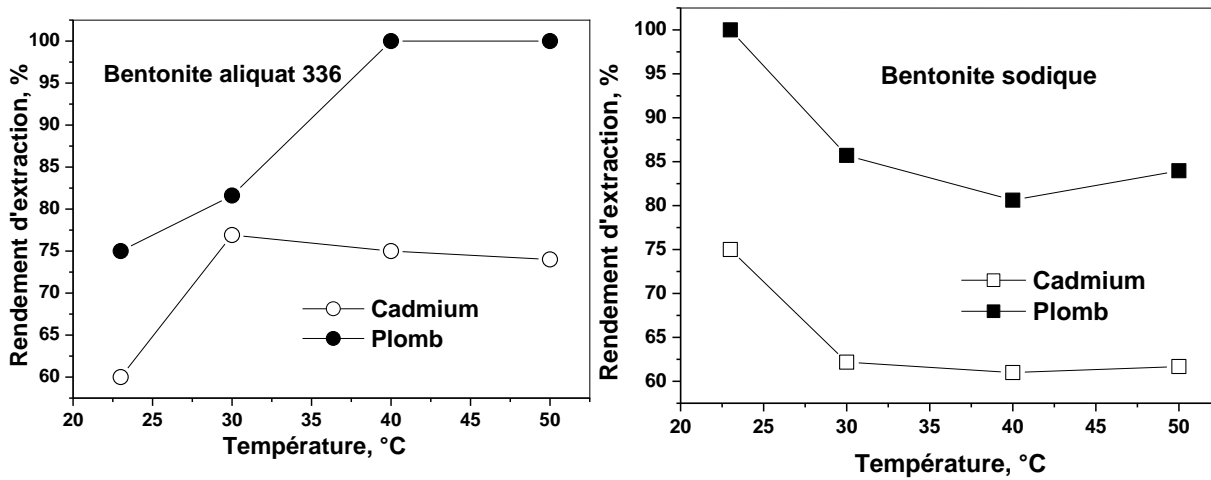
**Figure 18:** Effet de la nature et la vitesse d'agitation sur la sorption du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées ; (a): L'agitation mécanique ; (b): L'agitation magnétique ; pH=5.88 ; [Pb/Cd]<sub>0</sub> = 20 ppm ; m= 0.02g ; V=10ml.

La figure 18, dans le cas d'une agitation mécanique, montre que la capacité d'élimination la plus élevée pour le Pb(II) et le Cd(II) à lieu pour une vitesse de 250 tr/min, ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette valeur, probablement une bonne diffusion des cations métalliques vers le support est assurée. Dans le cas où les vitesses d'agitation sont très élevées, les particules du support vont s'agglomérer et les cations ne disposeront pas d'assez de temps pour se fixer sur la surface.

La figure montre aussi, dans le cas d'une agitation magnétique, que la vitesse d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente. Une vitesse magnétique de 150 t/min, une vitesse faible qui consomme moins d'énergie, peut assurer un rendement d'extraction plus important à celui constaté dans le cas d'une agitation mécanique pour les deux cations et les deux extractants,

### III-5 Effet de la température

L'influence de la température sur l'extraction de  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  a été étudiée aux températures 30°C, 40°C et 50°C. Pour cette étude l'agitation est assurée par une plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température. Cette étude nous permet de déterminer les différents paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ) de l'extraction de Pb(II) et Cd(II) par les deux extractants. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 19.



**Figure 19:** Effet de la température sur la sorption du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées ;  $pH_i=5.88$  ;  $[Pb/Cd]_0 = 20$  ppm ;  $m = 0.02g$  ;  $V=10ml$  ;  $\Phi =250t/min$ .

La figure 19 montre que l'augmentation de la température dans le domaine  $[23^\circ C, 50^\circ C]$  fait diminuer le rendement de l'extraction par la bentonite sodique. par contre la figure 19 montre que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, ce qui peut être expliqué par le gonflement de la bentonite aliquat 336 sous l'action de la chaleur où on peut avoir une augmentation de la surface et des pores de cette bentonite et on peut aussi expliquer cette augmentation par la vitesse de diffusion de Pb(II) et Cd(II) vers les sites actifs de la bentonite sous l'effet de l'augmentation de température. Ce qui sera confirmé par les calculs.

Comme il est mentionné précédemment, et en utilisant les résultats de l'effet de la température sur l'extraction de Pb(II) et Cd(II), on peut déterminer les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ). La relation de l'enthalpie libre est donnée par les deux relations suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

$$\Delta G = -RT \ln D \quad (13)$$

De ces deux équations; on tire l'expression suivante:

$$\text{LnD} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

R: La constante des gaz parfait ( $8.314 \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

D: Le coefficient de distribution de Pb(II) et Cd (II) entre la phase aqueuse et la phase solide.

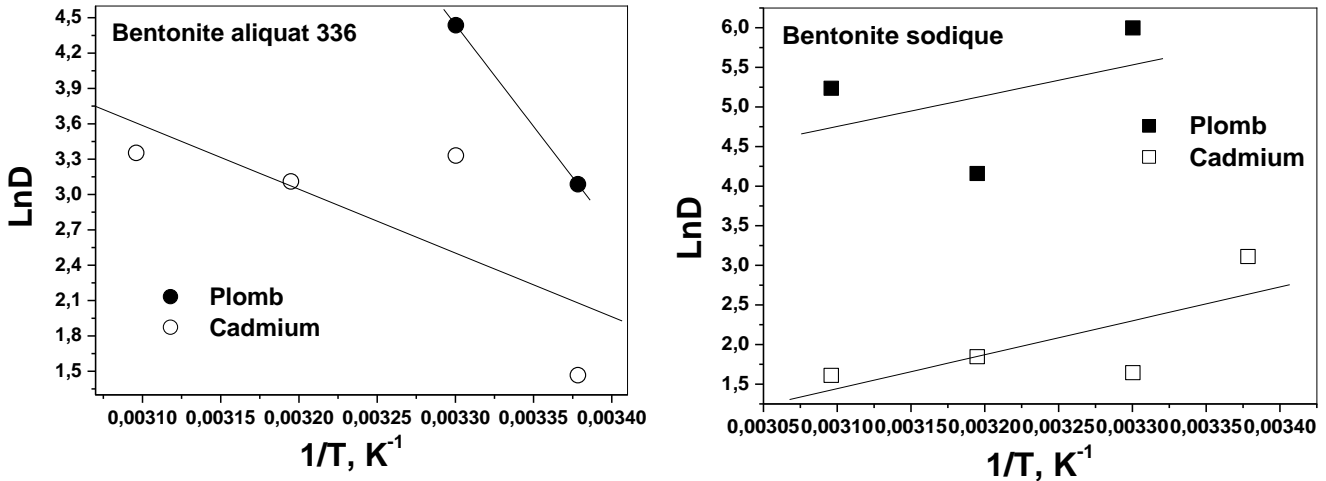


Figure 20 : L'évolution de l'équation thermodynamique de l'extraction du Pb (II) et Cd (II) par les bentonites modifiées

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ) sont déterminés graphiquement à l'aide de l'équation de la droite obtenue et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ).

	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta G$ (J/mol)			
			T=296 K	T=303K	T=313 K	T=323K
<b>BS-Plomb</b>	466.82	-0.87	726.04	732.17	740.93	749.69
<b>BS-Cadmium</b>	514.53	-1.42	935.34	945.29	959.50	973.72
<b>B336-Plomb</b>	-2079	7.40	-4267.82	-4319.58	-4393.52	-4467.47
<b>B336-Cadmium</b>	-650.12	2.44	-1374.23	-1391.35	-1415.81	-1440.28

D'après les valeurs mentionnées dans le tableau précédent, on déduit: [44, 45]

- Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie ( $\Delta H < 0$ ) montrent que le processus est exothermique et l'énergie nécessaire est communiquée au système grâce à l'agitation.

- Les valeurs positives de la variation de l'enthalpie ( $\Delta H > 0$ ) montrent que le processus est endothermique et l'énergie est communiquée au système grâce à l'agitation.
- Les valeurs négatives de la variation de l'entropie ( $\Delta S < 0$ ) signifie que l'adsorption des différents métaux sur les bentonites modifiées est accompagnée par un ordre de milieu, ce qui veut dire que les molécules des métaux adsorbées sur la surface des adsorbants sont organisés par rapport à la situation dans la phase aqueuse.
- Les valeurs positives de la variation de l'entropie ( $\Delta S > 0$ ) indiquent une faible augmentation du désordre pendant l'extraction entre les deux phases.
- Les valeurs négatives de la variation d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G < 0$ ) indiquent que le processus d'extraction est spontané. En plus, la diminution des valeurs de  $\Delta G$  montre que la sorption est beaucoup plus favorisée à température élevée.

### IV- Etude de l'élution du Pb(II) et Cd(II)

#### IV-I Nature de l'éluant

Une fois saturé en plomb et en cadmium, l'adsorbant peut être régénéré pour d'autres applications. La désorption des extractants par les ions Pb (II) et Cd(II) a été réalisée en présence des différents agents éluants : HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub>COOH à une concentration 0.5M et en suivant le même mode opératoire décrit précédemment. L'agitation se fait pendant 3 heures. Le rendement d'élution de chaque acide est représenté dans la figure 21.

Le diagramme représenté dans la figure ci-dessous montre que le meilleur rendement d'élution est donné par l'acide acétique par les deux bentonites modifiées pour le cadmium avec des rendements de 34% et 56% pour le BS et B336 respectivement. Les ions de Pb(II) sont bien liés avec les sites actifs des deux bentonites, ce qui rend leur désorption difficile.

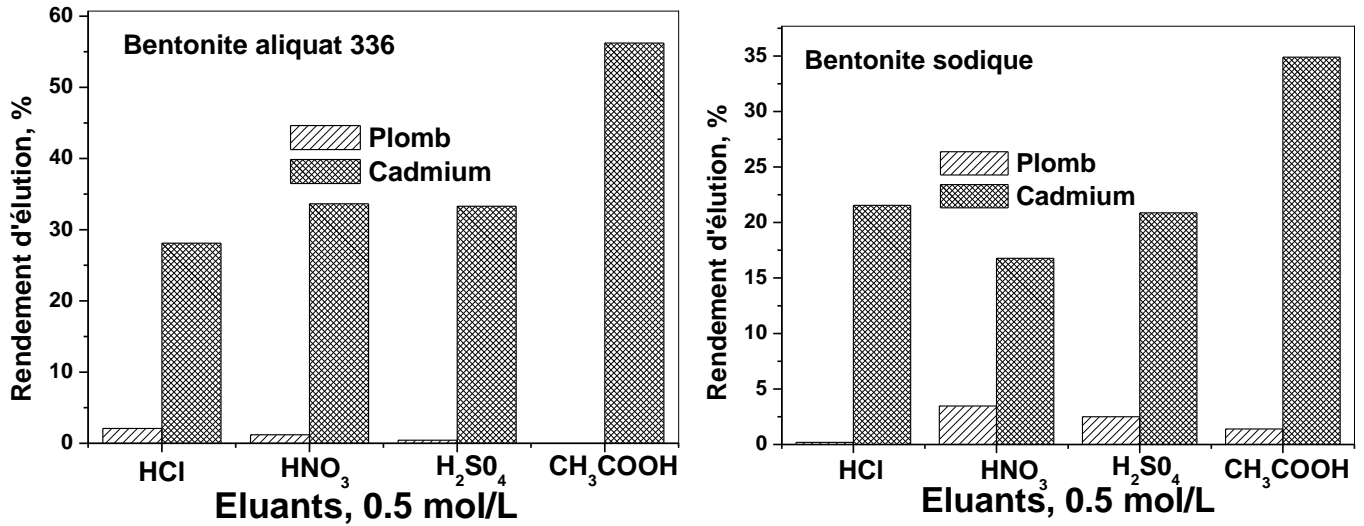
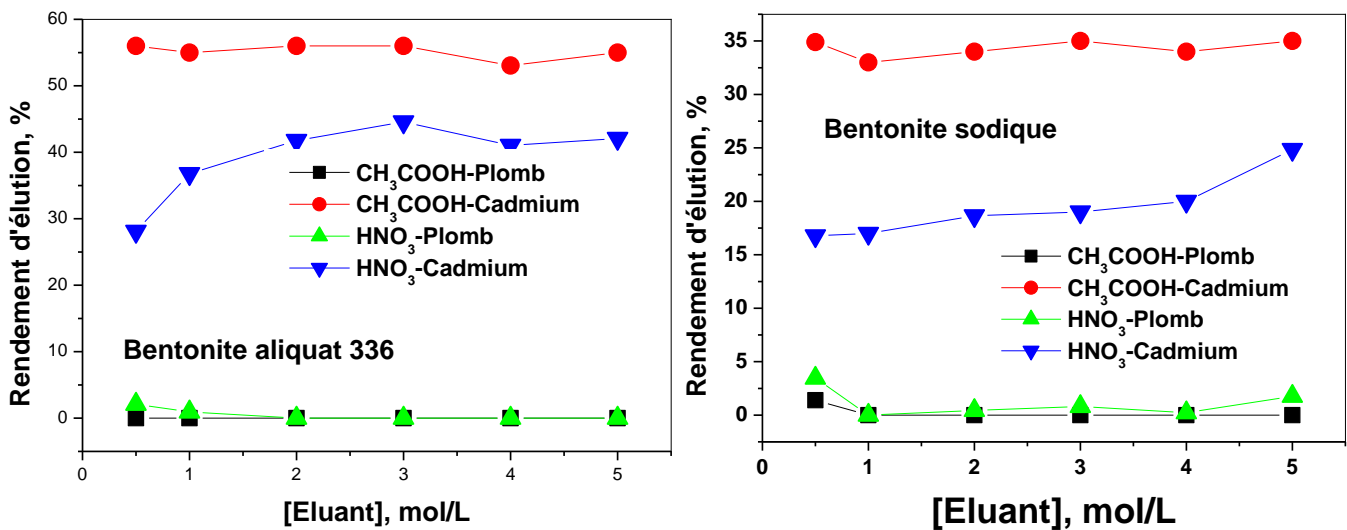


Figure 21 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'éluion des bentonites modifiées.

L'éluant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl font précipiter le plomb sous forme de chlorure et de sulfate, avec ces deux acides l'éluion est faibles pour le plomb par rapport au cadmium, car certainement le plomb a précipité dans ou sur le support de BS ou B336.

#### IV-2 Effet de la concentration de l'éluant

L'étude précédente a montré que l'acide nitrique et l'acide acétique sont les meilleurs éluants. Dans le but d'optimiser cette étude; on a étudié l'effet de la concentration de ces éluants et les résultats obtenus sont présentés dans la figure 22.



**Figure 22:** Effet de la concentration des éluants sur la désorption de Pb(II) et Cd (II) par les deux bentonites.

D'après les résultats, la concentration de l'éluant n'a pas un effet notable sur le rendement d'adsorption du plomb(II) et du cadmium (II) par les bentonites modifiées. Les figures montrent que le rendement d'adsorption de Pb(II) et de Cd (II) reste pratiquement constant lorsque la concentration de l'éluant augmente. Ainsi l'adsorption des deux ions métalliques par les bentonites modifiées est indépendante de la concentration de l'éluant.

# Conclusion Générale

## *Conclusion générale*

Dans le but d'apporter une contribution à la protection de l'environnement en général et en particulier au traitement des eaux, nous avons orienté ce travail vers la fixation des métaux lourds,  $Pb^{+2}$  et  $Cd^{+2}$ , dans un mélange bimétallique sur deux différents extractants, via le processus d'extraction liquide-solide.

L'étude de l'influence de différents paramètres, tels que l'effet du pH initial de la phase aqueuse, l'effet de la concentration initiale des deux métaux, l'effet de la force ionique de la phase aqueuse, l'effet de la vitesse d'agitation mécanique et magnétique et l'effet de la température sur l'adsorption du plomb et du cadmium par la bentonite sodique et la bentonite aliquat 336 est menée dans ce mémoire. Cette étude montre que ces facteurs sont déterminants pour la capacité de sorption et le rendement d'extraction. Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

- Le temps d'équilibre de la bentonite aliquat 336 et la bentonite sodique déterminé expérimentalement est de 15 minutes pour le plomb (II) et le cadmium (II).
- La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en plomb et en cadmium, elle atteint le maximum  $q_m=29.35$  mg/g,  $q_m=17.66$  mg/g, respectivement, pour bentonite sodique. Alors que la bentonite aliquat 336, le maximum d'adsorption pour le plomb est  $q_m=34.01$  mg/g et  $q_m=47$  mg/g pour le cadmium.
- L'étude de l'effet de pH montre que le comportement d'adsorption des deux bentonites modifiées dépend du pH de la solution, le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. Pour la bentonite sodique, le rendement d'extraction est optimal (100%) à un pH compris entre 4 et 6 pour le plomb (II) et un rendement d'extraction de 78% à un pH entre 5 et 6 pour le cadmium (II). Pour la bentonite aliquat 336, le rendement d'extraction optimal des deux métaux est (75%) à un pH=6
- La modélisation de l'isotherme d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir paraît plus conforme aux données expérimentales de l'adsorption du plomb(II) et du cadmium (II) sur la bentonite sodique et du plomb(II) sur la bentonite aliquat 336 donc une adsorption monocouche sur la surface des adsorbants par contre le modèle de Freundlich décrit mieux le comportement de l'adsorption du cadmium (II) sur la

bentonite aliquat 336. La cinétique d'adsorption des deux ions métalliques suit le modèle du pseudo-second ordre.

- L'ajout d'un sel tel que le  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et  $\text{NaNO}_3$  à des différentes concentrations, induit un effet négatif sur l'extraction du plomb(II) et du cadmium (II) par les deux adsorbants. L'impact des sels considérés est différent selon le sel ajouté. Le  $\text{NaNO}_3$  à l'effet le moins négatif sur l'adsorption.
- Pour la bentonite aliquat 336, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la température où il passe de 75% à 100% pour le plomb (II) et de 60% à 75% pour le cadmium (II) lorsque la température passe de 23°C à 50°C. Par contre pour la bentonite sodique, le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la température où il passe de 100% à 82 % pour le plomb (II) et de 75% à 62% pour le cadmium(II).

Comme perspective, et d'après l'étude d'élution qui montre une grande affinité entre les deux bentonites et le plomb, ce qui rend sa désorption difficile, ce résultat nous conduit vers une séparation et une extraction sélective du plomb et du cadmium par la bentonite sodique et la bentonite aliquat 336.

# Références Bibliographiques

## *Références bibliographiques*

- [1]: BENYAHIA K. Extraction liquide- liquide du cadmium (III) et de l'ion uranyle par l'acide octadécyle Phosphonique. Mémoire de master science séparative et environnement, (2012).
- [2]: Eckart Muller, Rosemarie Berger, Eckhart Blass, Domien Sluyts. Andreas Pfenning, liquide-liquide Exctraction. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, (2008).
- [3] : MEDJAHED B. Etude expérimentale et théorique du procédé d'extraction et du transport de cations métalliques à travers une membrane liquide supportée, liquide-liquide et liquide-solide. Université de Tlemcen, (2013).
- [4]: ABDERRAHIM O. Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA / TOPO et par l'acide polyethyleniminemethylene phosphonique. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen, (2006).
- [5]: MOUEDDEN K. Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lewatit TP 208. Mémoire de master. Université de Tlemcen, (2014).
- [6]: HAMAL T. Fonctionnalisation des matériaux mésoporeux de type MSU-X par des ligands organiques acides : application en extraction liquide- solide du Cu (II). Mémoire de Magister. Université d'Oran ES-SENIA.
- [7]: BENAÏSSIA A. Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La (III), Cd (II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. (2017).
- [8]: BRISSET JL et Chimie analytique en solution .Principes et applications. 2<sup>e</sup> EDITION. Edition TEC & DOC Lavoisier. (2011).
- [9]: AZIRI S. Etude de l'absorption du nickel par des biosorbants. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. (2012).
- [10]: FERRAH N. Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de CD(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III). Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. (2013).
- [11]: BENDIAF H. Adsorption du Thorium (IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghemite. Master Science Séparative et Environnement UABBT. p.12.

- [12]: ARRIS S. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produit de céréales. Thèse de doctorat. Université de TLEMCEM, (2012). p.24
- [13]: MOUAZIZ S. Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium application à l'adsorption du bleu télon. Mémoire master. Université de TLEMCEM, (2012) p.24.
- [14]: Chems Eddine Chitour, Algérie : le passé revisité, Casbah Editions, 2004.
- [15]: ADRAR I. Utilisations des noyaux de dattes pour l'élimination des ions  $Fe^{3+}$  en solutions aqueuse. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2016).
- [16]: BELHAMDI B. Mécanisme d'adsorption des acides aminées sur charbon actif-régénéré in situ du charbon actif par voie chimique. Thèse doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene, (2018).
- [17]: KEBBAB K & KASDI Z. Extraction liquide-solide du plomb par charbon actif magnétique .étude comparative. Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2018).
- [18]: BOUGHDAG N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la Bentonite. Mémoire de magister. Université 20 août 55, Skikda, (2007).
- [19] : GUENOUN N. Activation de la bentonite de Meghnia pour usage pharmaceutique. Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2017).
- [20]: MOUSSAOUI Z. Interaction de la dentrimères à travers la bentonite sodique. Mémoire de master. Université de Tlemcen, (2012).
- [21]: Sciences & Technologie B- N°25, Juin 2007, 34-42. Etude des mélanges sable-bentonite utilisés dans la construction de barrières de confinement de déchets solides.
- [22]: BELBACHIR I. Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen (2018).
- [23]: BELKHOUCHE N. Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée de métaux lourds par des extractants organophosphorés synthétisés sous irradiation micro-ondes. Etude de l'effet synergique. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen.
- [24]: FODIL M. Influence des différents paramètres sur l'extraction liquide-liquide et le transport du plomb (II) à travers les membranes d'affinité. Mémoire de master. Université de Tizi-Ouzou, (2006).

- [25]: BOULKRAH H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister. Faculté des sciences et sciences de l'ingénierat Skikda, (20 août 1955).
- [26]: CHOUMANE F Z. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de Doctorat. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [27]: BENAÏSSA A. Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen, (2017).
- [28]: Bisson M. Cadmium et ses dérivés INERIS. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- [29]: MAUD ACHARD J. Etude biochimique et génétique de la réponse adaptative de mollusques face aux contaminations métalliques et au stress oxydant. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1, (2005).
- [30]: YKENE Z. Transport facilité des cations  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP). Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2010).
- [31]: Yetto M. Extraction du lanthane d'une solution synthétique contenant des métaux de transition. Optimisation du procédé. Mémoire de master .Université de Tlemcen, (2018).
- [32]: J.M. BRIGNON L. Malherbe and S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiche de données technico-économiques, Rapport final, INERIS, DRC-MECO-, 2005.2004-59520.
- [33]: QUADEER R, HANIF J. Kinetics of zirconium ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions', carbon. 32(8),p 1433,(1994).
- [34]: CHOUMANE F Z. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [35]: GOELL J. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon batch and column studies. Journal of hazardous materials B 125. 211-220, (2005).
- [36]: MIRAOUÏ A. Analyse et extraction liquide-solide de polluants organiques Th(IV), Nd(III) et Sm(III) par des extractants magnétiques. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen, (2016).
- [37]: BELYOUCI O. Le charbon magnétique et la bentonite magnétique dans la rétention du paraseodymium et cadmium optimisation des procédés. Thèse de doctorat. Université de Tlemcene, (2017).

- [38]: BOUCHELKIA N. Etude de l'élimination du plomb, zinc et du cadmium par adsorption sur charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. Mémoire de magister. Université de Bejaia, (2015).
- [39]: Study of the adsorption of heavy metals (Pb et Cd) in aqueous solution on activated carbon and sodium Montmorillonite from westem Algeria 1298-1307, (2014).
- [40]: KAYODE O. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials B* 134, 130-139, (2006).
- [41]: OMAR A. BENAÏSSA E. DIDI M A. Extraction of lead (II) and cadmium (II) by cross linked polystyrene thiourea 343-349, (2015).
- [42]: SELLA C, BAUER D. Solvent extraction and ion exchange 6(5).p.819, (1988).
- [43]: WANG X S, HUANGA H Q, WANG H J, QIN Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solution by namordenite. *Journal of Hazardous Materials* 142,468-476, (2007).
- [44] : BENDIAF H. Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghémite. Mémoire du master. Université de Tlemcen. (2014).
- [45]: MEKIDICHE A. Extraction liquide-liquide de Bismuth(III) et Plomb(II) par le 7-((dioctylamino)méthyl) quinolin-8-ol. Mémoire de master. Université D<sup>r</sup> Moulay Tahar de Saida, (2016).

## **Résumé:**

La pollution de l'environnement par les métaux lourds est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque car ces métaux sont potentiellement toxiques et ne sont pas biodégradables. Cette étude portera sur l'extraction et la séparation du plomb et du cadmium dans un mélange bimétallique en utilisant deux extractants solides (la bentonite sodique et la bentonite aliquat 336). Le rendement d'extraction sera calculé pour les deux métaux, après la quantification de chaque métal par l'absorption atomique (SAA). Une étude paramétrique sera menée dans ce travail tels que : le temps d'équilibre, l'effet de la concentration initiale de chaque métal, l'effet de pH, ...etc. L'effet de la température nous permettra de calculer les paramètres thermodynamiques afin de valider la performance de chaque extractant. Ce mémoire sera finalisé par une étude de désorption pour régénérer les deux extractants pour d'autres applications.

**Mots clés:** Métaux lourds, plomb(II), cadmium(II), bentonite sodique, bentonite aliquat 336, absorption, adsorption.

## **Abstract:**

The pollution of the environment by heavy metals is certainly one of the major problems of our time because these metals are potentially toxic and are not biodegradable. This study will focus on the extraction and separation of lead and cadmium in a bimetallic mixture using two solid extractants (sodium bentonite and aliquat bentonite 336). The extraction efficiency will be calculated for both metals, after quantification of each metal by atomic absorption (SAA). A parametric study will be carried out in this work such as: the equilibrium time, the effect of the initial concentration of each metal, the pH effect, etc... The effect of temperature will allow us to calculate the thermodynamic parameters in order to validate the performance of each extractant. This thesis will be finalized by a desorption study to regenerate the two extractants for other applications.

**Keywords:** Heavy metals, lead (II), cadmium (II), sodium bentonite, aliquat bentonite 336, absorption, adsorption.