

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT



THEME

**Extraction liquide-solide du plomb par le charbon actif et le
charbon actif magnétique. Etude comparative.**

Présenté par : **KEBBAB** *Katia*
KASDI *Zakja*

Soutenu publiquement, le 02 / 07 / 2018, devant le Jury composé de :

SAHMOUNE Amar	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
MITICHE Lynda	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE
BERCHI Abderrahmane	MCB	UMMTO	EXAMINATEUR
MIRAOUI Abdelkader	MCB	UMMTO	ENCADREUR



*Avec une immense joie je dédie ce
modeste travail :*

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

*A la mémoire de mes grands parents paternels que Dieu les
accueille
dans son vaste paradis*

A mes très chers sœurs : Lamia et Yasmina

*Ainsi que pour ma grande sœur Nassima et à son
mari Arezki et leurs deux petits anges Kenza et Alicia*

A mes tantes Fariza, Razika et Hassina

*A mes amis (es) que je n'oublierais jamais surtout :
Lylia*

A ma binôme KEBBAB Katia et toute sa famille



Zakia



Je dédie ce modeste travail à :

*Mes chers parents qui ont toujours été la pour moi,
que nulle dédicace et mes sincères sentiments pour leurs
patience illimitée,
leurs encouragements continus,
leurs aides, en témoignage de mon profond amour et
respect pour leurs grands sacrifices.*

Mes sœurs : Yasmina et Mekioussa et mon frère Menad

*Mes amis (es) particulièrement Lyliia pour sa sincère
amitié et confiance et à qui je dois ma reconnaissance et
mon attachement.*

Ma famille et à tout ceux que j'aime

Et ma binôme KASDI Zakia et à toute sa famille.



Katia

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie analytique de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

En premier lieu, nous tenons à remercier notre encadreur M^r 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.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à Monsieur SAHMOUNE Amar qui a accepté de présider le jury de soutenance. Nos remerciements s'adressent aussi à Mme MITICHE Lynda maître de Conférences classe A ; ainsi que pour M^r BERCHI Abderrahmane maître de Conférences classe B.

Nous tenons à remercier l'ingénieur du laboratoire chimie analytique M^{elle} Bouabdallah Saliha et les autres ingénieurs pour leurs aides.

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.

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 :	3
III-3 Paramètres de l'extraction liquide-solide.....	4
□ Le temps de mise en solution	4
□ Rendement de l'extraction R	4
III-4 Avantages de l'extraction liquide-solide.....	5
III-5 Domaines d'application	5

Chapitre 2: Adsorption

I- Introduction	6
II- types d'adsorption	6
II-1 L'adsorption physique (Physisorption).....	6
II-2 L'adsorption chimique (chimisorption.....	6
III- Comparaison entre la chimisorption et la physisorption.....	6
IV- Les adsorbants	6
V- Mécanismes d'adsorption	7
VI- Modèles d'isothermes d'adsorption	7

Chapitre 3: Extractants solide

I- Introduction	10
II- Synthèse de Charbon actif	10
II-1 Structure interne du charbon actif	10
II-2 Applications.....	11

III- Synthèse de Charbon actif magnétique	11
III.1. Caractérisation du charbon actif magnétique	11
a- SEM micrograph	11
b- Analyses BET (Surface spécifique).....	12

Chapitre 4: Revue sur le plomb

I- Introduction	13
II- Métaux lourds.....	13
III- Le Plomb.....	14
III-1 Propriétés physico-chimiques du plomb	14
III-2 Effet du plomb sur l'environnement	14
III-3 Effet du plomb sur la santé.....	15

Chapitre 5 Spectrophotométrie UV-Visible

I- Introduction	16
II- Domaine spectral de l'UV-Visible.....	16
III- Appareillage	16
IV- Loi de Beer et Lambert.....	17

Le protocole expérimental

I- Introduction	18
II-Réactifs et produits utilisés.....	18
III- Appareils et instruments de mesure	18
IV- Préparation des solutions.....	19
IV-1 Préparation de la solution mère de Pb^{2+} à 10^{-3} M	19
IV-2 Préparation de la solution du 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) à 10^{-3} M	19
IV-3 Préparation de la solution tampon à pH =10.....	19
V- Procédé d'extraction	19
V-1 Dosage du Pb (II) en phase aqueuse.....	20
V-2 Etude cinétique de l'extraction.....	20
VI- Etude paramétrique de l'extraction	21

VI-1 Etude du pH initial du plomb.....	21
VI-2 Effet de la concentration initiale.....	21
VI-3 Effet de la force ionique.....	21
VI-4 Effet de la température.....	21
VII- Etude de l'élution	21
VII-1 Saturation des extractants	21
VII-2 Choix de l'éluant	21
VII-3 Cinétique d'élution	22
<i>Résultats et discussions</i>	
I- Introduction	23
II- Extraction et procédure d'analyse.....	23
III- Extraction liquide-solide du plomb (II) par le charbon actif et charbon actif magnétique. 24	
III-1 Détermination du temps de contact.....	24
III-2 Etude cinétique de sorption des ions Pb (II)	25
□ Modèle du pseudo premier ordre.....	25
□ Modèle du pseudo second ordre.....	26
III-3 Etude de la diffusion des ions Pb (III)	27
IV- Etude paramétrique.....	29
IV-1 Effet du pH initial de la solution aqueuse.....	29
IV-2 Effet de la concentration initiale en Pb (II).....	30
IV-2-1 Isotherme d'adsorption des ions Pb(II).....	32
IV-3 Effet de la force ionique de la phase aqueuse	33
IV-4 Effet de masse du charbon actif.....	35
V- Effet de la température	35
VI- Etude de l'élution du Pb (II).....	37
VI-1 Nature de l'éluant.....	37
VI-2 Cinétique d'élution	38
Conclusion générale	40
Références bibliographiques.....	42

Symboles & Abréviations

Abs: Absorbance.

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

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

C₀ : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse.

C_e : la concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

C_{élution} : Concentration du plomb après traitement par les acides.

CA : charbon actif.

CAM : charbon actif magnétique.

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

EPS : extraction en phase solide.

ELL : Extraction Liquide.-Liquide.

F : le nombre unidimensionnel (qt/qe).

h : heures

I₀ : intensité initiale.

I : intensité transmise.

K: constante de vitesse.

K_L : constante d'équilibre de Langmuir.

K_F et n : constantes de Freundlich.

l : Épaisseur de la cuve.

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

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

PbS : Sulfure de Plomb.

q : la capacité de sorption (mg/g).

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre

q_m: quantité maximum de substance adsorbée

R : Coefficient de corrélation

PAR : 4-(2-pyridylazo) resorcinol.

T : Température (°C).

t: Temps.

tpm : tour par minute.

UV : l'ultraviolet.

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

Ø : Vitesse d'agitation.

ϵ : le coefficient d'extinction molaire.

λ : la longueur d'onde d'adsorption.

Introduction Générale

Introduction Générale

INTRODUCTION

Pour des raisons d'équilibres naturels, de santé et d'économie... La nécessité de préserver notre environnement est devenue une évidence. Les problèmes de pollution se sont imposés comme des enjeux majeurs de notre époque car de nombreuses activités industrielles rejettent des effluents contenant des polluants divers, constitués notamment de métaux lourds.

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque car ces métaux sont potentiellement toxiques et ne sont pas biodégradables. L'activité humaine n'apporte pas de changement dans les quantités de métaux existantes (ni création, ni suppression), mais elle change la répartition entre les compartiments abiotiques et biotiques de l'environnement, leurs combinaisons et leurs concentrations. Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement. En outre tout au long de la chaîne alimentaire certains se concentrent dans les organismes vivants. De ce fait, l'élimination et la récupération représente un enjeu majeur.

Les savants et les chercheurs sont les plus impliqués dans le développement des procédés de recyclages existants: l'élaboration de nouvelles méthodes et techniques de pré-concentrations, séparations et purifications. L'extraction liquide-solide est une technique de séparation physico-chimique très performante en matière de préconcentration des métaux en faible teneur en solutions aqueuses. Durant la dernière décennie, l'accent a été mis sur l'utilisation des particules magnétiques afin de faciliter la récupération des polluants métalliques adsorbés et la régénération des systèmes. En effet, les propriétés magnétiques des particules permettent leur séparation d'un milieu non magnétique. Ainsi les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable.

L'objectif de ce travail porte sur l'extraction en phase solide du cation métallique *plomb* par les extractants suivants : *charbon actif* et *charbon actif magnétique*, une étude comparative est menée et afin de déterminer les conditions optimales d'extraction on a étudié l'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que le pH initial de la solution aqueuse, la concentration initiale de la solution aqueuse, la force ionique, la température et l'élution de Pb^{2+} par différents acides.

Le manuscrit est structuré en trois parties.

- ✓ La première partie concerne une synthèse bibliographique englobant des définitions nécessaires à la compréhension du travail effectué,
- ✓ La deuxième partie est consacrée à la description des procédures expérimentales et des moyens utilisés pour l'ensemble des expériences effectuées.
- ✓ La troisième partie est réservée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

Partie Théorique

Basics of the Theory

I-Introduction

Les activités industrielles produisent des effluents, souvent nocifs à l'environnement. Les institutions internationales se mobilisent ainsi pour préserver l'environnement et réduire la pollution générée par les rejets industriels, contenant des micros polluants tels que les métaux lourds [1]. L'intérêt et/ou la toxicité de ces derniers font que leur récupération est indispensable.

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

II- Les techniques d'extraction

Les méthodes d'extraction correspondent au transfert sélectif d'un soluté dans un milieu initial vers un autre dans lequel il est soluble en vue de son isolement. Lorsque le transfert a lieu entre deux phases liquides non miscibles on parle d'extraction liquide-liquide (ELL), le passage d'un milieu liquide vers un milieu solide suivi d'une élution ou inversement est appelé extraction liquide-solide (EPS). [2]

III- Extraction liquide-solide :

L'extraction liquide-solide ou extraction en phase solide EPS est apparue comme une alternative à l'extraction liquide-liquide, en remplaçant le solvant organique par un support solide non polluant et facilement régénérable. Elle est reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. [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 complexées d'une phase liquide vers une phase solide. Les molécules qui retiennent les solutés sont greffées sur une phase solide qui est généralement un solide macroporeux. [4]

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

Cette extraction se déroule en quatre parties qui sont les suivantes : [2]

- Première étape : Le conditionnement de la phase solide
- Deuxième étape : La rétention (fixation de l'analyte sur la phase solide)
- Troisième étape : Lavage/Rinçage de la phase solide
- Quatrième étape : Elution

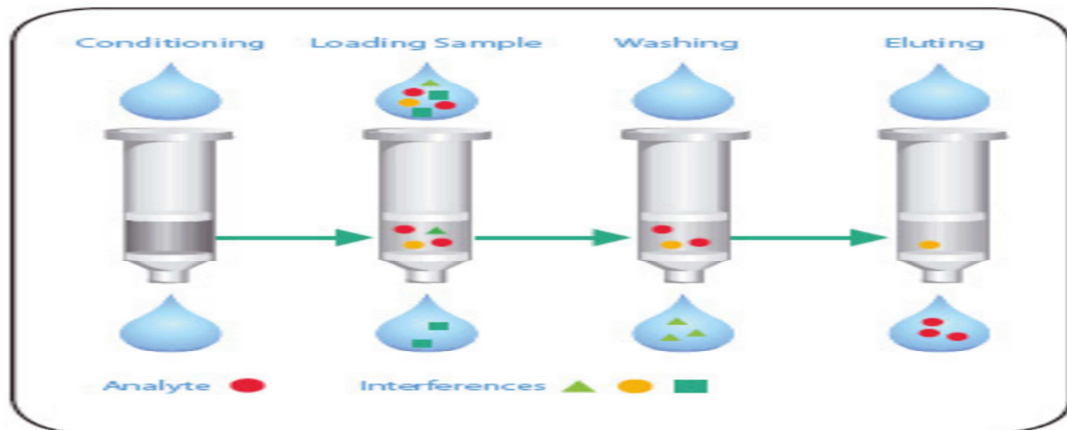


Figure 01 : Etapes d'une extraction en phase solide

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 :

$$D = \frac{[A]l}{[A]s} \quad (i)$$

- **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 d'extraction est exprimé en pourcentage % Le % d'extraction du soluté A est défini comme suit :

$$\text{Rendement d'extraction \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

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

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot \frac{M}{m}$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mol/L),

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

V : le volume de la solution aqueuse (5 mL),

M : la masse molaire de métal,

m : la masse de l'extractant solide (0,01g).

[5]

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

- ✓ Technique moins polluante : elle limite les pertes en polluants et en solvants.
- ✓ Rapidité de l'opération d'extraction.
- ✓ Plus de sélectivité par le large choix des phases solides et d'extractants.
- ✓ Plus économique (faible consommation de solvant).
- ✓ Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat. [3]

III-5 Domaines d'application :

L'extraction trouve son application dans de nombreux domaines : [2]

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

I- Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface dans laquelle les molécules (**adsorbat**) se fixent sur une surface (**adsorbant**), elle peut être définie comme étant un procédé de transfert de matière d'une phase à une autre ou bien par une modification de concentration à l'interface (gaz/solide ou liquide/solide). [6]

II- types d'adsorption

II-1 L'adsorption physique (Physisorption) : c'est un phénomène réversible qui met en jeu de très faible interaction et il ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée et il se déroule à des basses températures. [7]

II-2 L'adsorption chimique (Chimisorption) : est un phénomène irréversible qui conduit à une formation de liaison chimique de type covalente ou ionique. Ce type d'adsorption a lieu en général à haute température. [8]

III- Comparaison entre la chimisorption et la physisorption : [7]

Tableau1: Différence entre chimisorption et physisorption :

Propriétés	Chimisorption	Physisorption
température de processus	Elevée	Relativement basse
Chaleur	Plus de 20 kcal	2 et 6 kcal
Cinétique	Lente, irréversible	Rapide, réversible
Désorption	Difficile	Facile
Couches formées	Monocouche	Mono ou multicouches

IV- Les adsorbants : les adsorbants industriels les plus utilisés sont : [9]

- les zéolithes.
- les gels de silice.
- les alumines activées
- les argiles activées.
- le plus utilisé est le charbon actif.

V- Mécanismes d'adsorption :

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

- Transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules (diffusion externe)
- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne), propagent et remplissent les pores.
- Diffusion de surface : ce processus est une migration des espèces concentrées vers les moins concentrées. On peut le comparer à un mécanisme de diffusion.
- Adsorption proprement dite ; c'est à dire sa fixation à la surface de l'adsorbant [10].

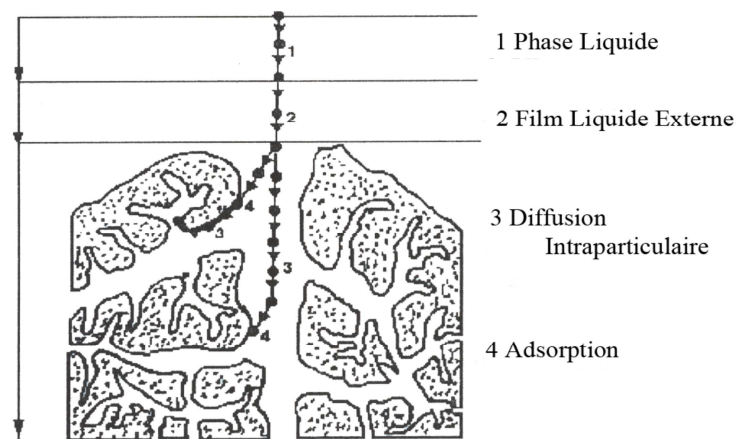


Figure 02 : les différentes étapes du mécanisme d'adsorption

VI- Modèles d'isothermes d'adsorption :

➤ Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

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

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

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'adsorbat 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 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 : [7]

- l'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 :

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

➤ **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 cependant utile sous sa forme logarithmique, soit : [11]

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

I- Introduction

Les charbons actifs (CA) sont des adsorbants couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse [12]. Les charbons actifs sont de plus en plus utilisés grâce à la possibilité d'augmenter la surface spécifique du matériau (jusqu'à 1000 ou 2000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) par activation chimique ou physique, ce qui augmente sa capacité d'adsorption [13].

L'adsorption sur les charbons poreux a été décrite en 1550 avant Jésus-Christ par un ancien papyrus égyptien et plus tard par Hippocrate et Pline l'Ancien, principalement pour des fins médicales [14]. Le charbon actif est employé comme absorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils [15,16], composés soufrés [17,18]) provenant d'activités industrielles, ou de métaux lourds tels que le mercure [19,20], le plomb, l'arsenic, le cadmium, et le cuivre [21-23].

II- Synthèse de Charbon actif

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café [24]. Les matières premières sont transformées en charbon actif en deux étapes : la carbonisation et l'activation [25].

II-1 Structure interne du charbon actif

La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» polyaromatiques, appelés Unités Structurales de Base (USB), composés d'empilement de graphèmes (Figure 03). Comme l'ordre dans lequel les graphèmes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (Figure 03), on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [26].

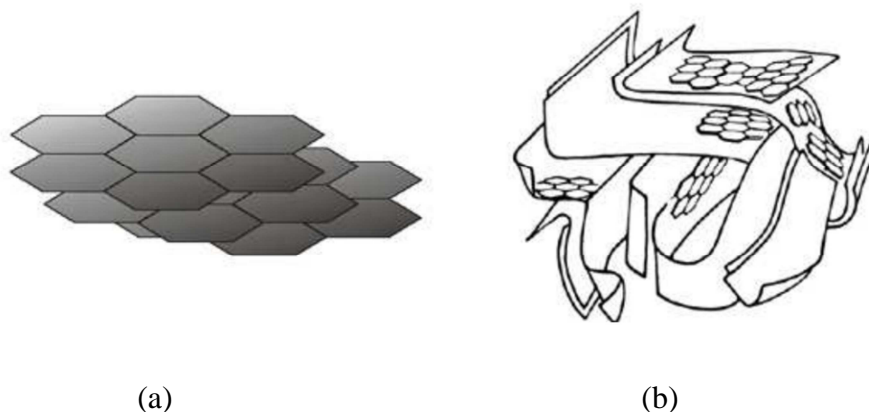


Figure 03: Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b)

II-2 Applications

Les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air : adsorbant, support catalytique et catalyseur.

III- Synthèse de Charbon actif magnétique

Le charbon actif magnétique montre des excellentes propriétés d'adsorption, on peut le préparer par la méthode suivante : dissoudre FeCl_3 (7,8 g, 28 mmol) et FeSO_4 (3,9 g, 14 mmol) dans 400 mL de solution à 70°C . Ajouter le charbon actif à 3,3, 6,6 ou 9,9 g dans cet ordre pour obtenir les adsorbants suivants: rapports en poids d'oxyde de fer 1:1, 1.5:1 et 2:1. A cette suspension, on ajoute une solution de NaOH (100 mL, 5 mol/L) goutte à goutte pour précipiter les oxydes de fer. Laver les matières solides obtenues avec l'eau distillée et les sécher dans un four à 100°C pendant 2 h. Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant. [4]

III.1. Caractérisation du charbon actif magnétique

a- SEM micrograph

La morphologie de charbon actif magnétique, de charbon actif et d'oxyde de fer est étudiée par SEM. Les micrographies de ces matériaux sont données par la figure 04. Les figures 04a et 04b montrent un aperçu général du charbon actif magnétique. On peut observer de petits agrégats qui apparaissent plus lumineux, supportés sur la surface sombre du charbon actif. Les figures 04c et 04d montrent les tailles d'oxyde de fer et de charbon actif.

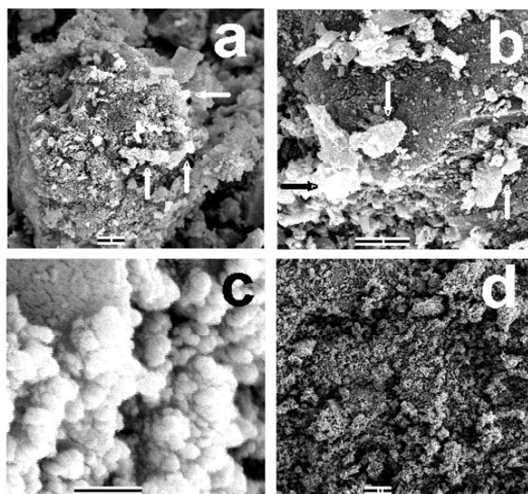


Figure 04 : SEM micrographies (a) le charbon actif magnétique, (b) le détail du charbon actif magnétique, (c) l'oxyde de fer et (d) le charbon actif.

b- Analyses BET (Surface spécifique)

Les valeurs de la surface spécifique mesurées pour les trois échantillons montrent une différence importante (voir Tableau 02) :

Tableau 02 : les surfaces spécifiques des composites (BET)

Composites	Analyses BET (Surface spécifique) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V micropores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Oxyde de Fer	66	0,010
Le charbon actif	933	0,264
Le charbon actif magnétique	658	0,177

On peut observer à partir du tableau 02 que la surface spécifique et le volume des micropores sont affectés par la présence de l'oxyde de fer dans le charbon actif magnétique. On constate que la surface spécifique diminue de 933 à 658 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et on remarque aussi une diminution du volume des micropores de 0,264 à 0,177 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; dans les deux cas, la réduction de 30 % correspond à la présence d'oxyde de fer dans le charbon actif magnétique (30% d'oxyde de fer et 70% de charbon actif).

I- Introduction

La pollution de l'environnement ainsi que l'exposition permanente des êtres humains aux métaux lourds toxiques sont de graves problèmes qui ne cessent de prendre de l'ampleur dans le monde entier. L'exposition aux métaux lourds s'est fortement aggravée au cours de ces dernières années avec l'augmentation exponentielle de l'utilisation de métaux lourds dans les processus et les produits industriels. La présence de ce contaminant dans l'environnement pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leurs toxicités sont très variables et leur impact sur l'environnement très différent. Il est donc nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation mais aussi des rejets industriels.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'adsorption de ces métaux, dans notre travail, on a utilisé le charbon actif et le charbon actif magnétique pour l'adsorption du *plomb* en solution.

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.

Ils sont caractérisés par une grande masse volumique (supérieure à 5 g/cm³), de bons conducteurs de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant facilement avec d'autres éléments pour former des alliages.

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

On distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques :

- **Métaux essentiels** : Souvent oligo-éléments mais toxiques à forte dose. C'est le cas du fer (Fe), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du manganèse (Mn) et du chrome (Cr).

- **Métaux toxiques** : nocifs dans tous les cas comme *le plomb (Pb)*, le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb) [27].

III- Le Plomb

Du latin plumbum, le plomb est un élément métallique de symbole Pb, il appartient au groupe (IV_A) de la classification périodique des éléments. C'est un métal gris-bleuâtre qui cristallise dans un système cubique à faces centrées. Il possède 48 isotopes parmi eux il y a 4 qui sont stables : ²⁰⁴Pb (1,4%), ²⁰⁶Pb (24,1%), ²⁰⁷Pb (22,10%), ²⁰⁸Pb (52,4%) [28].

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère dans divers minerais tel que la galène (PbS), première source de production.

Il est principalement utilisé dans les batteries automobiles, dans les pigments, les alliages, la protection contre les rayonnements, la soudure Et anciennement dans les carburants et les peintures [29].

III-1 Propriétés physico-chimiques du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau 03 suivant :

Tableau 03 : caractéristiques physico-chimiques du plomb :

Numéro atomique	82
Groupe, Période, Bloc	14, 6, p
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11.35 g.cm ⁻³
Volume atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Point de fusion	327 °C
Point d'ébullition	1755 °C

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. [30]

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. [31]

Il s'accumule aussi dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol, ils souffrent par conséquences d'un empoisonnement au plomb. C'est un contaminant de l'environnement, toxique et écotoxique dès les faibles doses. [30]

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. [32]

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, 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 cancérigènes :** le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le plomb et ses dérivés dans la catégorie 2B (potentiellement cancérigène pour l'homme). [32]

I- Introduction

La spectroscopie UV-Visible est une technique très répandue en analyse quantitative grâce à ces avantages (la rapidité, une grande précision, un large domaine d'application...) [33], Elle est l'une des méthodes spectroscopiques les plus utilisées pour la caractérisation des molécules organiques. [34]

L'adsorption d'une radiation UV-Visible entraîne une variation de l'énergie électronique de l'espèce qui permet aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité c'est ce qu'on appelle «une transition électronique» [35]. Les différentes transitions électroniques mises en jeu en UV –Visible sont : [36]

Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Transition $n \rightarrow \pi^*$

Transition $d \rightarrow d$

II- Domaine spectrale de l'UV-Visible :

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm (figure 05) : [33]

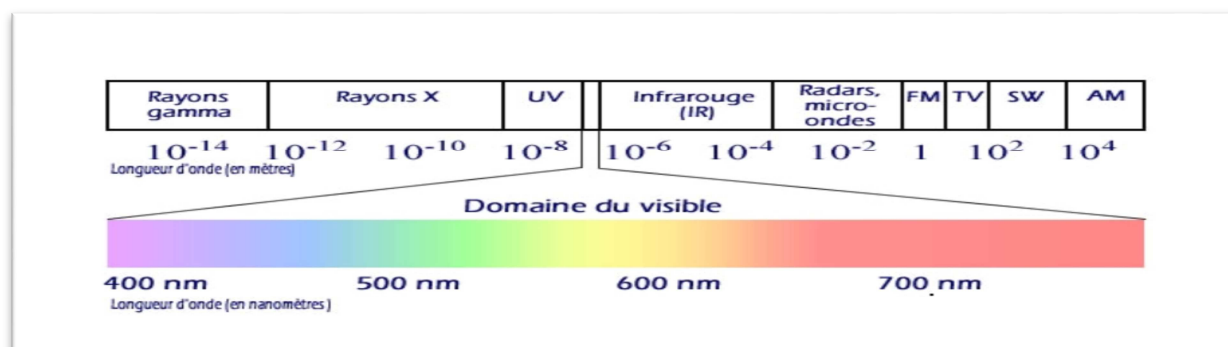


Figure 05 : spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV- Visible

III- Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Visible est composé de plusieurs compartiments comme ont les vois dans cette figure : [34]

- Source lumineuse.
- Sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur.

- Cellule de mesure (cuve).
- Détecteur qui mesure l'intensité lumineuse.
- Photo détecteur ou traitement du signal.

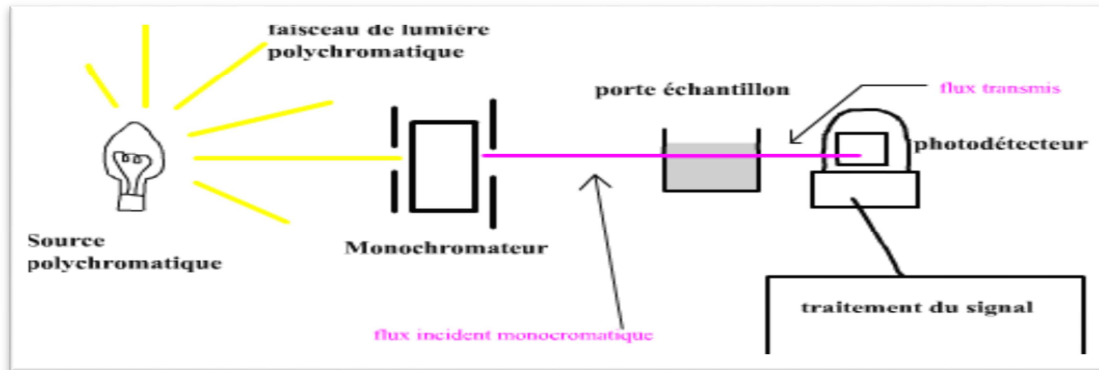


Figure 06 : spectrophotomètre UV-Visible Mono-faisceau

En général les appareils qui sont utilisés sont des appareils à double faisceaux ; la lumière blanche qui vient de la source lumineuse est séparée en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant le solvant et l'autre traverse l'échantillon à analyser. [37]

IV- Loi de Beer et Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme : [34]

$$Abs = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C$$

Abs : Absorbance

I_0 : intensité initiale et I intensité transmise

ϵ : coefficient d'absorption molaire et l : épaisseur de la cuve

C : concentration de l'analyte

Protocole Expérimental

ΠΡΟΤΟΚΟΛΟ ΕΠΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟ

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) à partir d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ par deux extractants qui sont respectivement le charbon actif et le charbon actif magnétique.

Plusieurs tests d'extraction ont été réalisés pour étudier les effets des 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 cation métallique,
- ❖ Effet de l'ajout d'un sel (Force ionique),
- ❖ Effet de la température

Ainsi que les paramètres suivants sur la désorption du plomb retenu par les deux extractants :

- ✓ Effet de la nature de l'éluant,
- ✓ Effet du temps d'élution.

La quantité de Pb (II) extraite est analysée par spectrophotométrie UV-Visible

II-Réactifs et produits utilisés

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

Produits et réactifs utilisés	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Nitrate de Plomb (II) $Pb(NO_3)_2$, 99%, (Panreac) ✓ Charbon actif magnétique, synthétisé, ✓ Charbon actif ✓ Nitrate d'ammonium NH_4NO_3, 98.5%, (Merck) ✓ Nitrate de sodium $NaNO_3$ (Merck) ✓ Thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 100% , (Normapur) ✓ Acide acétique CH_3COOH ✓ Acide sulfurique H_2SO_4, 95-97% , (Sigma-Aldrich), ✓ Acide chloridrique HCl, 36.8-38%,(Sigma-Aldrich) ✓ Acide nitrique HNO_3, 65% ✓ Hydroxyde d'ammonium NH_4OH ✓ Hydroxyde de sodium $NaOH$ ✓ Chlorure d'ammonium NH_4Cl ✓ 4-(2-pyridylazo) resorcinol, (Fluka)
--------------------------------------	---

III- Appareils et instruments de mesure :

Appareils et instruments de mesure	<ul style="list-style-type: none">✓ Micropipette de volumes variables 50-1000 μl✓ Verrerie ordinaire (((bêchers, erlenmeyers, ...) et de mesure (pipettes, fioles jaugées, ...)✓ Agitateur magnétique✓ Balance analytique✓ Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température✓ Spectrophotomètre UV-Visible✓ PH mètre✓ Vortex.✓ Un aimant permanent
---	--

IV- Préparation des solutions

IV-1 Préparation de la solution mère de Pb^{2+} à 10^{-3} M :

Dans une fiole jaugée de 1000ml, on introduit 0.3312g de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ de masse molaire 331,2g/mol, on dissout cette quantité de sel avec un peu d'eau distillée, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

IV-2 Préparation de la solution du 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) à 10^{-3} M :

On introduit une masse de 0.02152 g de PAR dans une fiole de 100 ml on ajout une quantité de l'éthanol pour solubiliser le composé organique, puis on complète avec de l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

IV-3 Préparation de la solution tampon à pH =10

La solution tampon a été préparée à partir d'une solution d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH à 0,1N et de son sel chlorure d'ammonium NH_4Cl à 0,1N.

V- Procédé d'extraction :

L'extraction du Pb (II) est réalisée dans des erlenmeyers par le mélange de 0.01g d'extractant (CA/CAM) avec 5ml de solution de Pb^{2+} et sous une agitation mécanique de 250 t/min pendant le temps nécessaire à l'équilibre.

A la fin de l'extraction, les deux phases liquide et solide sont séparées par centrifugation pour le charbon actif et par un aimant pour le charbon actif magnétique. Des prélèvements ont été faits avant et après extraction pour quantifier la concentration de Pb^{2+} par spectrométrie UV-Visible.

Les étapes de l'extraction du Pb (II) par les différents extractants sont résumées dans le schéma suivant :

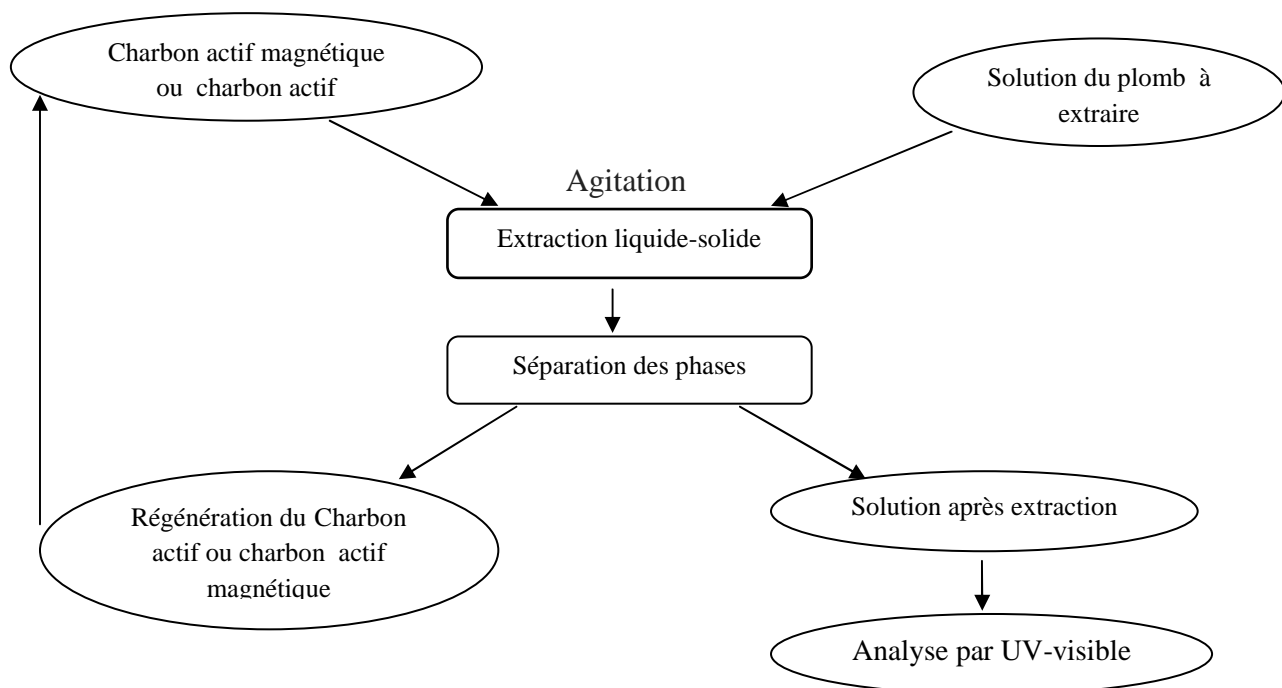


Figure7 : Procédé d'extraction de Pb (II) par le charbon actif magnétique et charbon actif

V-1 Dosage du Pb (II) en phase aqueuse :

Le dosage de l'ion Pb^{2+} est effectué par spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde $\lambda=520nm$, qui correspond à λ_{max} . Pour cela on met dans des tubes à essais 2ml de la solution tampon préparée (pH =10), 100 μl de complexant PAR et 100 μl de la solution aqueuse de Pb (II) à analyser.

V-2 Etude cinétique de l'extraction :

L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'extraction. Pour cela, on met en contact et sous agitation de 250t/min, une masse de 0.01g de l'extractant sélectionné (CA/CAM) et 5 ml de la

solution contenant le métal à extraire pendant des temps bien déterminés (5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 150 et 180 minutes).

A la fin du temps fixé on sépare les deux phases et on dose par spectrométrie UV-Visible, 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 du plomb :

L'extraction est réalisée à partir de plusieurs solutions à différents pH initiaux, allant de 2 à 7. 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+} ont été préparées à différentes concentrations (entre 10^{-7} et 10^{-2}) et introduites dans des erlenmeyers auxquelles on a ajouté 0.01g d'extractant et mises sous agitation. Après séparation, on analyse les solutions par UV-Visible.

VI-3 Effet de la force ionique :

A chaque mélange de solution de Pb^{2+} , de même concentration initiale et de même volume 5ml et même quantité d'extractant 0.01g, on ajoute des quantités bien déterminées de sels $NaNO_3$, NH_4NO_3 et $Na_2S_2O_3$ à différentes concentrations et on porte le tout sous agitation 250tpm. Une fois l'équilibre est atteint, les deux phases sont séparées et la teneur en Pb (II), dans la solution aqueuse, est dosée par UV-Visible à 520nm.

VI-4 Effet de la température :

Dans des erlenmeyers, on met en contact et sous agitation sur plaque chauffante avec régulateur thermique ,5ml de solution de Pb^{2+} avec 0.01g de charbon actif aux températures 30 °C, 40 °C et 50°C pendant 2h puis on sépare les deux phases par centrifugation et on fait le dosage par UV-Visible.

VII- Etude de l'élution :

VII-1 Saturation des extractants:

Dans un erlenmeyer, on introduit 100 ml de la solution de Pb^{2+} de concentration 10^{-3} M puis on ajoute une masse de 1g d'extractant (CA/CAM). On met sous agitation pendant 20minutes

pour le CAM et 2 heures pour le CA, après extraction on sépare les deux phases par filtration pour le CA et à l'aide d'un aimant pour le CAM et on laisse sécher la phase solide.

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

VII-2 Choix de l'éluant :

Dans des erlenmeyers, on introduit 0.01g de chaque extractant saturé et on ajoute 5ml de différents éluants : HCl, HNO₃, H₂SO₄ et CH₃COOH de concentration 0,5M. Le mélange est mis sous agitation de 250 tpm pendant 2 heures. Après, les deux phases sont séparées puis dosées par UV-Visible.

VII-3 Cinétique d'élution :

Cette présente étude nous donne le temps nécessaire pour avoir le rendement optimal d'élution. Pour cela, on introduit dans les erlenmeyers 0.01 g d'extractant saturé et 5 ml de l'acide adéquat à une concentration bien déterminée, des prélèvements sont effectués à différents instants de temps allant de 5 min à 120 minutes. A la fin du temps fixé on sépare les deux phases et on dose la quantité de métal restante en solution par UV-Visible.

Résultats & Discussions

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 $Pb(NO_3)_2$ par deux extractants CA et CAM. Pour doser le Pb (II) on a choisi la technique spectrophotométrique UV-Visible en utilisant le PAR comme agent complexant.

II- Extraction et procédure d'analyse

La courbe d'étalonnage est obtenue par la mesure de l'absorbance de différentes solutions à des concentrations variant de 10^{-4} à 10^{-3} mol/L : on met dans des tubes à essais 2 mL de la solution tampon préparée (pH=10), 100 μ L de complexant PAR et 100 μ L de la solution aqueuse de Pb (II) à analyser [38]. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 8.

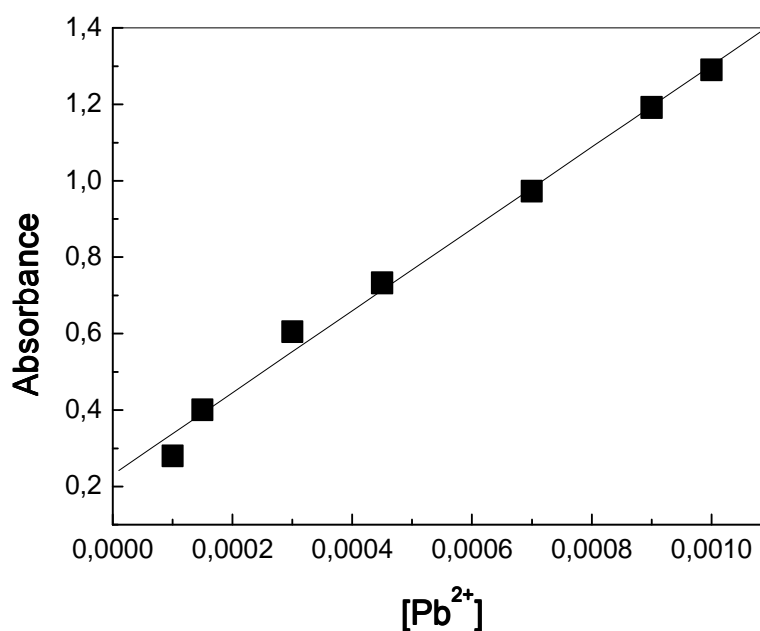


Figure 8 : Courbe d'étalonnage de dosage des ions Pb^{2+} en mol/L.

Tableau 4 : L'équation de régression et le coefficient de corrélation de droite d'étalonnage

Métal	λ_{max}	Equation de régression	R
Pb (II)	520nm	Abs=1070.618 $[Pb^{2+}]$ + 0.2314	0.9961

Dans cet intervalle de concentration, en appliquant la loi de Beer Lambert $A = \epsilon \times l \times C$, on peut tirer l'expression qui donne la concentration du Pb (II) pour n'importe quelle concentration :

$$[Pb^{2+}] = \frac{Abs - 0.2314}{1070.618} ; \text{ en mol.L}^{-1}$$

Le procédé d'extraction liquide-solide utilisé pour cette étude est effectué par un mélange de 5 mL de la solution aqueuse contenant l'élément à extraire avec une concentration connue, et 0,01 g de chaque extractant solide, sous une forte agitation (250 tpm). Les deux phases liquides et solides sont séparées, la phase solide est régénérée pour d'autres applications et la phase liquide est analysée par le spectromètre UV-Visible. Le rendement et la capacité de l'extraction pour les deux extractants est donnée 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) par les extractants est déterminée par la relation suivante :

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

Où :

C_0 : La concentration initiale du plomb en solution aqueuse (mol/L),

C_e : La concentration du plomb dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L),

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

M : masse molaire du métal (plomb),

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

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

$$\text{Rendement d'éluion (\%)} = \frac{C_{elution}}{C_0 - C_e} \times 100 \quad (3)$$

Où : $C_{elution}$ est la concentration du plomb après traitement par les acides.

III- Extraction liquide-solide du plomb (II) par le charbon actif et le charbon actif magnétique

III-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) 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, des extractions du plomb sont réalisées pendant différents instants du temps allant de 5 à 180 minutes. Après séparations des deux phases, la quantité du Pb (II) restante en phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible. Après calculs, la courbe qui donne le rendement de l'extraction en fonction de la durée d'agitation est illustrée dans la figure 9.

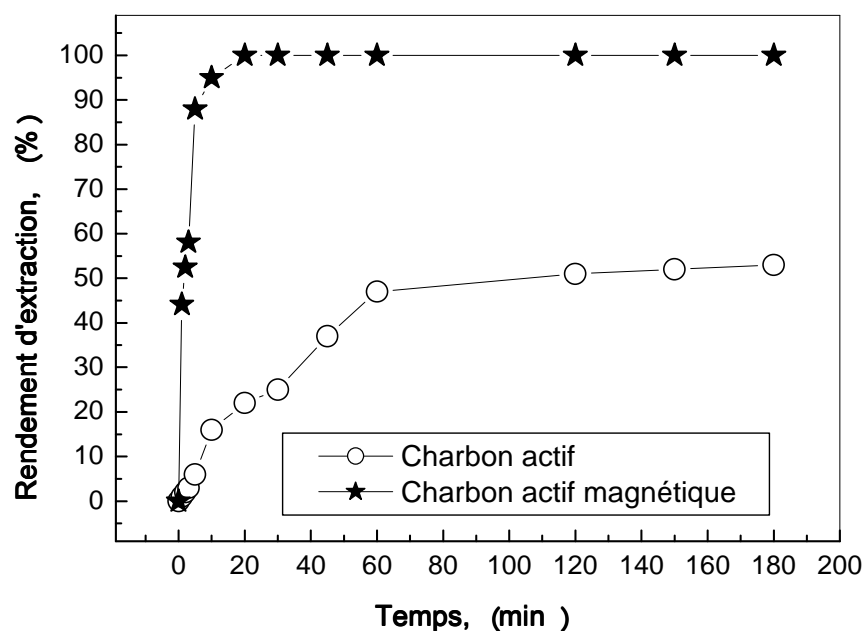


Figure 9 : Extraction de Pb (II) par le charbon actif et le charbon actif magnétique en fonction du temps $[Pb(II)]_0=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $pH_i= 6,01$, $V = 5 \text{ mL}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

On constate que que la cinétique d'extraction est très rapide. Il a fallu 20minutes pour que le charbon actif magnétique absorbe la totalité du plomb (II), tandis que le maximum d'extraction pour le charbon actif (51.3%) est atteint au bout de 120 minutes d'agitation.

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 et la présence d'une phase aqueuse riche en plomb.

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 plomb.

Troisième étape : le processus de sorption atteint l'équilibre.

III-2 Etude cinétique de sorption des ions Pb (II)

Pour déterminer le mécanisme de sorption et d'évaluer l'efficacité des deux adsorbant 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 :

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

K : la constante de vitesse de sorption.

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

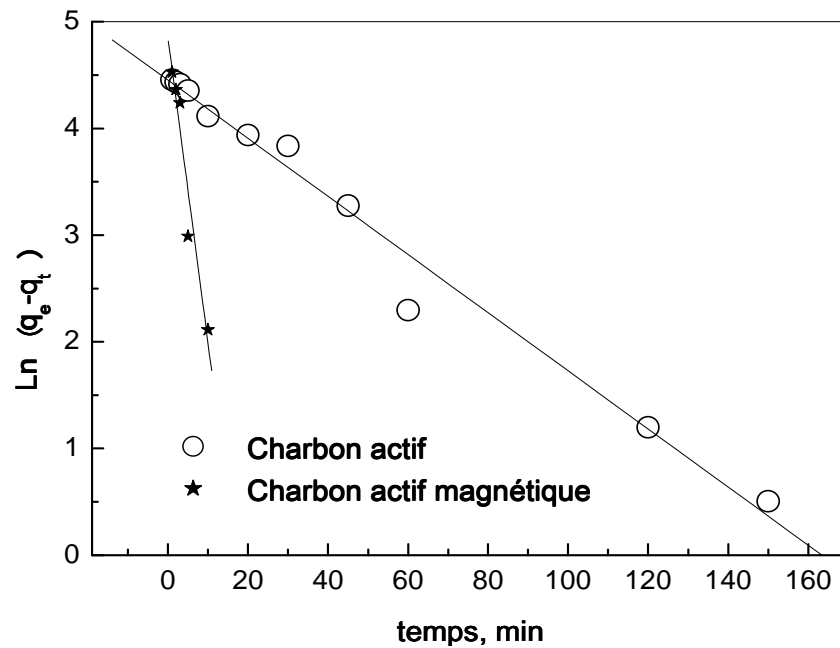


Figure10 : Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'extraction du Pb (II) par le CA et CAM $[Pb(II)]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $m = 0.01 \text{ g}$; $pH_i = 6,01$; $V = 5 \text{ ml}$; $\Phi = 250 \text{ t/min}$.

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

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

K : la constante de vitesse. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 11.

Tableau 5 : paramètres cinétiques de sorption de Pb (II) selon les deux modèles cinétiques.

	$q_e \text{ (exp.)}, \text{mg.g}^{-1}$	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Le charbon actif	87.768	$R = 0,991$ $q_e(\text{calc.}) = 85.87 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1 = 0,02725$	$R = 0,968$ $q_e(\text{calc.}) = 127.06 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0,00013$
Le charbon actif magnétique	165.6	$R = 0,969$ $q_e(\text{calc.}) = 127.5 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1 = 0,02859$	$R = 0,9999$ $q_e(\text{calc.}) = 166.95 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0,0065$

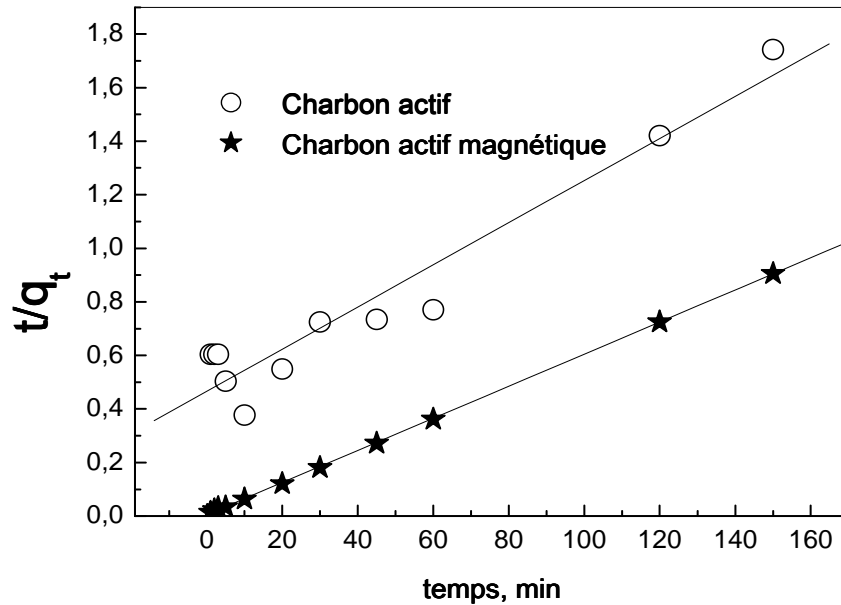


Figure11: Modèle cinétique pseudo second ordre de l'extraction du Pb (II) par le CA et CAM $[Pb(II)]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $m = 0.01 \text{ g}$; $pH_i = 6,01$; $V = 5 \text{ ml}$; $\Phi = 250 \text{ t/min}$.

D'après ces résultats on constate que pour le CA le modèle le plus adéquat c'est le pseudo-premier ordre car les valeurs de la capacité d'extraction expérimentale et théorique sont très proche avec un coefficient de corrélation $R = 0.991$; par contre pour le CAM on remarque que le deuxième modèle est le plus applicable avec un $R = 0.9999$; ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre décrit convenablement la cinétique de l'extraction de Pb^{2+} par le CAM.

III-3 Etude de la diffusion des ions Pb (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 :

- ❖ Transfert des ions de la phase aqueuse vers la surface de l'extractant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide, si le processus de sorption est contrôlé par ce mode de diffusion la relation suivante est vérifiée :

$$-\ln(1 - F) = k \cdot t \quad (5)$$

F : nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante :

$$F = \frac{qt}{qe} \quad (6)$$

- ❖ Transfert des ions de la surface externe de l'extractant vers les micropores par l'intermédiaire d'une diffusion intraparticule, la relation appliquée pour ce mode de diffusion est la suivante :

$$-\ln (1 - F^2) = kt \quad (7)$$

- ❖ Interaction des ions avec les sites actifs de l'extractant (réaction chimique), si la réaction chimique avec les groupements fonctionnels des extractants contrôle le processus, la relation suivante est utilisée :

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (8)$$

Où : t c'est le temps et k la constante de vitesse.

Les résultats de l'étude de diffusion des ions Pb^{2+} obtenus sont représentés dans ces figures :

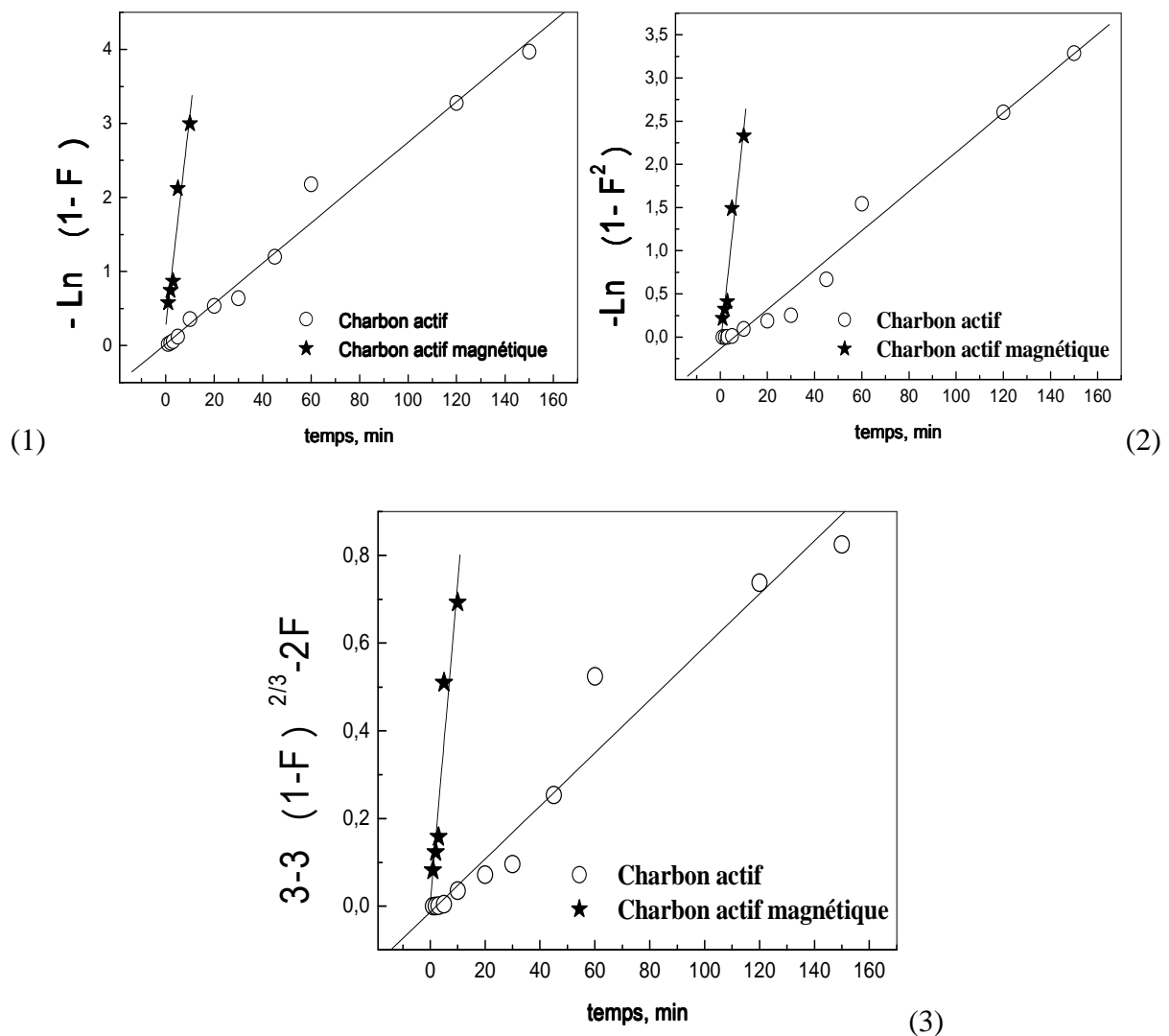


Figure12 : Le tracé linéaire de la diffusion de Pb (II) par le CA et CAM
 (1) diffusion à travers le film liquide, (2) diffusion intraparticules, (3) réaction chimique.

Tableau 6 : paramètres des modèles diffusionnels appliqués à l'extraction du Pb (II) par le charbon actif et charbon actif magnétique.

$[Pb^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$	diffusion à travers le film	diffusion intraparticule	réaction chimique
Le charbon actif	$K = 0,02725 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,991$	$K = 0,02278 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,9897$	$K = 0,00605 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,9781$
Le charbon actif magnétique	$K = 0,28597 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,9689$	$K = 0,2519 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,9722$	$K = 0,07286 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,9542$

Les résultats obtenus montrent que le modèle de diffusion à travers le film liquide s'adapte convenablement pour le charbon actif avec un coefficient de corrélation le plus élevé (0.991), tandis que la vitesse d'adsorption pour le charbon actif magnétique est contrôlée essentiellement par la diffusion intra-particulaire ($R = 0,9722$).

IV- Etude paramétrique

IV-1 Effet du pH initial de la solution aqueuse :

L'étude de cet effet sur la rétention du Pb (II) à été réalisée en variant le pH de 2.0 à 7 par l'ajout soit de l'acide nitrique HNO_3 ou la soude $NaOH$.

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

A travers cette courbe on remarque que les deux extractants se comportent de la même manière, l'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation du pH initial et la meilleure sorption est observée à pH compris entre 4.74 et 7.03 pour le CAM et pour le CA à un $pH = 7.03$. La diminution progressive de la rétention des ions plomb à pH acide est due à la compétition entre l'hydrogène et le plomb sur les sites de sorption de CA et CAM et à la protonation des groupes actifs (ne peuvent pas former de liaison et aussi l'échange de leur proton avec les espèces ioniques de la phase aqueuse) [39-41]. La déprotonation lors de l'augmentation de pH renvoie l'approche favorable des cations [42]. Lorsque le pH du milieu augmente, le rendement de sorption croît car les sites actifs sont moins bloqués par les protons et l'adsorption des ions du plomb est plus probable que les ions H_3O^+ [43-45,33].

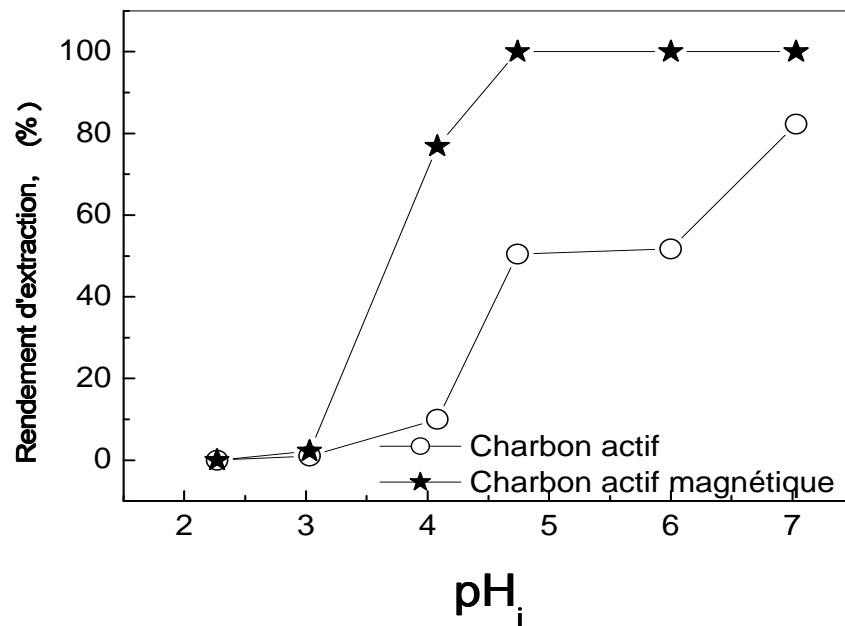


Figure13 : Rendement d'extraction du Pb (II) par le CA et CAM en fonction du pH_i
 [Pb (II)]₀ = 10⁻³ mol.L⁻¹ ; m= 0.01g ; V=5ml ; Φ =250tpm.

IV-2 Effet de la concentration initiale en Pb (II)

L'étude de la capacité de sorption du Pb(II) sur le CA et le CAM est effectuée par la variation de la concentration initiale en Pb(II) de 10⁻⁶ M à 7.10⁻³ M sur une masse constante de CAM et CA. La sorption des ions Pb(II) est estimée en q_e (mg/g). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure14.

Cette figure montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en plomb. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions plomb ce qui pousse l'équilibre d'extraction vers la formation de plus de complexes de plomb dans la phase solide (principe de Le Chatelier). La capacité maximale de sorption est égale à 170 mg.g⁻¹ pour le charbon actif magnétique et de 90 mg/g pour charbon actif.

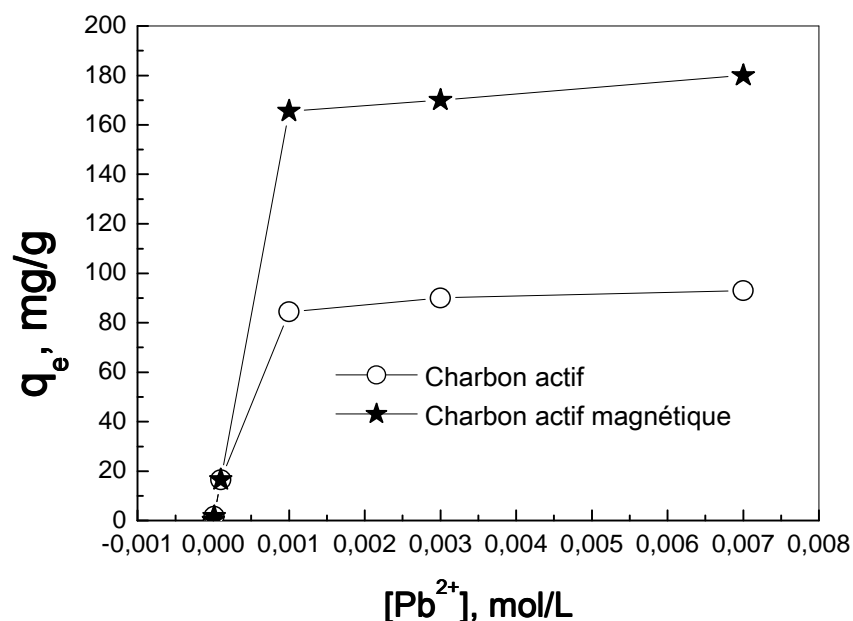


Figure14: La capacité de sorption de plomb par le charbon actif et le charbon actif magnétique en fonction de $[Pb^{2+}]$, $m = 0,01$ g, $pH_i = 6,01$; $V = 5$ mL, $\emptyset = 250$ tpm.

La comparaison de la capacité d'adsorption du plomb de charbon actif et charbon actif magnétique avec celles de différents extractants rapportés dans la littérature, montre que ces deux extractants sont efficaces dans le traitement de solutions de plomb et ont une grande affinité envers le Pb^{2+} .

Tableau7: capacités de sorption du Pb (II) de quelques matériaux extractants citées dans la littérature.

Matériaux extractants	Capacité de sorption q (mg/g)	Référence
GAC saturated with bacteria	26.40	[46]
Carbon aerogel	34.72	[46]
Red mud	64.79	[46]
Peanut husks	113.96	[47]
Date pits	30.7	[47]
Palm shell	95.2	[47]
Apricot stone	22.85	[47]
Coconut shell	76.66	[47]
Charbon actif	90	Ce travail
Charbon actif magnétique	170	Ce travail

IV-2-1 Isotherme d'adsorption des ions Pb(II) :

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

a. Isotherme de Langmuir : l'expression linéaire de ce modèle est donnée par la relation (9) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (9)$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir

L'application de l'équation (9) aux résultats obtenus a permis d'obtenir la Figure suivante :

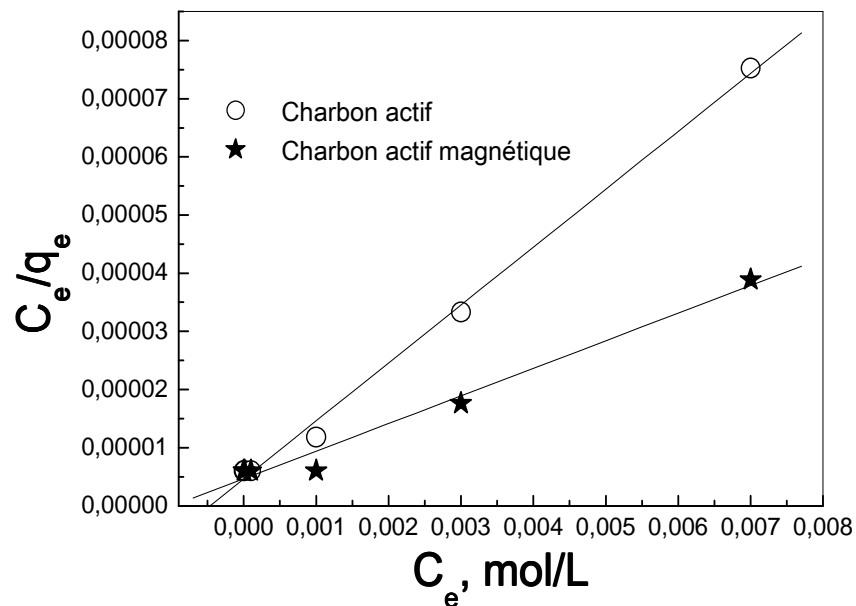


Figure 15 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction du Pb(II) sur le charbon actif et le charbon actif magnétique, $V = 5$ mL, $pH_i = 6,01$; $\emptyset = 250$ μ m.

b. Isotherme de Freundlich : l'équation de Freundlich est donnée sous sa forme logarithmique suivante :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (2)$$

K_F sont la constante d'équilibre de Freundlich.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans la figure 16.

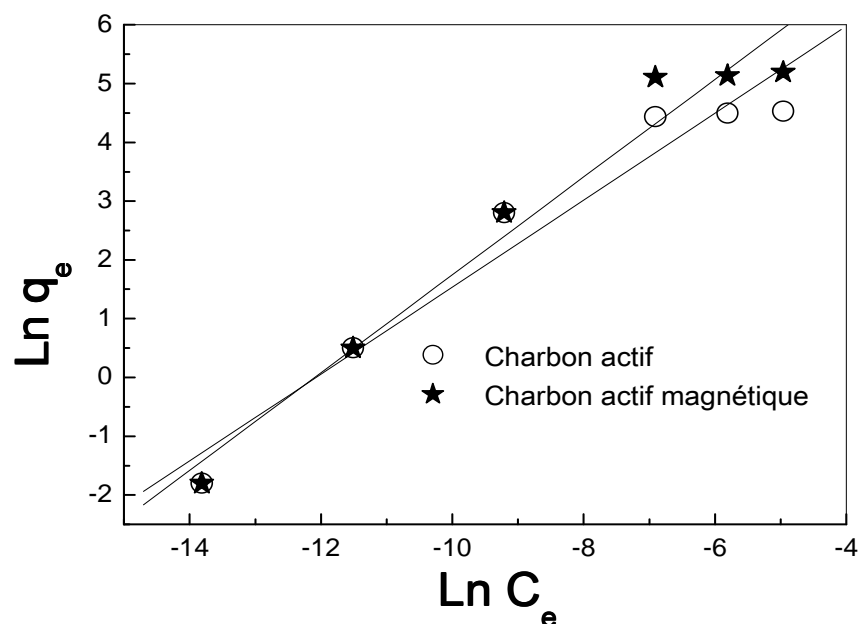


Figure 16: Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Pb(II) sur le charbon actif et le charbon actif magnétique, $V = 5 \text{ mL}$; $\text{pH}_i = 6,01$; $\emptyset = 250 \text{ tpm}$.

Tableau 8: Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich

	isotherme Langmuir	isotherme Freundlich
Le charbon actif	$R = 0,998$ $q_m = 100.4 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L = 2142.9$	$R = 0,975$ $K_F = 7585.5$ $n = 0,739$
Le charbon actif magnétique	$R = 0,989$ $q_m = 210.5 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L = 1019.9$	$R = 0,982$ $K_F = 23388.5$ $n = 0,831$

D'après les figures 15, 16 et les résultats du tableau 8 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 du plomb par le charbon actif et le charbon actif magnétique.

IV-3 Effet de la force ionique de la phase aqueuse :

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction du plomb par le charbon actif et le charbon actif magnétique a été réalisée en variant la concentration des différents sels (NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et NH_4NO_3). Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 17 et 18.

Les résultats de la figure 17 montrent que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration de ces sels. Cet effet est attribué à la compétition entre les cations apportés par l'ajout du sel et le plomb dans la formation de liaisons avec les sites actifs du CA. Par contre l'ajout de NaNO_3 a une légère influence par apport aux deux autres sels ce qui est dû à l'effet de l'ion commun des ions nitrate.

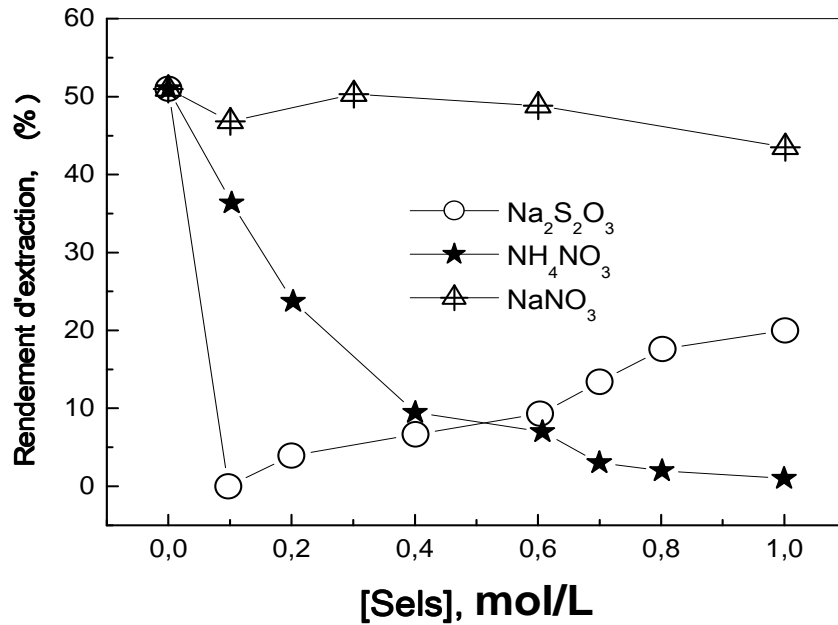


Figure17 : Effet de la force ionique sur la sorption du Pb (II) par le charbon actif.
 $[\text{Pb}(\text{II})]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $m = 0.01 \text{ g}$; $\text{pH}_i = 6,01$; $V = 5 \text{ ml}$; $\Phi = 250 \text{ t/min}$.

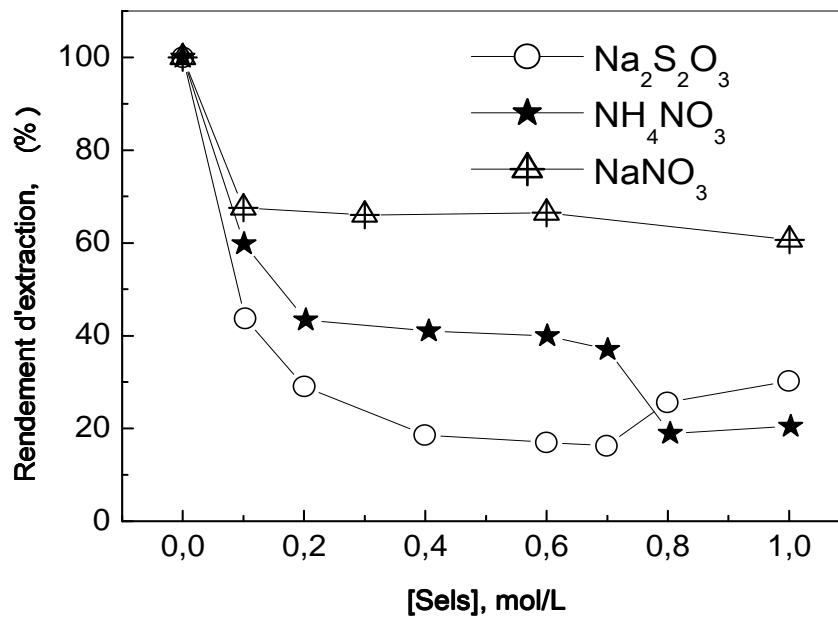


Figure18 : Effet de la force ionique sur la sorption du Pb (II) par le charbon actif magnétique.
 $[\text{Pb}(\text{II})]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $m = 0.01 \text{ g}$; $\text{pH}_i = 6,01$; $V = 5 \text{ ml}$; $\Phi = 250 \text{ tpm}$.

La figure 18 nous montre l'effet négatif par l'ajout de sel sur l'extraction ; cet effet peut être expliqué par une compétition entre les cations Na^+ ou NH_4^+ dont la concentration augmente de plus en plus dans la phase liquide et les cations Pb^{2+} lors de l'extraction [49].

IV-4 Effet de masse du charbon actif

L'effet de la masse de l'extractant a été étudié, suivant le même procédé d'extraction, en variant la masse du charbon actif et en gardant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 19.

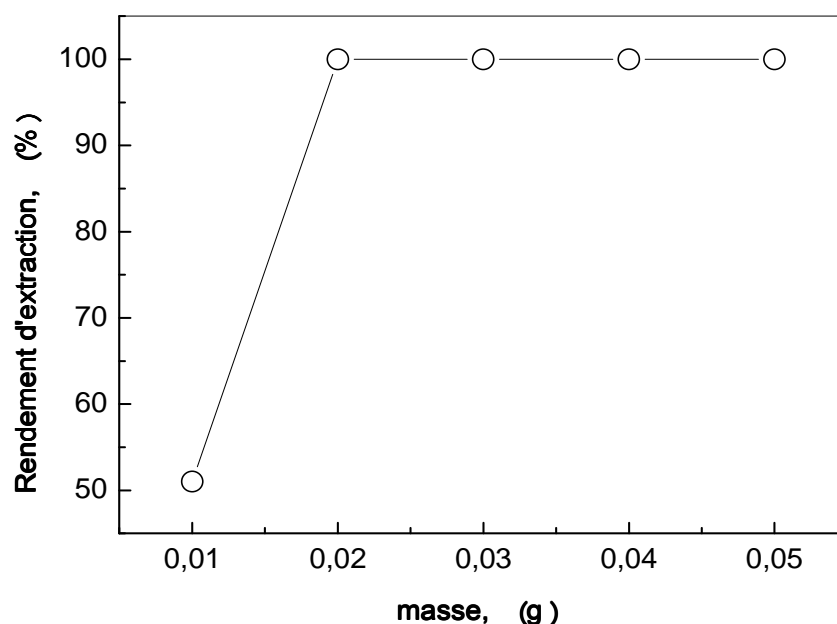


Figure 19: Effet de la masse du charbon actif sur l'extraction de Pb (II), $[\text{Pb(II)}]_0=10^{-3}$ mol/L, $V = 5$ mL ; $\text{pH}_i= 6,01$; $\varnothing = 250$ tpm.

Le rendement d'extraction du Pb (II) augmente avec l'augmentation de la masse du charbon actif. On constate qu'une masse de 0.02 g du CA extrait la totalité du plomb dans la solution, cela s'explique par l'augmentation des sites actifs d'adsorption pour complexer les ions Pb^{2+} .

V- Effet de la température :

L'influence de la température sur l'extraction du Pb^{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 un régulateur de température. Cette étude nous permet de déterminer les différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de Pb(II) par les deux types d'adsorbants. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 20.

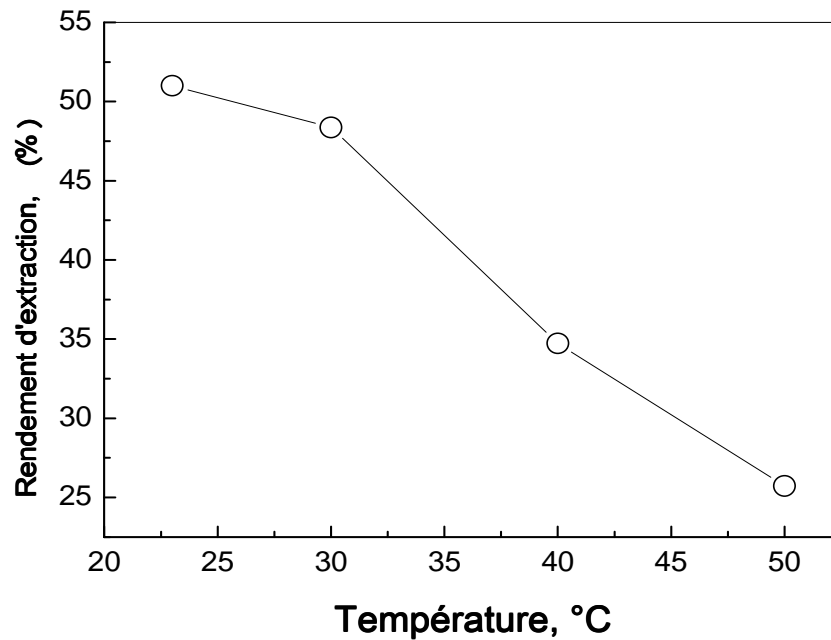


Figure 20 : Effet de la température sur l'extraction du Pb^{2+} par le charbon actif.
 $[Pb(II)]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $m = 0.01 \text{ g}$; $pH_i = 6,01$; $V = 5 \text{ ml}$; $\Phi = 250 \text{ t/min}$.

La figure montre que l'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [23°C, 50°C] fait diminuer le rendement de l'extraction. Cela laisse supposer que la réaction est exothermique, ce qui sera confirmé par les calculs.

Comme il est mentionné précédemment, et en utilisant les résultats de l'effet de température sur l'extraction de Pb(II), on peut déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG). La relation de l'enthalpie libre est donnée par les deux relations suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (10)$$

$$\Delta G = - RT \text{Ln}D \quad (11)$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante:

$$\text{Ln}D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

R : la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$),

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

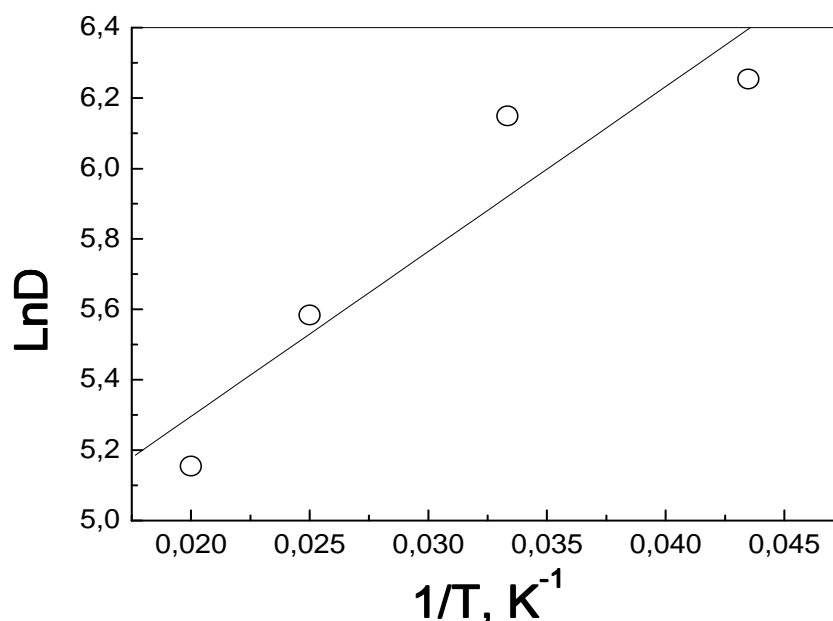


Figure 21: L'évolution de l'équation thermodynamique de l'extraction de plomb par le charbon actif.

Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) sont déterminés graphiquement à l'aide de l'équation de la droite obtenue. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 9.

Tableau 9: Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) pour le charbon actif

	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔS (J/K)	ΔG (kJ/mol)			
			T=296 K	T=303K	T=313 K	T=323K
Charbon actif	-389,56	36.23	-11,11	-11,36	-11,72	-12,09

D'après les valeurs mentionnées dans le tableau précédent on déduit [50]:

- ❖ La valeur négative de ΔH montre que le processus est exothermique.
- ❖ La valeur positive de ΔS indique une faible augmentation du désordre pendant l'extraction entre les deux phases.
- ❖ Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'extraction est spontané.

VI- Etude de l'élution du Pb (II)

VI-1 Nature de l'éluant :

Une fois saturé en plomb, l'adsorbant peut être régénéré pour d'autres applications. La désorption des extractants par les ions plomb (II) a été réalisée en présence de différents agents éluants: CH₃COOH, HCl, H₂SO₄ et HNO₃ à une concentration de 0.5M et en suivant le même mode opératoire décrit précédemment. L'agitation se fait pendant 2 heures. Le rendement d'élution de chaque acide est représenté dans la figure 22.

Le diagramme représenté dans la figure 22 montre que le meilleur rendement d'éluion est donné par l'acide chlorhydrique HCl (44%) pour le charbon actif et par l'acide acétique CH₃COOH (30%) dans le cas du charbon actif magnétique.

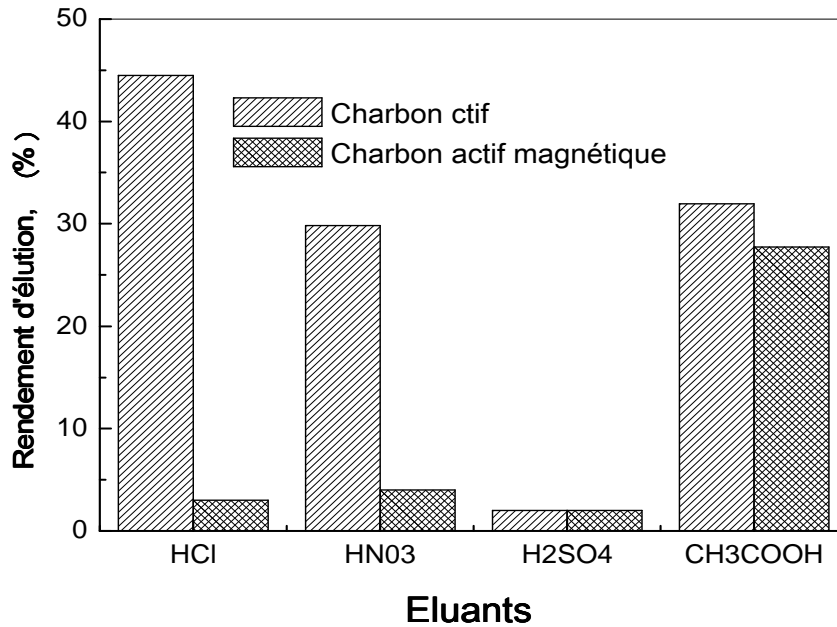


Figure22 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'éluion

VI-2 Cinétique d'éluion

L'étude précédente a montré que l'acide chlorhydrique et l'acide acétique sont les meilleurs éluants. Dans le but d'optimiser cette étude, la cinétique d'éluion est réalisée. La figure 23 montre la cinétique d'éluion pour les deux meilleurs éluants.

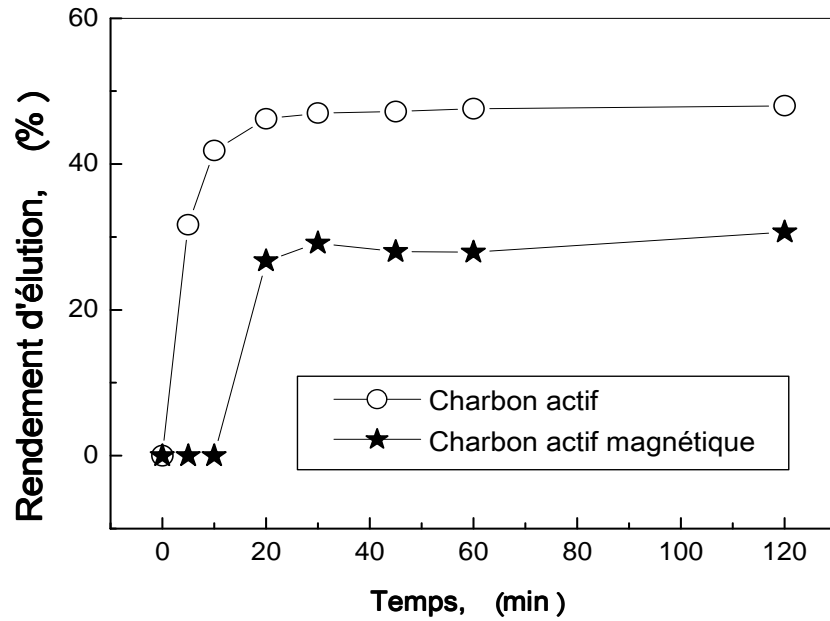


Figure 23: Effet du temps de contact sur la désorption de Pb(II).
 $V=5 \text{ mL}$, $[\text{Eluant}]=0,5 \text{ mol L}^{-1}$

D'après ces résultats, pour le charbon actif, on constate que la désorption du Pb (II) est rapide, ou elle atteint un maximum de 47% au bout de 30 minutes d'agitation et 120 minutes pour le charbon actif magnétique. Ces résultats peuvent être expliqués par la formation de précipités à l'intérieur des pores des adsorbants : $\text{Pb}(\text{Cl})_2$ pour le CA et $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$ pour le CAM.

Pour augmenter le rendement d'éluion l'idéal est de chauffer le mélange.

Références bibliographiques

- [1]: MILOUDI et al. Solid-liquid extraction of Cu (II) and Zn (II) by organic-inorganic hybrid silicas doped by acidic ligands. *Journal of Materials & Environmental Science*, 5(2) : 2590-2594. (2014).
- [2]: BRISSET J L et al. *Chimie analytique en solution principes et applications*. 2^{éd}, Editions TECH&DOC. Lavoisier. (2011).
- [3]: 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).
- [4]: MIRAOUÏ A. Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd(III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen, (2016).
- [5]: 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.
- [6] GUETTAF F., KENNAS S. Adsorption du chrome(VI) sur la cellulose modifiée. Mémoire de fin d'étude. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU.
- [7]: CHITOUR C E. PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES. 2^{ème} édition. ALGER : OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES. (2004).
- [8]: GILOT B., GUIRAUD R. Cinétique et catalyse hétérogène. France : ellipses. (Février 2004).
- [9] SEDIRA N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. MAGISTER. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. (2013).
- [10]: TATEMANTE F. Adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'olivier De la région de Tazmelte. Mémoire de Master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. (2014).
- [11]: AL MARDINI F. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbonactif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat. ECOLE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS. (2008).
- [12]: REFFAS A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat. L'université de Constatine. (2010).
- [13]: MUZATTIZ J G B. Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. (2010).
- [14]: DENEUVE A. Synthèse et caractérisation de supports catalyseurs nano-macro à base de carbone et carbure de silicium. Application à l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire. Thèse de doctorat. L'Université de Strasbourg. (2010).

Références bibliographiques

- [15]: AIZPURU A. Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon. *Biotechnology and Bioengineering*. 83(4) 479-488. (2003).
- [16]: BANSODE R R. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*. 90(2) 175-184. (2003).
- [17]: BAGREEV A., BANDOSZ T J. On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Absorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44(3) 530-538. (2005).
- [18]: CUI H., TURN S Q., REESE M A. Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated activated carbons. *Catalysis Today*. 139(4) 274-279. (2009).
- [19]: ZHANG F S., NRIAGU J O., ITOH H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*. 39: p.389-395. (2005).
- [20]: YARDIM M F. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere*. 52(5) 1518-1521. (2003).
- [21] MAMOGLU M., TEKIR O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*. 228(1-3) 108-113. (2008).
- [22]: KOBAY M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*. 96(13) 1518-1521. (2005).
- [23]: MOHAN D. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and interface Science*. 310 (1) 57-73. (2007).
- [24]: AYRAL C. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. (2009).
- [25] : ATHEBA G P. traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Université de METZ. (2009).
- [26] : KROU N J. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat. L'Université de Toulouse. (2010).
- [27] : MOUEDDEN K. Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lawatit TP 208. Mémoire de Master. Université de Tlemcen. (2014).
- [28] : BENMANSOUR M. Séparation et pré-concentration du Pb (II) et du Cu (II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Magister. Université de Tlemcen. (2012).
- [29] : BISSON M. Plomb et ses dérivés inorganiques, INERIS –Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. (2016).

Références bibliographiques

- [30] : BOULKRAH H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister. Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur SKIKDA. (20 août 1955).
- [31] : CHOUMANE F Z. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de Doctorat. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM.
- [32] : 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).
- [33] : FERRAH NACER M. Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III). thèse de doctorat. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-Tlemcen. (2013).
- [34] : BURGOT G et al. Chimie analytique. 3^e édition. France : Lavoisier. (Mai 2017).
- [35] : HOCINE S. Méthode d'analyse spectroscopique en chimie organique. Ben Aknoun – ALGER : office des publications universitaires. (2017).
- [36] : ROUESSAC F et al. Analyse Chimique. 6^e édition. Paris : Dunod. (2004).
- [37] : GHANNOUM OBEID L. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris. (2014).
- [38] : DAGNALL R M., WEST T S., YOUNG P. Determination Of Lead With 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol-1 Spectrophotometry And Solvent Extraction. Vol. 12. PP. 583 fa 588. Talama. (1965).
- [39] : DIDI M A., MOREAU B., VILLEMEN D., ABDERRAHIM O. A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid. Solv Extr Ion Exch 24: 943–955. (2006).
- [40] : ABDERRAHIM O., FERRAH N., DIDI M A., VILLEMEN D. Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. Desalination 269: 17–24. (2011).
- [41] : ABDERRAHIM O., et al. Polyethyleneimine methylenephosphonic acid for the solid-phase sorption of lead(II). Anal Lett 42: 1233–1244. (2009).
- [42] : SAYGIDEGER S., et al. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemna minor L.: effect of physicochemical environment. J Hazard Mater 126: 96–104. (2005).
- [43] : BOURAS O. Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges. (2003).
- [44] : LACOURLY G. Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser ?. Université Oxford.
- [45] : JAMMET H P. La pollution radioactive de l'atmosphère. Département de la protection sanitaire. Commissariat à l'énergie atomique. Paris (France).

Références bibliographiques

- [47] : GOELL J et al. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials B125*. 211–220. (2005).
- [48] : PURENOVIC M et al. Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *J Desalination* 276. 53–59. (2011).
- [49] : Sella C., Bauer D. *Solvent Extraction and IonExchange* 6(5). p. 819. (1988).
- [50] : 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).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusions 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 d'un métal lourd (Pb^{2+}) sur deux différents adsorbants, 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 du métal et l'effet de la force ionique, sur l'adsorption du plomb par le charbon actif et le charbon actif magnétique 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 :

- ❖ L'extraction du plomb par le charbon actif magnétique est rapide et totale, l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes avec $q_{max}= 165.6$ mg/g tandis que pour le charbon actif le rendement d'extraction maximal est de 51,3% atteint au bout de 120 minutes avec une capacité d'extraction de 84,45 mg/g.
- ❖ La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en plomb et atteint un maximum de 90 mg/g à un pH=6.01 pour le charbon actif et $q_{max}= 170$ mg/g pour le charbon actif magnétique.
- ❖ La modélisation de l'isotherme d'adsorption a montré que le modèle de Langumir parait le plus conforme aux données expérimentales de l'adsorption du Plomb (II) sur le charbon actif et le charbon actif magnétique. La cinétique d'adsorption peut être exprimée par la loi cinétique du pseudo second ordre pour le charbon actif magnétique par contre pour le charbon actif est exprimé par la loi cinétique du pseudo premier ordre.
- ❖ L'adsorption du plomb est influencée par le pH pour les deux adsorbants. Pour le charbon actif le rendement maximal obtenu est de 82.3 % à un pH=7,03 ce qui correspond à une capacité d'extraction de $q_{max}=136,28$ mg/g, alors que le pH optimal pour la sorption du plomb par le charbon actif magnétique se situe entre 4,7 et 7,03 avec un rendement de 100%.

- ❖ L'influence de l'ajout de sel (NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et NH_4NO_3) sur le rendement d'extraction est négative pour les deux extractants.

Les expériences d'adsorption du plomb (II) sur les deux matériaux ont montré que le rendement d'extraction du plomb sur le charbon actif magnétique est supérieur que le charbon actif. Le CAM a un avantage dans la séparation, il peut être rapidement séparé d'un milieu par un simple processus magnétique.

Les grandes valeurs de capacité d'extraction mettent ces adsorbants parmi les meilleurs matériaux d'extraction du plomb rapportés dans la littérature.

Comme perspective, et d'après les résultats obtenus dans cette étude, ces adsorbants utilisés dans ce mémoire peuvent être des matériaux prometteurs pour l'adsorption, l'immobilisation et la préconcentration des éléments des métaux lourds à grand volume de solutions.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: MILOUDI et al. Solid-liquid extraction of Cu (II) and Zn (II) by organic-inorganic hybrid silicas doped by acidic ligands. *Journal of Materials & Environmental Science*, 5(2) : 2590-2594. (2014).
- [2]: BRISSET J L et al. *Chimie analytique en solution principes et applications*. 2^{éd}, Editions TECH&DOC. Lavoisier. (2011).
- [3]: 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).
- [4]: MIRAOUÏ A. Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd(III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen, (2016).
- [5]: 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.
- [6] GUETTAF F., KENNAS S. Adsorption du chrome(VI) sur la cellulose modifiée. Mémoire de fin d'étude. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU.
- [7]: CHITOUR C E. PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES. 2^{ème} édition. ALGER : OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES. (2004).
- [8]: GILOT B., GUIRAUD R. Cinétique et catalyse hétérogène. France : ellipses. (Février 2004).
- [9] SEDIRA N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. MAGISTER. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. (2013).
- [10]: TATEMANTE F. Adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'olivier De la région de Tazmelte. Mémoire de Master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. (2014).
- [11]: AL MARDINI F. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbonactif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat. ECOLE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS. (2008).
- [12]: REFFAS A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat. L'université de Constatine. (2010).
- [13]: MUZATTIZ J G B. Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. (2010).
- [14]: DENEUVE A. Synthèse et caractérisation de supports catalyseurs nano-macro à base de carbone et carbure de silicium. Application à l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire. Thèse de doctorat. L'Université de Strasbourg. (2010).

Références bibliographiques

- [15]: AIZPURU A. Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon. *Biotechnology and Bioengineering*. 83(4) 479-488. (2003).
- [16]: BANSODE R R. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*. 90(2) 175-184. (2003).
- [17]: BAGREEV A., BANDOSZ T J. On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Absorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44(3) 530-538. (2005).
- [18]: CUI H., TURN S Q., REESE M A. Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated activated carbons. *Catalysis Today*. 139(4) 274-279. (2009).
- [19]: ZHANG F S., NRIAGU J O., ITOH H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*. 39: p.389-395. (2005).
- [20]: YARDIM M F. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere*. 52(5) 1518-1521. (2003).
- [21] MAMOGLU M., TEKIR O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*. 228(1-3) 108-113. (2008).
- [22]: KOBAY M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*. 96(13) 1518-1521. (2005).
- [23]: MOHAN D. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and interface Science*. 310 (1) 57-73. (2007).
- [24]: AYRAL C. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. (2009).
- [25] : ATHEBA G P. traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Université de METZ. (2009).
- [26] : KROU N J. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat. L'Université de Toulouse. (2010).
- [27] : MOUEDDEN K. Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lawatit TP 208. Mémoire de Master. Université de Tlemcen. (2014).
- [28] : BENMANSOUR M. Séparation et pré-concentration du Pb (II) et du Cu (II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Magister. Université de Tlemcen. (2012).
- [29] : BISSON M. Plomb et ses dérivés inorganiques, INERIS –Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. (2016).

Références bibliographiques

- [30] : BOULKRAH H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister. Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur SKIKDA. (20 août 1955).
- [31] : CHOUMANE F Z. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de Doctorat. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN. (2017).
- [32] : 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).
- [33] : FERRAH NACER M. Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III). thèse de doctorat. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-Tlemcen. (2013).
- [34] : BURGOT G et al. Chimie analytique. 3^e édition. France : Lavoisier. (Mai 2017).
- [35] : HOCINE S. Méthode d'analyse spectroscopique en chimie organique. Ben Aknoun – ALGER : office des publications universitaires. (2017).
- [36] : ROUESSAC F et al. Analyse Chimique. 6^e édition. Paris : Dunod. (2004).
- [37] : GHANNOUM OBEID L. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris. (2014).
- [38] : DAGNALL R M., WEST T S., YOUNG P. Determination Of Lead With 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol-1 Spectrophotometry And Solvent Extraction. Vol. 12. PP. 583 fa 588. Talama. (1965).
- [39] : DIDI M A., MOREAU B., VILLEMEN D., ABDERRAHIM O. A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid. Solv Extr Ion Exch 24: 943–955. (2006).
- [40] : ABDERRAHIM O., FERRAH N., DIDI M A., VILLEMEN D. Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. Desalination 269: 17–24. (2011).
- [41] : ABDERRAHIM O., et al. Polyethyleneimine methylenephosphonic acid for the solid-phase sorption of lead(II). Anal Lett 42: 1233–1244. (2009).
- [42] : SAYGIDEGER S., et al. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemna minor L.: effect of physicochemical environment. J Hazard Mater 126: 96–104. (2005).
- [43] : BOURAS O. Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges. (2003).
- [44] : LACOURLY G. Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser ?. Université Oxford.
- [45] : JAMMET H P. La pollution radioactive de l'atmosphère. Département de la protection sanitaire. Commissariat à l'énergie atomique. Paris (France).

Références bibliographiques

- [47] : GOELL J et al. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials B125*. 211–220. (2005).
- [48] : PURENOVIC M et al. Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *J Desalination* 276. 53–59. (2011).
- [49] : Sella C., Bauer D. *Solvent Extraction and IonExchange* 6(5). p. 819. (1988).
- [50] : 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).

ملخص

إن تلوث البيئة والصحة العامة بالمعادن الثقيلة هي واحدة من أهم مخاوف الشعوب في جميع أنحاء العالم. هذا العمل يهدف إلى استخلاص معدن الرصاص من أوساط سائلة باستعمال الفحم المنشط و الفحم المنشط الممغنط. مجموعة من العوامل أخذت بعين الاعتبار خلال هذه الدراسة على غرار زمن المزج، عامل الحموضة، و التركيز. من أجل تفعيل جودة هذه المستخلصات قمنا بدراسة الجانب الحركي و الانتشاري لطريقة استخلاص هذه المعادن الصلبة من الأوساط السائلة. اختتم هذا العمل بدراسة عن طريقة انتزاع هذه المعادن من المستخلصات الصلبة من أجل استعمالات أخرى

الكلمات الرئيسية: المستخلصات الصلبة ، الفحم المنشط ، الفحم المنشط ، الممغنط استخلاص، الرصاص.

Résumé :

La pollution par les métaux lourds constitue l'une des inquiétudes majeures en termes d'environnement et de santé publique. Ce travail porte sur l'extraction du plomb dans un milieu nitraté par la technique d'extraction liquide-solide en utilisant deux extractants : le charbon actif et le charbon actif magnétique. Une étude comparative a été menée pour tester l'efficacité d'extraction pour cella différents paramètres ont été étudié et optimisé à savoir : le pH, la force ionique, la concentration de la phase aqueuse.... Afin de valider la performance des extractants utilisés, on a étudié l'aspect thermodynamique, diffusionnel et cinétique de sorption des ions Pb (II). A la fin de l'extraction, une étude de désorption est effectuée afin de régénérer les extractants pour les réutiliser.

Mots clés : Extraction liquide-solide, charbon actif, charbon actif magnétique, plomb (II), adsorption, isotherme.

Abstract:

Heavy metal pollution is one of the major environmental and public health concerns. In this study, liquid-solid extraction of lead by magnetic activated carbon and activated carbon was reported. Comparative study was carried out to test the efficiency of removal of lead (II), different parameters have been studied and optimized such as: pH, ionic strength, concentration of the aqueous phase...in order to validate the performance of the used extractants, kinetics and diffusional studies were developed. At the end of extraction, elution process was carried out to generate the extractants for other uses.

Keywords: liquid-solid extraction, activated carbon, magnetic activated carbon, lead (II), adsorption, isotherm.