

N°d'ordre :

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences



Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3^{ème} Cycle

Spécialité : Chimie pour l'environnement

Filière : Chimie

Par :

IKHOU Djamila

Thème :

**Etude comparative de l'élimination de certains effluents
dangereux par différentes méthodes d'extraction**

Thèse soutenue le 19/05/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	RAMDANI Amina	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	KAID Mhamed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	MERINE Houaria	Prof.	Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbes	Examinatrice
04	ZIZI Zahia	Prof.	Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbes	Examinatrice
05	MEDJAHED Baghdad	M.C.A	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
06	GUENDOUIZI Abdelkrim	M.C.A	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

Remerciements

D'abord je remercie le DIEU qui dans sa miséricorde nous a donné santé, courage, volonté et beaucoup de force pour que nous puissions mener à bien ce modeste travail.

*Tous le respect et les mots de remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur **KAID M'hamed**, Professeur à l'université de Saida, pour son soutien, sa gentillesse, ses aides, ses précieux conseils scientifiques et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail. Son goût profond pour une science claire et rigoureuse restera pour moi un exemple.*

*Mes plus vifs remerciements à Madame **RAMDANI Amina**, Professeur à l'université de Saida, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je suis très honorée de la présence de Madame **MERINE Houaria** Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, et je la remercie d'avoir bien voulu acceptée de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*Je voudrais remercier Madame **ZIZI Zahia** Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, pour avoir acceptée d'examiner et de juger ce travail.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur **MEDJAHED Baghdad**, Maître de conférence –A-, Maître de conférences à l'université de Saida, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **Guendouzi Abdelkrim** Maître de conférences –A- à l'université de Saida, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*Je remercie **mes parents** pour leur soutien sans faille depuis toujours. Ils me tiennent à cœur d'insister sur l'extrême importance de leur présence, qu'ils ont toujours été une merveilleuse source de réconfort et tendresse.*

*Enfin, J'adresse aussi mes remerciements à **mes collègues** de laboratoire de recherche et tous le personnel responsable du département de chimie, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents

A mon très cher fils

A mes frères et sœurs

A tous mes amis

Liste d'abréviation

a_i	: L'activité
AAODMDP	: Acide Amniooctyl-Diméthylène Diphosphonique
AH	: Acide organique (extractant)
aq	: Aqueuse
AV	: La plante d'Aloé vera
Ar (III)	: Arsenazo III
b	: Constante correspondant à l'énergie d'adsorption,
C	: Concentration
C_0	: Concentrations initiale en [mg/L].
C_e	: Concentration à l'équilibre du métal dans la solution [mg/L].
Cd	: Cadmium
C_s	: Coefficient d'additivité du phénomène d'extraction.
CMC	: Concentration micellaire critique
d	: La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.
E	: Le coefficient de distribution du métal
E_{x_1}, E_{x_2}	: Les coefficients de distribution des extractants
E_{1+2}	: Le coefficient de distribution obtenu du mélange $E_{x_1} + E_{x_2}$
EPT	: Extraction au point de trouble
EPS	: Extraction en phase solide
ΔG°	: L'énergie libre standard
ΔH°	: L'enthalpie standard
IUPAC	: Union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry).
k_1	: La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre
k_2	: Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre
k_{int}	: Constante de la vitesse de diffusion intra particule ($mg/g \cdot h^{-1/2}$)
K_F, n	: Constantes de Freundlich
m	: Masse en [g].
M	: Métal
M^{m+}	: L'ion métallique à extraire
org	: Organique
θ	: L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.
P	: Le coefficient de partition

Liste d'abréviation

Pb	: Plomb
Q	: Rapport molaire
q_t	: La capacité d'adsorption (mg/g) par le matériau à l'instant t
q_e	: La capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse de l'adsorption (mg/g),
q_{e2}	: Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g),
q_m	: Capacité maximale d'adsorption de Langmuir
R %	: Rendement d'extraction
R	: Constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
S	: La synergie
ΔS°	: L'entropie standard
t	: Temps de contact (h),
T	: Température °C
TA	: Tensioactif
TOPO	: Tri octyl phosphine oxide
T_{pt}	: Température au point de trouble
tpm	: Tour par minute
Tx-114	: Triton X-114
V	: Le volume de la solution en [L].
V_{aq}/V_{org}	: Rapport volumique
X⁻	: L'anion minéral
λ	: La longueur d'onde du faisceau incident

Liste des figures

Figure 1 : Principe de l'extraction liquide-liquide	23
Figure 2 : Présentation d'une extraction liquide-liquide	23
Figure 3 : Principe de l'extraction par point de trouble d'un ion métallique	33
Figure 4 : Comportement des tensioactifs en milieu aqueux, phénomène de micellisation.	36
Figure 5 : Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration en monomères C est supérieure à la CMC	36
Figure 6 : Localisation des solubilisats dans la micelle	40
Figure 7 : Phénomène d'adsorption.	42
Figure 8 : Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.	45
Figure 9 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll	48
Figure 10 : Modèle d'adsorption en monocouche	49
Figure 11 : Modèle d'adsorption en multicouches	51
Figure 12 : Courbe d'étalonnage du $[Cd^{2+}]$	72
Figure 13 : Courbe d'étalonnage du $[Pb^{2+}]$	72
Figure 14 : Propriétés de l'acide amniooctyldiphosphonique	75
Figure 15 : La plante d'Aloé vera (a, b) ; la poudre d'AV traitée et broyée (c)	76
Figure 16 : Spectre IRTF de l'Aloe Vera à l'état brut	77
Figure 17 : Spectre DRX de l'Aloe Vera à l'état brut	78
Figure 18 : Cliché MEB d'Aloe vera à l'état brut correspondant à 50 et 10 micromètre.	79
Figure 19 : Effet du rapport volumique sur l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+}	82
Figure 20 : Étude cinétique de l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par AAODMDP	83
Figure 21 : Effet du rapport molaire d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+}	84
Figure 22 : Effet de vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par AAODMDP	84
Figure 23 : Évolution du rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par AAODMDP en fonction Q avec l'ajout de KNO_3	85
Figure 24 : Effet du pH par l'addition HNO_3 sur l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} .	86
Figure 25 : Effet de nombre de cycle de l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par AAODMDP	87
Figure 26 : Effet de la température sur l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+}	87
Figure 27 : Variation de $\ln K$ en fonction $1/T$ pour Pb^{2+} et Cd^{2+}	88
Figure 28 : Effet de synergie d'extraction de Pb^{2+} et Cd^{2+} en fonction du rapport molaire	89
Figure 29 : Effet de $[Tx-114]$ sur l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par point de trouble	94
Figure 30 : Effet de la T_{pt} du Pb^{2+} et Cd^{2+} en fonction du $[TX-114]$	94
Figure 31 : Effet de $[AAODMDP]$ sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+}	95

Liste des figures

Figure 32: Effet de Tpt du Pb ²⁺ et Cd ²⁺ en fonction de [AAODMDP]	95
Figure 33 : Effet de l'ajout de KCl sur l'extraction par point de trouble du Pb ²⁺ et Cd ²⁺	96
Figure 34 : Effet de la Tpt du Pb ²⁺ et Cd ²⁺ en fonction de l'ajout de KCl	96
Figure 35: Effet de l'ajout de KSCN sur l'extraction point de trouble du Pb ²⁺ et Cd ²⁺ ,	98
Figure 36 : Effet de la Tpt du Pb ²⁺ et Cd ²⁺ en fonction de l'ajout de KSCN	98
Figure 37 : Effet du pH du milieu sur l'extraction au point de trouble du Pb ²⁺ et Cd ²⁺	99
Figure 38 : Effet de la Tpt du Pb ²⁺ et Cd ²⁺ en fonction du pH du milieu	99
Figure 39: Evolution du rendement d'extraction de Pb ²⁺ et Cd ²⁺ en fonction du temps d'agitation à différentes vitesses d'agitation	103
Figure 40 : Effet de la concentration initiale des ions Pb ²⁺ et Cd ²⁺ sur le rendement d'adsorption	104
Figure 41: Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du Pb ²⁺ et Cd ²⁺	105
Figure 42: Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Pb ²⁺ et Cd ²⁺	105
Figure 43 : Effet du pH de la solution aqueuse du Pb ²⁺ et Cd ²⁺ sur le rendement d'extraction	106
Figure 44 : Effet de cycle sur le rendement d'extraction du Pb ²⁺ et Cd ²⁺	107
Figure 45 : Effet de la température sur l'extraction du Pb ²⁺ et Cd ²⁺	108
Figure 46 : Evolution de Ln K _d en fonction de 1/T.	109
Figure 47 : Isothermes d'adsorption du Pb ²⁺ et Cd ²⁺	110
Figure 48 : Réutilisation de la poudre brute d'AV pour l'élimination du Pb ²⁺ et du Cd ²⁺ en sept cycles répétitifs	115

Liste des Schémas

Schéma 01 : Représentation d'une molécule de tensioactif	33
Schéma 02 : Structure des octylphénols polyéthoxylés	34
Schéma 03 : La structure d'Arsénazo III.	64
Schéma 04 : Structure de Xylénol orange	65
Schéma 05: Structure chimique du triton X-114	66

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques du Cadmium	10
Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb	13
Tableau 3 : Normes de rejets des métaux lourds	15
Tableau 4 : Effet de la variation des taux des surfactants sur leur point de trouble	39
Tableau 5 : Différences principales entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	44
Tableau 6 : Caractéristiques des réactifs utilisés	64
Tableau 7 : Les propriétés physiques d'Arsénazo III	65
Tableau 8 : Les propriétés physiques de Xylénol orange	65
Tableau 9 : Les propriétés physiques du Triton X-114	66
Tableau 10 : Valeurs de l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique de l'AV	79
Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} à 298 °K	88
Tableau 12 : Les différents coefficients synergiques des rapports (Acide /TOPO)	90
Tableau 13 : Résultats récapitulatif des conditions optimales d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par AAODMDP	90
Tableau 14 : Etude comparative du rendement d'extraction maximale du Pb^{2+} et Cd^{2+} avec d'autres méthodes d'extraction liquide-liquide	91
Tableau 15 : Paramètres optimaux d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} au point de trouble	100
Tableau 16 : Etude comparative du rendement d'extraction maximale du Pb^{2+} et Cd^{2+} avec d'autres résultats	101
Tableau 17 : Paramètres thermodynamiques de sorption des ions Pb^{+2} et Cd^{+2}	109
Tableau 18 : Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+}	111
Tableau 19 : Paramètres calculés des modèles cinétiques.	113
Tableau 20 : Récapitulatif des conditions optimales d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} par l'AV	115
Tableau 21 : Comparaison de la capacité de sorption des ions de Pb^{2+} et Cd^{2+} par certains adsorbants à faible coût.	116
Tableau 22 : comparaison entre les trois méthodes d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+}	124

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	6

PARTIE A – BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

I.1 Introduction	9
I.2 LE CADMIUM	9
I.2.1 Généralités	10
I.2.2 Production	10
I.2.3 Caractéristiques Physico-chimiques du Cadmium	10
I.2.4 Utilisation	11
I.2.5 Toxicités	11
I.3 LE PLOMB	12
I.3.1 Généralités	12
I.3.2 Production	12
I.3.3 Caractéristiques physico-chimiques du plomb	12
I.3.4 Utilisation	13
I.3.5 Toxicités	14
I.4 Normes et réglementation	15
I.5 Rappels bibliographiques concernant l'extraction et la récupération des Pb²⁺ et Cd²⁺	15
I.6 Conclusion	17

Chapitre II : Généralités sur l'extraction liquide-liquide

II.1 Généralités	19
II.2 Définitions	19
II.2.1 Extraction	19
II.2.2 Solvant	20
II.2.3 Extractant	20
II.2.4 Diluant	21
II.3 Principe de base de l'extraction liquide-liquide	21
II.4 Les paramètres de l'extraction liquide-liquide	23
II.4.1 Coefficient de distribution « E »	23
II.4.2 Rendement d'extraction « R »	23
II.4.3 Coefficient de partition « P »	24
II.5 Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide	24
II.5.1 Extraction par échange d'anions	25
II.5.2 Extraction par échange de cations	25
II.5.3 Extraction par solvatation	25
II.5.4 Extraction par chélation	26
II.5.5 Extraction par substitution	26

TABLE DES MATIERES

II.6 Différents types d'extraction liquide- liquide	26
II.6.1 Simple équilibre	26
II.6.2 Extraction multiple	26
II.7 Applications du procédé d'extraction liquide-liquide	27
II.8 Phénomène de synergie	27
II.8.1 Définition	27
II.8.2 Système synergique	28
II.9 Conclusion	29

Chapitre III : Généralités sur l'extraction au point de trouble

III.1 Généralités	31
III.2 Principe d'extraction au point de trouble	31
III.3 Avantages de l'extraction au point de trouble	32
III.4 Les agents tensioactifs	33
III.4.1 Définition	33
III.4.2 Les différentes familles de tensioactifs	33
III.4.2.1 Les tensioactifs non ioniques	33
III.4.2.2 Les tensioactifs anioniques	34
III.4.2.3 Les tensioactifs cationiques	34
III.4.2.4 Les tensioactifs amphotères	35
III.4.3 Caractéristiques d'usage des tensioactifs	35
III.4.4 Propriétés des tensioactifs	35
III.4.4.1 Phénomène de micellisation	35
III.4.4.2 Concentration micellaire critique CMC	36
a- Effet de l'ajout d'électrolyte	37
b- Effet d'un additif organique	37
c- Effet de la température	38
III.4.4.3 Solubilité	38
a- Point de Krafft	38
b- Point de Trouble	38
III.4.4.4 Solubilisation	39
III.5 Conclusion	40

Chapitre IV : Généralités sur l'adsorption

IV.1 Généralités	42
IV.2 L'adsorption	42
IV.3. Types d'adsorption	43
IV.3.1 Adsorption physique	43
IV.3.2 Adsorption chimique	43
IV.4 Phénomène d'adsorption	44
IV.5 Les adsorbants	45

TABLE DES MATIERES

IV.6 Cinétiques d'adsorption	45
IV.6.1 Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	45
IV.6.2 Modèle du pseudo seconde ordre	46
IV.6.3 Diffusion intraparticule	46
IV.7 Isotherme d'adsorption	47
IV.7.1 Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	47
IV.7.2 Classification d'isothermes d'adsorption	47
IV.7.3 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	48
IV.7.3.1 Modèle de Langmuir	49
IV.7.3.2 Modèle de Freundlich	50
IV.7.3.3 Modèle de Temkin	50
IV.7.3.4 Théorie de BET	51
IV.8 Intérêt de l'extraction en phase solide	51
IV.9 Conclusion	52
Références bibliographiques – Partie A	53

PARTIE B - Partie Expérimentale, Résultats et discussions

Chapitre I : Matériels et méthodes

I.1 Introduction	63
I.2 Réactifs et appareils utilisés	64
I.2.1 Réactifs utilisés	64
I.2.2 Appareils et instruments utilisés	66
I.3 Méthode d'investigation	67
I.3.1 Méthode d'investigation de l'acide phosphonique	67
I.3.1.1 Dosage pH-métrie	67
I.3.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique du proton	67
I.3.1.3 Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13	67
I.3.1.4 Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31	67
I.3.1.5 Spectroscopie Infrarouge	67
I.3.2 Méthode d'investigation de la plante Aloé Vera	68
I.3.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	68
I.3.2.2 Spectrométrie infrarouge (IR)	68
I.3.2.3 Microscope électronique à balayage (MEB)	68
I.3.2.4 La détermination de la surface spécifique	69
I.3.2.4.1 La surface spécifique de Langmuir	69
I.3.2.4.2 Indice d'iode	69
I.3.2.4.3 Indice de bleu de méthylène	70
I.4 Préparation des solutions	71
I.5 Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-visible	72
I.5.1 Courbe d'étalonnage	72

TABLE DES MATIERES

I.5.2 Calcul des rendements d'extraction	73
I.5.3 Calcul des quantités adsorbées.	73

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux

II.1 Synthèse et caractérisation de l'Acide amino-octyldiphosphonique	75
II.1.1 Synthèse de l'AAODMDP	75
II.1.2 Caractérisation de l'AAODMDP	75
II.1.2.1 Spectroscopie infrarouge	75
II.1.2.2 La spectroscopie RMN	75
II.1.2.3 Analyse pH-métrique	75
II.2 Préparation et caractérisation du matériau (plante l'Aloe Vera)	76
II.2.1 Préparation du matériau	76
II.2.2 Caractérisation du matériau	76
II.2.2.1 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge (IR)	76
II.2.2.2 Caractérisation par (DRX) de l'échantillon	77
II.2.2.3 Micrographie MEB	78
II.2.2.4 Analyse de la surface spécifique	79

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Etude paramétrique de l'extraction liquide liquide du Pb²⁺ et Cd²⁺ en milieu nitrate par l'Acide amino-octyldiphosphonique	81
III.1.1 Description du procédé expérimental de l'extraction liquide-liquide	81
III.1.1.1 Introduction	81
III.1.1.2 Procédure d'extraction	81
III.1.2 Etude paramétrique de l'extraction liquide-liquide	82
III.1.2.1 Effet du rapport volumique	82
III.1.2.2 Effet de la cinétique d'extraction	83
III.1.2.3 Etude du rapport molaire	83
III.1.2.4 Effet de la vitesse d'agitation	84
III.1.2.5 Effet la variation de la force ionique	85
- Influence de l'addition de nitrate de potassium KNO ₃	85
III.1.2.6 Effet de l'ajout d'Acide nitrique (HNO ₃)	86
III.1.2.7 Effet de cycle	87
III.1.2.8 Effet de la température	87
III.1.2.8.1 Etude des paramètres thermodynamiques	88
III.1.2.9 Effet de synergie	89
III.1.3 Récapitulatif des conditions optimales d'extraction de Pb²⁺ et Cd²⁺ par AAODMDP	90
III.1.4 Comparaison avec d'autres études réalisées	91
III.1.4 Conclusion	91

TABLE DES MATIERES

III.2 Etude de l'extraction au point de trouble Pb²⁺ et Cd²⁺ en milieu acétate par triton X-114 et l'acide aminooctyldiphosphonique.	92
III.2.1 Description du procédé expérimental de l'extraction au point de trouble	92
III.2.1.1 Introduction	92
III.2.1.2 Procédure d'extraction au point de trouble	92
III.2.2 Etude paramétrique de l'extraction au point de trouble	93
III.2.2.1 Effet de concentration en Triton X-114	93
III.2.2.2 Effet de la concentration de l'agent chélatant AAODMDP	95
III.2.2.3 Effet de la force ionique sur le point de trouble	96
III.2.2.3.1 Effet de l'ajout de chlorure de potassium KCl	96
III.2.2.3.2 Effet de l'ajout de KSCN	97
III.2.2.4 Effet du pH du milieu	99
III.2.3 Récapitulatif des conditions optimales d'extraction au point de trouble	100
III.2.4 Comparaison avec des études antérieures	100
III.2.5 Conclusion	101
III.3 Etude paramétrique de l'extraction liquide-solide du Pb²⁺ et Cd²⁺ en milieu acétate par un bio-adsorbant à base de plante Aloé Vera	102
III.3.1 Description du procédé expérimental de l'adsorption	102
III.3.1.1 Introduction	102
III.3.1.2 Procédé d'extraction	102
III.3.2 Etude paramétrique de l'adsorption	103
III.3.2.1 Effet de la vitesse d'agitation	103
III.3.2.2 Effet de la concentration initiale des cations métalliques	104
III.3.2.3 Effet de masse d'adsorbant	104
III.3.2.4 Effet de la force ionique de la phase aqueuse	105
III.3.2.5 Effet du pH de la solution aqueuse	106
III.3.2.6 Effet de cycle	107
III.3.2.7 Effet de la température	107
III.3.2.7.1 Etude des paramètres thermodynamiques	108
III.3.2.8 Isothermes d'adsorption	110
III.3.2.9 Etude des modèles cinétiques	112
III.3.2.10 Réutilisation de l'adsorbant	114
III.3.3 Récapitulatif des conditions optimales d'adsorption du Pb²⁺ et Cd²⁺ par l'AV	115
III.3.4 Etude comparative de la capacité d'adsorption avec d'autres biosorbant	116
III.3.5 Conclusion	116
Références bibliographiques – Partie B	117
Etude comparative entre les trois méthodes d'extraction étudiées	124
CONCLUSION GENERALE	126

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Le problème de contaminations de l'environnement par des effluents toxiques est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents et en voie de développement. À la différence de la plupart des contaminants organiques, les éléments métalliques sont des substances non biodégradables et potentiellement toxiques. Le premier responsable de cette pollution est l'industrialisation car avec le développement technologique plusieurs produits chimiques sont produits tels que les pesticides, détergents, métaux lourds, colorants ainsi que d'autres substances toxiques. Leur haute toxicité présente un risque potentiel [1].

Les métaux lourds tels que le cadmium et le plomb sont des espèces hautement toxiques et cancérigènes au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Ils ont aussi une influence directe et négative sur divers processus biologiques et environnementaux [2]. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes avant leur rejet dans l'environnement [3].

L'importance du contrôle de la pollution pour la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. Au vu de ses différents problèmes posés à notre environnement, l'utilisation du procédé d'extraction occupe une place de choix. Les scientifiques s'activent à travers le monde à mettre aux points différents procédés de dépollution innovante et durable.

Plusieurs procédés de dépollution d'effluents liquides ont été élaborés pour l'élimination des métaux toxiques dans plusieurs matrices environnementales et biologiques; permettant la séparation et/ou la préconcentration de contaminants métalliques qui peuvent être recyclés et réutilisés dans plusieurs secteurs industriels. On peut citer à titre d'exemple : l'extraction liquide-liquide (par solvants organiques) [4], l'extraction en phase solide [5], l'extraction au point de trouble (EPT) [6] et l'adsorption sur des matériaux poreux [7-9]. Dans cette optique, Nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide comme une technique alternative qui s'avère intéressante par rapport aux autres procédés en termes de productivité et de pureté, notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ce procédé d'extraction ou de séparation, en vue de la protection de l'environnement, constitue une voie très efficace pour valoriser ou rendre inertes les déchets

Introduction générale

et les rejets industriels en raison de leurs importantes toxicités. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie, le traitement des effluents industriels, etc. [10]. Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

Par ailleurs, l'application de nouvelles méthodes performantes qui s'adhèrent avec les principes de la chimie verte et qui assurent un bon aspect économique est privilégiée. Ces critères se trouvent et caractérisent la technique d'extraction au point de trouble (EPT) ; L'extraction au point de trouble ou coacervat semble être une bonne alternative pour l'extraction des métaux grâce aux avantages qu'elle présente. C'est une technique d'extraction prometteuse qui est basée sur l'usage de surfactants, qui sont non volatils et jetables dans la nature, tandis que l'autre avantage est qu'elle utilise souvent de l'eau comme solvant [11]. En général, l'EPT d'un ion métallique repose sur la formation d'un complexe de l'analyte avec un ligand lipophile (agent extractant). Ces complexes interagissent avec les agrégats micellaires lors de l'augmentation de la température et peuvent, par la suite, être extraits de la solution aqueuse dans un faible volume [12]. Ce procédé d'extraction est utilisé dans plusieurs secteurs comme d'hydrométallurgie [13], nucléaire [14], biomédical [15] et protection de l'environnement [16].

En outre, la technique d'adsorption est considérée comme une méthode attractive, plus populaire en ce qui concerne son efficacité dans l'élimination des ions de métaux lourds en solutions aqueuses [17]. Cette méthode est reconnue par de nombreux auteurs comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux, en termes de coût initial, de flexibilité et de simplicité de conception. Elle présente l'avantage d'être appliquée au traitement de divers effluents comme elle apporte ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement. L'économie de cette méthode dépend principalement du coût des matériaux adsorbants [18].

Les extractants organophosphorés tels que les Acides aminoalkyldiphosphoniques, utilisés dans ce travail, combinent de façon unique des propriétés complexant importantes (chélatant et solvant) et occupent une place prépondérante dans les procédés de traitement des minerais et de recyclage du combustible nucléaire. Bien que soit de nombreux extractants ont été proposés, la recherche de nouvelles molécules reste à l'ordre du jour afin d'améliorer les procédés existants, l'attention prêtée par la communauté scientifique vers l'utilisation des extractants organophosphorés en tant qu'extractants innovants et très important.

Introduction générale

Aussi, l'utilisation des biomatériaux comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels car elles développent une surface importante, une possibilité d'échange cationique et une large disponibilité dans la nature. Un excellent adsorbant doit généralement posséder une grande surface spécifique de façon à ce qu'il élimine facilement une grande quantité de polluant dans un temps très court. Les biomatériaux ont attiré beaucoup d'attention et divers nano-adsorbants ont été exploités pour éliminer les polluants de l'eau usée [19]. Plusieurs chercheurs tentent d'évaluer les capacités de sorption de divers nouveaux matériaux afin de trouver d'autres adsorbants économiques et peu coûteux pour l'élimination de gros ions métalliques en solutions aqueuses.

Les principaux objectifs de ce travail sont : La synthèse des Acides aminophosphoniques et la préparation d'un biomatériau à base de la plante d'Aloe Vera et la caractérisation de ces produits par différentes méthodes spectroscopiques à savoir : (RMN, IRTF, DRX, MEB et BET, UV-Visible). Ces matériaux ont été utilisés pour l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par trois méthodes d'extraction à savoir :

- L'extraction liquide-liquide par l'Acide aminoocetylphosphonique comme extractant.
- L'extraction au point de trouble en utilisant un tensioactif non ionique triton X-114 et l'Acide aminoocetylphosphonique, comme co-surfactant.
- La rétention en utilisant la plante Aloe Vera à l'état brut comme biosorbant.

Enfin, une comparaison entre ces trois méthodes utilisées concernant l'efficacité, simplicité, le coût et le respect de l'environnement des deux cations métalliques a été faite.

Le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé, ce manuscrit est subdivisé en deux parties, à savoir :

Partie A: une étude bibliographique, comportant trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les métaux lourds Pb^{2+} et Cd^{2+} en décrivant les différentes et les principales sources de leurs pollutions, leurs toxicités, les effets de ces polluants et leurs propriétés physico chimiques, etc.
- Le deuxième chapitre sera consacré aux généralités et rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide.
- Le troisième chapitre présente les principaux points bibliographiques sur l'extraction au point de trouble, les tensioactifs, leurs propriétés et applications.

Introduction générale

- Le quatrième chapitre décrit la technique d'adsorption suivie par une discussion de l'aspect physicochimique des interactions entre phases aqueuse et solide, du mécanisme et, des différentes isothermes et cinétiques décrivant ce processus, etc.

Partie B : partie expérimentale comportant trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux matériels et méthodes : les différents produits et équipements utilisés ainsi que les différentes méthodes d'investigation permettent à la caractérisation physicochimique des matériaux utilisés.
- La partie expérimentale est entamée dans le deuxième chapitre par une description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées.
- Le deuxième chapitre présente la synthèse des matériaux utilisés au cours de ce travail et leurs caractérisations par différentes méthodes physico-chimiques.
- Le troisième chapitre présente une description de l'ensemble des expériences réalisées par les trois méthodes d'extraction. Ce chapitre rapporte aussi les différents résultats expérimentaux obtenus. Une comparaison a été menée avec des résultats antérieurs trouvés dans le même domaine

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale où nous rappellerons les différents résultats obtenus ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

Références

- [1] Streat, M., Malik, D. J., & Saha, B. (2004). Adsorption and ion-exchange properties of engineered activated carbons and carbonaceous materials. *Ion exchange and solvent extraction*, 1-84.
- [2] Daşbaşı, T., Saçmacı, Ş., Ülgen, A., & Kartal, Ş. (2015). A solid phase extraction procedure for the determination of Cd (II) and Pb (II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food chemistry*, 174, 591-596.
- [3] Singh, K., Sharma, S. K., Jain, A., Mandal, M., & Pandey, P. K. (2017). Removal of copper ion from synthetic wastewater using Aloe vera as an adsorbent. *European Journal of Advances in Engineering and Technology*, 4(4), 249-254.
- [4] Khoutoul, M., Lamsayah, M., Al-blewi, F. F., Rezki, N., Aouad, M. R., Mouslim, M., & Touzani, R. (2016). Liquid-liquid extraction of metal ions, DFT and TD-DFT analysis of some 1, 2, 4-triazole Schiff Bases with high selectivity for Pb (II) and Fe (II). *Journal of Molecular Structure*, 1113, 99-107.
- [5] Tuzen, M., Sahiner, S., & Hazer, B. (2016). Solid phase extraction of lead, cadmium and zinc on biodegradable polyhydroxybutyrate diethanol amine (PHB-DEA) polymer and their determination in water and food samples. *Food chemistry*, 210, 115-120.
- [6] Zhao, L., Zhong, S., Fang, K., Qian, Z., & Chen, J. (2012). Determination of cadmium (II), cobalt (II), nickel (II), lead (II), zinc (II), and copper (II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry. *Journal of hazardous materials*, 239, 206-212.
- [7] Naz, A., Chowdhury, A., Mishra, B. K., & Gupta, S. K. (2016). Metal pollution in water environment and the associated human health risk from drinking water: A case study of Sukinda chromite mine, India. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(7), 1433-1455.
- [8] Yurekli, Y. (2016). Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. *Journal of hazardous materials*, 309, 53-64.
- [9] Luo, C., Wei, R., Guo, D., Zhang, S., & Yan, S. (2013). Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 225, 406-415.
- [10] Azzoug, S., Arous, O., & Kerdjoudj, H. (2010). Extraction Liquide-Liquide et Transport Facilité Du Plomb (II) Et du Cadmium (II) par le Tributyl-phosphate et le Triséthylhexylphosphate. *Journal de Société d'Alger de Chimie*, 20 (2), 73-82.
- [11] An, L., Deng, J., Zhou, L., Li, H., Chen, F., Wang, H., & Liu, Y. (2010). Simultaneous spectrophotometric determination of trace amount of malachite green and crystal violet in water after cloud point extraction using partial least squares regression. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 883-888.
- [12] Cordero, B. M., Pavón, J. L. P., Pinto, C. G., & Laespada, M. E. F. (1993). Cloud point methodology: A new approach for preconcentration and separation in hydrodynamic systems of analysis. *Talanta*, 40(11), 1703-1710.
- [13] Labrecque, C., Whitty-Leveille, L., & Lariviere, D. (2013). Cloud point extraction of plutonium in environmental matrixes coupled to ICPMS and α spectrometry in highly acidic conditions. *Analytical chemistry*, 85(21), 10549-10555.

Introduction générale

[14] Hunzicker, G. A., Hein, G. J., Hernández, S. R., & Altamirano, J. C. (2015). Cloud point extraction for analysis of antiretrovirals in human plasma by UFLC-ESI-MS/MS. *Analytical Chemistry Research*, 6, 1-8.

[15] Gürkan, R., & Yılmaz, Ö. (2013). Cloud point extraction of trace cyanide from environmental waters for indirect flame atomic absorption spectrometric determination. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95(9), 1455-1469.

[16] Bezerra, M. D. A., Arruda, M. A. Z., & Ferreira, S. L. C. (2005). Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 40(4), 269-299.

[17] Vunain, E., Njewa, J. B., Biswick, T. T., & Ipadeola, A. K. (2021). Adsorption of chromium ions from tannery effluents onto activated carbon prepared from rice husk and potato peel by H₃PO₄ activation. *Applied Water Science*, 11(9), 1-14.

[18] Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., & Villaescusa, I. (2015). Single and binary adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon derived from olive stones. *Desalination and Water Treatment*, 53(4), 1082-1088.

[19] Ge, F., Li, M. M., Ye, H., & Zhao, B. X. (2012). Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 211, 366-372.

PARTIE A

Chapitre I

Généralités sur les métaux lourds

Ce chapitre est dédié aux généralités sur les métaux lourds, les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement et leurs impacts sur l'homme. Nous nous intéresserons particulièrement au plomb et du cadmium. Ils présentent une grande toxicité et sont présents sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eau.

I.1 Introduction

Les métaux lourds tels que le plomb et le cadmium sont des polluants engendrés par l'activité humaine, ils ne sont pas biodégradables et ont un fort impact toxicologique. Ces éléments-traces peuvent être d'origine naturelle mais leurs concentrations sont généralement modifiées par les activités industrielles générant d'importantes pollutions. La quantification de ces éléments traces est donc une donnée indispensable à l'estimation de leur impact dans un environnement donné [1].

Les métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques sur les organismes en raison des éventuelles différences de leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Par conséquent, leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est différent [2].

Au-delà d'un certain seuil, l'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux [3]. Ils deviennent toxiques pour l'homme [4]. Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant [5] :



I.2 Le cadmium

I.2.1 Généralités

Le cadmium est un élément naturel présent dans certains minerais notamment le zinc, le plomb sous forme d'impuretés. Son nom a pour origine cadmia en latin et kadmeia en Grec. Il fut découvert à partir de la calamine en 1817 par le chimiste allemand Friedrich Stromeyer à Thèbes en Grèce. Son exploitation industrielle a réellement pris de l'ampleur à partir du début du XX^{ème} siècle. En 2005, la production mondiale annuelle de cadmium s'élevait à environ 18 400 tonnes.

En raison de son importance économique, le recyclage du cadmium revêt une plus grande importance ces dernières années [6]. Les principaux pays producteurs de cadmium sont dans l'ordre décroissant : la Chine, la Corée du Sud, le Japon, le Canada, le Mexique, les États-Unis, la Russie, l'Allemagne et les Pays-Bas ; La France est au 19^{ème} rang des pays producteurs de cadmium avec 100 tonnes par an [6].

I.2.2 Production

Le cadmium est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, ou il est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb, du zinc et du cuivre.

L'oxyde de cadmium obtenu au cours de la calcination des minerais de zinc est réduit par chauffage en présence du carbone ; le cadmium élémentaire est finalement séparé par distillation ou par un procédé électrolytique.

Le chlorure de cadmium est produit par réaction du cadmium fondu avec du chlore gazeux ou par dissolution du cadmium élémentaire ou de l'un des composés (oxyde, carbonate, sulfure, hydroxyde de cadmium) dans de l'Acide chlorhydrique, suivie d'une évaporation [7].

I.2.3 Caractéristiques physico-chimiques du Cadmium

Les plus importantes propriétés physico-chimiques du cadmium sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques du cadmium [8, 9,10]

Informations générales	Nom (Cadmium), Symbole (Cd),
Couleur	blanc argenté
Configuration électronique	[Ar] 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰
Numéro atomique	48
Masse atomique	112,42 g/mole
Electronégativité de Pauling	1,69
Masse volumique	8.7 g/cm ³
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	765 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	1.7 Å
Rayon ionique	0.97 Å
Rayon covalent	1,48 Å
Isotopes stables	7
Energie d'ionisation	8,993 Ev
État d'oxydation	+2
Pression de vapeur	1 mmHg à 394 °C
Potentiel standard	- 0,13 V (Cd ²⁺ / Cd)
Chaleur massique	0.23 J/g.K
Conductivité électrique	0,134 10 ⁶ / Ω.cm
Conductivité thermique	0,968 W/cm.K

I.2.4 Utilisation

Les usages du cadmium et de ses composés sont sévèrement réglementés vu leurs effets néfastes sur l'homme et sur l'environnement. Le cadmium est principalement un sous produit de l'industrie métallurgique du zinc, sous forme de sulfure de cadmium en association avec du sulfure de zinc, mais également du plomb, du cuivre ou des phosphates, aussi bien lors de l'extraction, que de la fonte ou du raffinage de ces minerais [11]. Il est utilisé pour la fabrication de batteries et le traitement de surface des aciers (revêtements anticorrosion). Il est également employé pour la décoration des porcelaines, en peinture, en caoutchouterie. [12].

À l'échelle mondiale, le cadmium métallique est utilisé comme: anticorrosif pour le fer, comme alliage dans l'industrie de l'automobile, et pour la métallisation des surfaces par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) [13,14]. Il est également utilisé comme additive pour certains verres [14], et engrais phosphatés [15]. L'oxyde de cadmium (CdO) est utilisé principalement pour la fabrication de batteries nickel-cadmium. Le sulfure de cadmium (CdS) est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents et phosphorescents, comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux [8].

I.2.5 Toxicité

Le cadmium est l'un des éléments polluants les plus problématiques pour la protection des écosystèmes, les principales sources de contamination en cadmium proviennent des retombées atmosphériques (fumées industrielles contaminées), de l'utilisation d'engrais fertilisants ou de l'épandage de boues de stations de traitement d'eaux usées [16,17].

Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de trace qui circule en permanence dans l'environnement, malgré ses faibles teneurs, il est considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible et toxique [18]. Dans le sol, on le trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique qui lui permet d'être absorbé par les plantes, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ainsi, il peut soit passer dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques [18,1]. En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut-être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [13], il est absorbé par les algues et les poissons. Dans l'air, le cadmium est présent sous forme particulaire, la principale forme étant l'oxyde de cadmium [13], qui résulte des émissions de la métallurgie du zinc, cuivre et plomb [19].

Le cadmium est toxique pour l'homme dont la principale voie de contamination est l'ingestion. L'exposition à des doses même faibles pourrait avoir des conséquences importantes pour la santé, en affectant les reins, les os, les poumons et le système respiratoire [16, 20]. Il peut provoquer des irritations dans l'estomac conduisant à des vomissements et des diarrhées, des insuffisances rénales à fortes doses, des bronchites chroniques, fracture des os, des atteintes au système osseux, des calculs rénaux et des augmentations dans la pression artérielle [14,18,21,22], des problèmes au système nerveux central, et de probables altérations de l'ADN ou développement de cancer [21].

I.3 Le Plomb

I.3.1 Généralités

Le plomb est un métal exploité depuis 5000 ans, il est présent naturellement dans l'environnement (dans l'eau, les sols et l'air) ; à la suite d'activités humaines telles que les procédés industriels et la combustion des déchets solides [23].

Le plomb est par ordre d'importance le 36^{ème} élément constituant l'écorce terrestre. Il est l'un des métaux les plus anciennement et les plus largement utilisés par l'homme. Sa toxicité est connue depuis l'antiquité et elle est toujours d'actualité [24], se trouve dans des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est présent essentiellement sous forme de sulfure (galène) [25].

I.3.2 Production

Dans la croûte terrestre ainsi que dans tous les compartiments de la biosphère, le plomb est omniprésent. Il est ainsi présent dans divers minéraux dont les plus importants sont la galène (PbS), la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄). La galène est la première source de production de plomb, elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier ceux contenant du zinc et du cadmium. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol et les feux des forêts, contribuent de façon significative à la libération du plomb [26]. Les principaux pays producteurs sont les États-Unis, le Canada, l'Australie, le Pérou, la Russie et le Mexique [27].

I.3.3 Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [28-31]

Informations générales	Non (Plomb), Symbole (Pb)
Couleur	gris bleuâtre
I Isotopes stables	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Rayon covalent	1.46 Å
État d'oxydation	+2 ; +4
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)
Chaleur massique	129 J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹
Volume molaire	18,26.10 ⁻⁶ m ³ /mol
Conductivité électrique	4,81.10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	35,3 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

I.3.4 Utilisation

Le plomb était utilisé depuis l'antiquité dans divers domaines de la vie. Dès l'époque pharaonique, les égyptiens ont utilisé des khôls à base de sels de plomb pour se protéger les yeux contre le soleil. Les Romains l'utilisaient en cosmétologie notamment pour les utilisations suivantes [31]:

- Pour la confection d'onguents appliqués sur les blessures pour arrêter l'hémorragie et réduire les risques d'infection ou d'inflammation ;
- comme conservateur parfait permettant de stopper la fermentation du vin en millésime grâce à la technique du sucrage à l'acétate de plomb, obtenue par l'action du vinaigre sur le plomb.

Actuellement, la principale application industrielle du plomb est la fabrication de batteries d'accumulateurs. L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie, pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle et pour la réalisation des conduites d'eau potable, de plaques de toiture et de gouttières. Sa capacité de résistance à la corrosion permet de l'utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des Acides (batteries plomb-Acide, production d'Acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit [32]. De même, il est utilisé dans le développement des techniques modernes tels que la protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, les techniques de radiothérapie, la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires, grâce à sa capacité d'absorber les rayonnements x et γ [29, 33, 34].

I.3.5 Toxicité

Le plomb est l'un des métaux les plus étudiés au monde du fait de sa toxicité et de sa présence dans les essences plombées. On estime que 95% de la pollution atmosphérique en plomb provenait du plomb des essences. Ce plomb provient également de l'industrie principalement sous forme de sulfure de plomb (galène (PbS)), des déblais industriels et de certains pesticides [35].

L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance.

Dans le sol, les micro-organismes sont plus sensibles que les plantes à la pollution en plomb. Cette toxicité vis-à-vis de la flore et de la faune du sol peut aboutir à l'inhibition de la nitrification [36-37]. L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse. Il est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [38]. Compte tenu de l'ensemble de ces études, le plomb est considéré comme une substance cancérigène possible pour l'homme [39]. L'exposition à long terme à des niveaux de plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine [23].

I.4 Normes et réglementation

Les normes de rejets sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu du compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt important, ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Le tableau 3 ci-dessous représente les normes de rejets des métaux lourds en Algérie et par l'OMS.

Tableau 3 : Normes de rejets des métaux lourds [27,40].

Métal	Concentration Max	Rejets industriels	Norme en Algérie (mg/L)	Norme de l'OMS (mg/L)
Mercure	1 µL	-	0.01	0.006
Argent	10 µL	-	-	-
Plomb	50 µL	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j	0.5	0.01
Nickel	50 µL	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j	0.5	0.07
Cuivre	50 µL	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j	0.5	2
Zinc	5 mg/L	2 mg/L si rejet > 20 g/j	3	3
Chrome total	50 µL	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j	0.5	0.05
Arsenic	50 µL	-	-	0.01
Aluminium	-	-	3	0.2
Fer	0.5-50 mg/L	-	3	-
Cadmium	1 µg/L	-	0.2	0.03
Magnésium	-	-	1	-

I.5 Rappels bibliographiques concernant l'extraction et la récupération des cations Pb^{2+} et Cd^{2+}

La littérature particulièrement riche dans ce domaine, comporte un nombre considérable de publications, de mises au point et d'ouvrages. Nous évoquerons dans ce qui suit, les travaux les plus importants réalisés dans le domaine de l'extraction du plomb et du cadmium et ceux ayant trait directement à notre travail.

- S. Dadfarnia et coll. [41] ont procédé à l'extraction du plomb (II) avec la N, N'-bis (salicylidène)éthylènediamine (Salen), en présence du Triton X-114, des paramètres d'extraction tels que le pH, la température, etc.... ont ici été optimisés.

- N. Golbedaghi et coll. [42] ont élaboré, au cours de la même année, une nouvelle base de Schiff extractante lipophile mixtes (L22 pysa), possédant à la fois des noyaux phénoliques et pyridiniques. Un tel ligand a révélé une forte affinité extractive vis-à-vis du cadmium(II), en présence du TX-114.
- V. Kumar et coll. [43] ont procédé à l'extraction de cadmium (II) de solution sulfatée utilisant l'Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) avec 1% isodecanol dans le kérosène à partir des effluents industriels. Les différents paramètres d'extraction tels que le pH, temps de contact, la concentration de l'extractant et le rapport O/A ont été examinés.
- C. Xiong et coll. [44] ont quant à eux étudié le comportement extractant d'un nouvel agent chélatant synthétisé, la résine triéthylènetétramine de polystyrène modifiée pour l'élimination d'Hg(II), Cd(II) et Pb(II) en solutions aqueuses. La résine polystyrène-triéthylène-tétramine (PS-TETA) a été synthétisée à partir de polystyrène chloro-méthyl (PSCI) et tri-éthylène-tétramine (TETA). Des études en réacteur fermé suggèrent clairement la haute capacité d'adsorption de la résine PS-TETA pour Hg(II), Cd(II) et Pb(II).
- C. Basualto et coll. [45] ont procédé à l'extraction du cadmium (II) à travers les membranes liquides à émulsion (ELM) dans le kérosène. Le D₂EHPA a été utilisé comme transporteur mobile et le Span-80 comme surfactant. L'ELM a permis le transport métallique efficace du Cd(II). Les résultats ont montré que la concentration de l'extractant dans la phase organique a une influence positive sur l'extraction métallique, ainsi la structure possible du complexe extraite a été déterminée et la constante d'équilibre d'extraction a été calculée.
- S. Nekoueia et coll. [46] ont élaboré une étude sur L'extraction au point de trouble de traces de Pb (II) et Cd (II) à l'aide de nanopoudres de ZnO dispersées fonctionnalisées par le réactif chélatant 4,4' - [(4-fluorophényl) méthylène] bis (3-méthyl-1-phényl-1H- pyrazol-5-ol) (FMBM) comme nouveau sortant. Les résultats obtenus ont montré que la méthode développée a été utilisée avec succès pour déterminer les concentrations des deux ions métalliques dans divers échantillons d'eau.
- Une étude publiée par M. Messaadi et coll. [47] s'est intéressée à la rétention du cadmium (II) par l'adsorption, en utilisant un extractant d'un nouvel agent chélatant synthétisé et caractérisé Zn/Al HDL intercalé par l'Acide Diamino-Dodécyle phosphonique. Les différents paramètres d'adsorption tels qu'effet de pH, temps de contact, effet de concentration de Cd(II), effet de sel et température ont été examinés.

- Kadari.M et coll. [48] ont présenté une étude de la performance et la sélectivité pour élimination des métaux lourds Cd (II) et Pb (II) par un nouveau matériau hybride (Zn/Al-DDPA). Les résultats obtenus ont montré que le meilleur rendement d'extraction (plus de 70%) correspond au cadmium.

I.6 Conclusion

Au vu des propriétés énumérées, les deux métaux ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Dans ce qui suit nous allons aborder quelques procédés d'élimination de ces métaux comme l'extraction liquide-liquide et l'extraction liquide-solide (adsorption) ainsi que l'extraction par point de trouble qui a l'heure actuelle concurrence plusieurs autres procédés d'élimination.

PARTIE A

Chapitre II

Généralités sur l'extraction liquide - liquide

II.1 Généralités

L'extraction liquide-liquide a connu au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Les recherches bibliographiques récentes montrent que ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie [49], et le domaine industriel pour la récupération des métaux lourds et des produits organiques à partir d'effluents aqueux résiduels afin d'éviter la contamination des eaux et de l'environnement [50].

L'extraction liquide – liquide est une technique qui permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse vers une phase organique. La phase organique est constituée par un agent complexant ou une molécule extractante spécifique, dissoute dans un diluant.

Dans l'industrie, cette méthode concurrence les autres techniques, telles que la distillation, la précipitation, la filtration, la technique d'échange d'anions et l'adsorption sur charbon actif [51,52], elle s'impose aussi comme procédé de séparation, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [53, 54]:

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- La séparation azéotropique et des composés thermosensibles ou instables,
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

II.2 Définitions

II.2.1 Extraction

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. Elle est basée sur le principe de transfert de matières d'une ou plusieurs espèces métalliques dites « soluté » entre deux phases liquides non miscibles. Le système comprend:

- 1- Une phase aqueuse contenant des cations métalliques sous forme des ions libres, de composés chargés ou de complexes neutres.
- 2- Une phase organique constituée d'un extractant dissous dans un diluant ou un solvant organique.

II.2.2 Solvant

Le solvant est un agent qui permet de former un complexe avec l'analyte dans le but de l'isoler de la phase aqueuse. La majeure partie des travaux repose sur la modification de l'agent extractant, du solvant et du potentiel électrochimique [55]. Le solvant présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse qui contient initialement le substrat à extraire, pour former deux phases distinctes.

La densité du solvant doit être suffisamment différente de celle de la phase aqueuse et le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction. Les problèmes de formation d'émulsions sont souvent amplifiés quand les densités sont voisines, surtout lorsque les liquides contiennent un tensio-actif ou un corps gras [56].

II.2.3 Extractant

Dans la technique d'extraction liquide-liquide, l'extractant joue un rôle spécifique pour la séparation des ions métalliques. Il possède la possibilité de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse, un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les extractants les plus connus sont : les extractants Acides, chélatants, basiques et les extractants par solvatation. Un bon extractant doit vérifier certains critères permettant une extraction efficace [57-59]:

- Il doit être relativement pas cher et avoir une viscosité faible.
- Il doit avoir une forte solubilité dans les diluants couramment utilisés et une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (la phase aqueuse).
- Il doit disposer d'une grande capacité de chargement du métal,
- Sa purification doit être facile après extraction
- Il doit être caractérisé par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.
- Il doit être non inflammable, non volatil et non toxique,
- Il doit avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire et une bonne cinétique d'extraction
- Il doit posséder une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction et une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH.

II.2.4 Diluant

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants, et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité). Bien évidemment, des critères d'ordre technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle, ...) entrent en jeu dans le choix du diluant [60].

Le diluant représente le constituant principal d'un solvant industriel (60 à 95%). Les études récentes ont montré que la nature des diluants joue un rôle essentiel dans la thermodynamique et la cinétique de l'échange liquide-liquide [61-63]. Ils peuvent aussi changer la nature chimique de l'extractant et bouleverser les mécanismes d'extraction ; les Acides organophosphorés sont des dimères dans les hydrocarbures saturés et sont des monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane, heptane, ...), aromatiques (benzène, toluène, chloroforme, ...), et leurs dérivés halogénés (tétrachlorure du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène, ...).

II.3 Principe de base de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est un procédé hydrométallurgique qui doit son origine à la chimie analytique dont les méthodes d'identification des espèces en solution sont fondées sur des techniques de séparation. Plus précisément, elle permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles [64].

Le passage de l'espèce à extraire de la phase aqueuse vers la phase organique se fait par mélange intime entre les deux phases (figure 1, figure 2). La phase organique (ou le solvant) se compose d'une ou plusieurs molécules extractantes dissoutes dans un diluant organique. La phase aqueuse comporte un ou plusieurs cations métalliques qui seront plus ou moins extraits en phase organique par formation de complexes organo-solubles avec l'extractant.

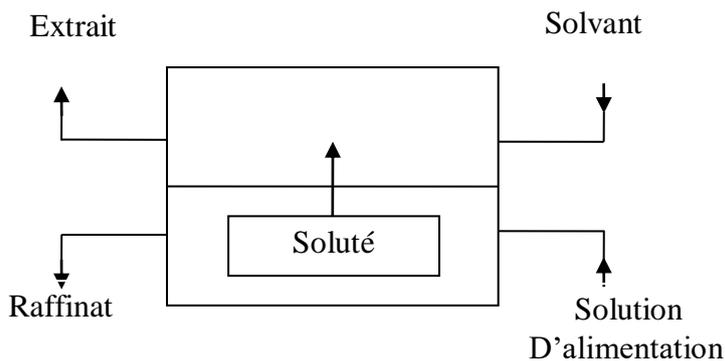


Figure 1 : Principe de l'extraction liquide-liquide

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [65].

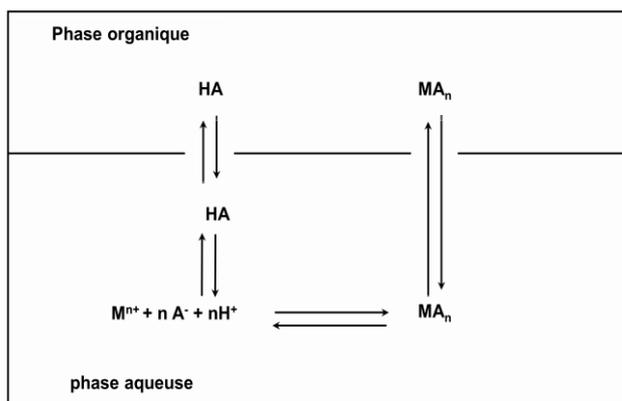


Figure 2 : Présentation d'une extraction liquide-liquide

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, a été résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891[64]. Ce principe est la loi fondamentale en extraction liquide-liquide.



Les travaux de Nernst ont montré que le potentiel chimique de M dans les deux phases μ_{aq} et μ_{org} est le même quand le soluté M est en équilibre entre les deux phases donc:

$$\mu_{aq}^0 + RT \ln C_{aq} + RT \ln \gamma_{aq} = \mu_{org}^0 + RT \ln C_{org} + RT \ln \gamma_{org} \tag{1}$$

μ_{aq}^0 et μ_{org}^0 : potentiels chimiques standards de la phase aqueuse et organique respectivement.

γ_{aq} et γ_{org} : Coefficients d'activité de la phase aqueuse et organique respectivement

A partir de cette équation, le rapport entre les concentrations du soluté dans les deux phases est donné par :

$$\frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{\gamma_{aq}}{\gamma_{org}} \times \exp\left(-\frac{(\mu_{org}^0 - \mu_{aq}^0)}{RT}\right) \quad (2)$$

D'où :

$$P = \frac{a_{i\,aq}}{a_{i\,org}} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_i^0}{RT}\right) \quad (3)$$

Avec P, le coefficient de partition qui sera défini plus loin.

$a_{i\,aq}$ et $a_{i\,org}$: Activités de la phase aqueuse et organique respectivement

II.4 Les paramètres de l'extraction liquide-liquide

L'étude de l'extraction liquide-liquide sera appréhendée par l'intermédiaire des grandeurs liées à l'extraction.

II.4.1 Coefficient de distribution « E »

Le transfert de l'élément métallique M entre deux phases non miscibles est évalué par le coefficient de distribution E. Ce dernier est défini comme étant le rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (phase organique), indépendamment de sa forme chimique, à sa concentration totale dans l'autre phase (phase aqueuse) [64,66].

$$E = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \frac{V_{org}}{V_{aq}} \quad (4)$$

Ce paramètre détermine la faisabilité de l'extraction liquide-liquide en tant que procédé industriel ; plus le coefficient de distribution est élevé, l'extraction d'une espèce métallique est meilleure [64].

Le rapport de distribution est un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre. Ce paramètre est accessible expérimentalement.

II.4.2 Rendement d'extraction « R »

Pratiquement la notion la plus utile est le rendement d'extraction, il correspond à une fraction de la quantité totale d'un soluté M transférée dans la phase organique [67].

Ce paramètre est défini comme suit :

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (5)$$

Le rendement d'extraction « **R** » d'un système donné est lié au coefficient de distribution « **E** » par la relation suivante :

$$E = \left(\frac{R}{100} \right) \times \left[\frac{m_i}{m_f} \right] \times \left[\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right] \quad (6)$$

Où : V_{aq} et V_{org} représentent les volumes respectifs de la phase aqueuse et la phase organique respectivement.

II.4.3 Coefficient de partition « **P** »

Il représente le rapport de la concentration d'une substance sous une forme définie unique dans l'extrait à sa concentration sous la même forme dans l'autre phase, à l'équilibre [67]. Pour un système aqueux/organique, le coefficient de partition est défini par la relation suivante:

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \exp(\Delta\mu_i / RT) \quad (7)$$

Il est intéressant de connaître les différents facteurs influençant le pouvoir d'extraction d'un tel système c'est-à-dire les variables dont elle dépend.

L'activité a_i est proportionnelle à la concentration de l'espèce (**i**), est donnée par la relation suivante :

$$a_i = \gamma_i \times C_i \quad (8)$$

La relation (7) devient alors :

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \frac{(\gamma_i \times C_i)^{aq}}{(\gamma_i \times C_i)^{org}} \quad (9)$$

Pour une solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de l'unité d'où :

$$P = \frac{C_{iaq}}{C_{iorg}} \quad (10)$$

Remarque

Si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de distribution ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases [68].

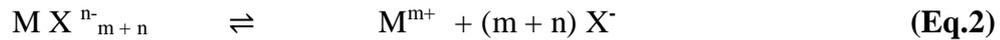
II.5 Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide

Le transfert d'un soluté d'une phase d'alimentation dans un solvant peut nécessiter ou non un transfert réciproque de matière (c'est-à-dire aussi du solvant vers la phase alimentation). Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses.

Cette diversité est le fruit de types de réactions gouvernant le transfert du soluté. Lo, Baird et Hanson classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales [68] : la solvataion, l'échange de cations, l'échange d'anions et la chélation. Toutefois, une cinquième catégorie existe mais elle est peu utilisée, appelée extraction par substitution [69].

II.5.1 Extraction par échange d'anions

L'extraction d'un métal par un sel d'ammonium nécessite : d'une part que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X^- du type :



Et d'autre part que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions selon :



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont des cations ammoniums, arsoniums et phosphoniums substitués. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées[69].

II.5.2 Extraction par échange de cations

L'extractant est un Acide organique \overline{AH} , doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction suivante :



Avec

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{Log } (\overline{AH}) + m \text{pH} \quad (\text{Eq.5})$$

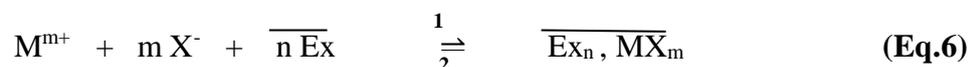
Le métal sera d'autant mieux extrait que le pH sera élevé et la concentration en extractant grande. Les extractants les plus généralement utilisés sont les Acides organophosphoriques, carboxyliques et sulfoniques[69,70].

II.5.3 Extraction par solvataion

Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes métalliques [71].

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis-à-vis des sels métalliques neutres et il est utilisé pur ou dilué dans un solvant organique inerte.

Si l'on note \overline{Ex} le composé organique extractant, M^{m+} l'ion métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Cet équilibre montre que l'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant \overline{Ex} sera élevée. De même en chargeant la phase aqueuse en ion X^- sous forme d'Acide ou de sel non extractible, on favorise l'extraction. Ce phénomène est appelé relargage.

II.5.4 Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel Acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

Un tel composé a l'avantage de pouvoir saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal [70]. Si le nombre de coordinations du métal à extraire est le double de sa charge, ce dernier forme avec l'extractant un complexe très stable anhydre et organo-soluble donc très extractible. Comme pour l'extraction par échange de cations, l'extraction par chélation sera favorisée en milieu très Acide, ce qui permettra une réextraction facile du métal.

II.5.5 Extraction par substitution

Elle consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse. Dans ce cas l'échange est intermétallique et la distribution est le plus souvent indépendante du pH.

II.6 Différents types d'extraction liquide- liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [72].

II.6.1 Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés-extraction ou un lavage.

II.6.2 Extraction multiple

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

- a- Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- b- Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- c- Extraction chromatographique: la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

II.7 Applications du procédé d'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [65, 66,73]:

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium).
- La séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium).
- Production des radionucléides ; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique est obtenu par extraction liquide-liquide.
- En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatives (industries alimentaire et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).
- Traitement des effluents industriels, les eaux contaminées afin de répondre aux exigences environnementales.

II.8 Phénomène de synergie

L'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique est intéressante dans le système d'extraction d'un métal. Elle permet parfois d'augmenter considérablement les rendements.

II.8.1 Définition

En considérant deux extractants $\overline{E_{x1}}$ et $\overline{E_{x2}}$, pour lesquels les coefficients de distribution d'un métal dans des conditions bien déterminées sont respectivement E_1 et E_2 . Si dans les mêmes conditions le mélange des deux extractants $\overline{E_{x1}}$ et $\overline{E_{x2}}$ produit une extraction où $E_{(1+2)}$ est supérieur à la valeur de $(E_1 + E_2)$, on dit qu'il y a alors synergisme [66]. Ce phénomène de synergie est lié à l'apparition d'un complexe, comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants [74,75].

TAUBE [76] définit la synergie positive en extraction liquide-liquide comme étant l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange d'extractants et synergie négative ou antagonisme par la diminution du coefficient de distribution. On quantifie ce phénomène en déterminant le coefficient de synergie C_S .

$$C_S = \frac{E_{1+2}}{E_1 + E_2} \quad (11)$$

E_1 et E_2 sont les coefficients de distribution du métal avec les extractants $\overline{E_{X_1}}$ et $\overline{E_{X_2}}$ pris séparément.

E_{1+2} : est le coefficient de distribution obtenu du mélange $E_{X_1} + E_{X_2}$

C_S : est un coefficient qui représente l'additivité du phénomène d'extraction.

On aura:

- $C_S > 1$ synergie positive.
- $C_S < 1$ synergie négative.
- $C_S = 1$ invariant.

Il est généralement admis que le phénomène de synergisme est lié à l'apparition d'un complexe mixte en phase organique, complexe comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants [74]. L'utilisation d'une combinaison judicieuse de deux extractants dans l'extraction liquide-liquide d'un métal est intéressante pour au moins deux raisons [74,77]:

- L'emploi de deux extractants permet d'élargir la gamme des paramètres que l'on peut étudier.
- La combinaison judicieuse de deux extractants permet parfois d'augmenter considérablement les rendements d'extraction.

Remarque : on peut utiliser $\log C_S = S$ ($S > 0$, $S = 0$, $S < 0$)

II.8.2 Système synergique

Selon la classification de HEALY [78], basée sur la nature des deux extractants, Nous distinguons six types de systèmes synergiques [79] :

1. Extractant échangeur de cations / Extractant neutre : chélation
2. Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anions.
3. Extractant échangeur d'anions / Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations : extractant Acide
5. Deux extractants échangeurs d'anions : extractant basique.
6. Deux extractants solvants: extractant neutre

Le mélange d'un extractant Acide chélatant ou non et d'un extractant solvant est le système synergique le plus étudié. Ce système répond à plusieurs critères proposés par IRVING et coll. [80] pour prévoir la synergie:

- Un extractant Acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique.
- Le second se substitue à l'eau de coordination du complexe métallique, le rendant ainsi plus lipophile. Il n'est moins fortement lié que le premier extractant.
- La coordination du métal est favorable.
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

II.9 Conclusion

En conclusion, l'extraction liquide-liquide est un procédé de séparation équivalant à un processus de transfert de masse. Elle présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre relativement facile et s'appliquant à de très nombreuses substances, ce procédé peut être utilisé pour l'isolement de quantités importantes de substances autant que pour des traces négligeables.

Dans notre travail, l'extraction liquide-liquide est utilisée dans le but de la récupération des cations métalliques en raison de leurs importantes toxicités. L'extraction de tels cations peut être rendue plus efficace en utilisant de nouveaux extractants organophosphorés qui possèdent des propriétés particulières.

PARTIE A

Chapitre III

Généralités sur l'extraction au point de trouble

III.1 Généralités

Il existe plusieurs techniques afin de développer différentes méthodes d'élimination et de récupération des espèces métalliques présentes dans les effluents [80] parmi elles l'extraction au point de trouble qui est le sujet de ce chapitre .

L'extraction au point de trouble, nommée également extraction par coacervat ou extraction à deux phases aqueuses, est une technique d'extraction prometteuse qui est basée sur l'usage de surfactants comme une alternative à l'extraction liquide-liquide classique. Quand on chauffe une solution surfactant au-dessus de la température du point de trouble, la solution est séparée facilement en deux phases : une première phase riche en surfactant et une deuxième phase aqueuse contenant le métal à extraire [81]. Ce procédé d'extraction est utilisé dans plusieurs secteurs comme d'hydrométallurgie [82], nucléaire [83], biomédical [84] et protection de l'environnement [85].

III.2 Principe d'extraction au point de trouble

L'extraction par coacervat est une méthode physico-chimique qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants organiques ou inorganiques d'un mélange aqueux en se basant sur les phénomènes d'agrégation micellaire caractérisant les surfactifs non ioniques utilisés [86,87]. De ce fait, la réalisation de l'extraction par coacervat (voir figure 3), passe par les principales étapes suivantes :

- 1^{ère} étape : Ajout du surfactant à la solution aqueuse renfermant le métal à extraire et formation des agrégats micellaires ;
- 2^{ème} étape : Apparition du trouble (sous l'effet de température) ;
- 3^{ème} étape : Séparation des deux phases (une phase coacervat dense et riche en TA et la phase aqueuse dite diluée appauvrie en métal et en tensioactif (TA)).

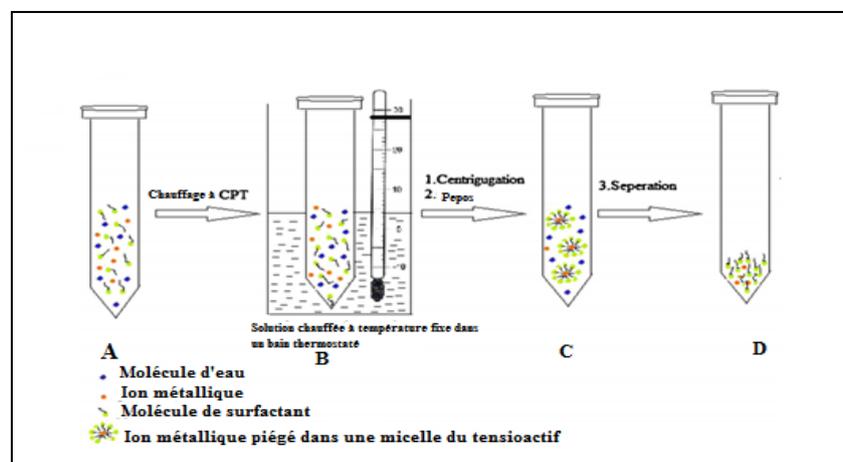


Figure 3 : Principe de l'extraction par point de trouble d'un ion métallique

La figure 3 représente le principe de l'extraction au point de trouble avec (A) la solution aqueuse initiale contient les polluants à extraire, (B) l'addition du surfactant à la solution aqueuse et formation de la solution micellaire, (C) formation de chélates insolubles dans l'eau et (D) séparation des deux phases suite à l'élévation de la température [88].

III.3 Avantages de l'extraction au point de trouble

L'extraction au point de trouble offre de nombreux avantages par rapport à l'extraction liquide-liquide conventionnelle ou l'extraction par solvant. En effet, se faisant en milieu purement aqueux, l'extraction au point de trouble évite les solvants organiques souvent volatils, toxiques et inflammables [89, 90-93]. En outre, lors de la séparation de produits organiques par chromatographie d'adsorption, l'utilisation des tensioactifs non ioniques offre l'avantage d'être compatibles avec la phase mobile organique utilisée [94].

Les tensioactifs polyéthoxylés, possédant en outre des propriétés toxicologiques et éco-toxicologiques relativement faibles, permettent de pratiquer une chimie "verte" respectueuse de l'environnement. Les intérêts d'utilisation de systèmes micellaires comme une alternative de séparation sont [95]:

- Les tensioactifs non ioniques sont moins dangereux que les solvants organiques employés généralement dans l'extraction liquide-liquide. Ils ne sont ni volatils, ni inflammables. Ils sont biodégradables, ce qui permet de classer l'extraction au point trouble parmi les procédés de chimie verte ;
- Les tensioactifs utilisés sont moins coûteux, leurs prix sur le marché sont accessibles ;
- Ils possèdent une ample capacité de concentrer une grande variété d'analytes de natures diverses et à de faibles concentrations même à l'échelle de traces ;
- L'extraction au point trouble nécessite une quantité minimale de tensioactif (en général quelques milligrammes) ;
- Le caractère hydrophobe du tensioactif (TA) influe sur le rendement de la séparation. Il doit être plus ou moins grand par rapport à celui de la substance à analyser ;
- La basse température du point de trouble pour certains tensioactifs permet la séparation ou la préconcentration des molécules thermosensibles d'intérêt biologique ou environnemental ;
- La mise au point expérimental du procédé de séparation et / ou de préconcentration est très simple à réaliser et a été décrite par différents chercheurs.

III.4 Les agents tensioactifs (TA)

III.4.1 Définition

Les tensioactifs sont devenus des composés omniprésents dans l'industrie comme dans la vie domestique: les préparations nettoyantes, qu'elles soient destinées à un usage industriel, à notre machine à laver ou encore à notre salle de bains en renferment systématiquement, Ils sont également présents dans les médicaments, l'alimentation et en synthèse chimique [96]. Les tensioactifs sont constitués des molécules organiques amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, comportant deux parties de polarités différentes et bien distinctes :

- * Une tête polaire à caractère hydrophile (chargée ou non) qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau
- * Une queue apolaire hydrocarbonée, à caractère hydrophobe, comme l'illustre le Schéma 01. Les molécules amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, ce qui a pour conséquence de modifier l'énergie de l'interface.



Schéma 01 : Représentation d'une molécule de tensioactif

III.4.2 Les différentes familles de tensioactifs

La classification des tensioactifs la plus commune est fondée sur la structure moléculaire, particulièrement sur la nature des têtes polaires, 'partie hydrophile' de ces molécules [97], ainsi que sur la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse [98]. On distingue quatre classes de tensioactifs : les non ioniques, les anioniques, les cationiques et les amphotères.

III.4.2.1 Les tensioactifs non ioniques

Ces surfactants sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc a priori nulle. Ils sont obtenus par la fixation de groupes hydrophiles de type alcool, phénol, éther, amide ou des chaînes de polycondensation oxyde d'éthylène, sur des composés hydrocarbonés dotés d'atomes d'hydrogène réactifs [98].

Durant les trois dernières décennies, les tensioactifs non ioniques ont pris chaque jour plus d'importance jusqu'à représenter, aujourd'hui, plus de 35 % de la production mondiale

en raison de leur bonne biodégradabilité et leur efficacité supérieure dans la formation d'émulsion [99]. Ils présentent également plusieurs avantages comme une faible sensibilité à la présence d'électrolytes et au pH ainsi qu'une plus grande souplesse par rapport aux agents ioniques dans la structure moléculaire, permettant d'adapter leur solubilité dans l'eau par le contrôle de la taille du groupe hydrophile.

Cette classe de tensioactifs est constituée de plusieurs groupes tels que les alcools polyéthoxylés, les alkylphénols polyéthoxylés, les esters d'Acides gras et de polyéthylèneglycols, etc. [100]. À l'heure actuelle, le marché est dominé par les alkylphénols polyéthoxylés (Schéma 02).

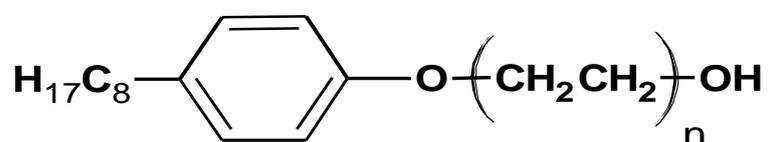


Schéma 02 : Structure des octylphénols polyéthoxylés [101].

III.4.2.2 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont les plus connus. Ils s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique tensioactif et d'un cation qui est en général plus petit (faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin). Cette classe de surfactants est la plus importante industriellement : elle représente environ 55 % de la production mondiale et elle regroupe plusieurs espèces, parmi lesquelles : alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les lignosulfonates, etc. Anciennement les plus représentants connus et utilisés appartiennent aux sels d'Acides gras, plus couramment appelés savons [99].

III.4.2.3 Les tensioactifs cationiques

Ces tensioactifs s'ionisent en solution aqueuse sous forme d'un cation organique tensioactif et d'un anion qui est en général plus petit. Les plus répandus dérivent d'amines grasses, les principaux sont des sels d'ammonium quaternaire. Les tensioactifs cationiques sont compatibles avec les tensioactifs non ioniques et amphotères mais ne peuvent pas être utilisés avec les tensioactifs anioniques à cause de leur tendance à former des sels insolubles dans l'eau.

III.4.2.4 Les tensioactifs amphotères

Appelés également ampholytes, ces tensioactifs amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique. On y trouve principalement : les Acides aminoalkyl et les bétaines, les sulfobétaines etc. [99]. Ils dépendent de la valeur du pH (le pH qui détermine le caractère dominant en favorisant l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH Acide) [102]. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique [103].

III.4.3 Caractéristiques d'usage des tensioactifs

Les tensioactifs en solution possèdent plusieurs propriétés d'usage suivantes [104] :

- 1- Le pouvoir dispersant ou la capacité à augmenter la stabilité de suspension de petites particules solides dans un liquide .
- 2- Le pouvoir émulsifiant ou la capacité de former une émulsion, (dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre).
- 3- Le pouvoir mouillant et moussant, ou la possibilité d'étalement d'un liquide sur une surface solide.
- 4- Le pouvoir solubilisant ou l'amélioration significative de la solubilité apparente d'un corps dans un solvant, par incorporation d'un soluté hydrophobe dans le cœur de la micelle, association d'un soluté amphiphile à la micelle ou même adsorption d'espèces ioniques à la surface de la micelle. Le pouvoir détergent (nettoyant, principalement par dégraissage) des tensioactifs est la résultante de l'ensemble de ses propriétés.

III.4.4 Propriétés des tensioactifs

Les caractéristiques principales et les diverses applications des surfactants dans des domaines technologiques très variés proviennent de deux propriétés fondamentales: d'un côté, leur tendance à s'auto-associer pour former des structures organisées, de l'autre côté leur capacité à s'adsorber aux interfaces [98].

III.4.4.1 Phénomène de micellisation

Au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), toutes les interfaces de solutions de surfactants sont saturées en molécules adsorbées. Cependant, les tensioactifs monomères n'ont plus d'autre alternative pour diminuer leur énergie interfaciale, que d'adopter la conformation la plus stable en s'associant sous forme

d'agrégats appelés également micelles. Le cœur hydrophobe de la micelle forme une phase organique et la surface de la micelle est constituée uniquement des têtes polaires hydrophiles et des contre ions (cas des solutions aqueuses) [103, 105]. La figure 4, illustre les conditions de formation des micelles.

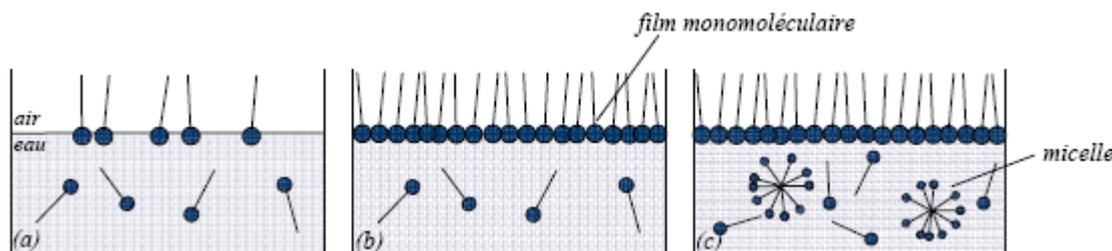


Figure 4 : Comportement des tensioactifs en milieu aqueux, phénomène de micellisation.

a) Migration à l'interface, b) Saturation de l'interface, c) Formation des micelles [103].

III.4.4.2 Concentration micellaire critique CMC

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle les molécules de tensioactif s'organisent et forment une couche monomoléculaire d'adsorption aux interfaces et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles en solution aqueuse. [106]. C'est une caractéristique importante d'un surfactant pur en solution (figure 5).

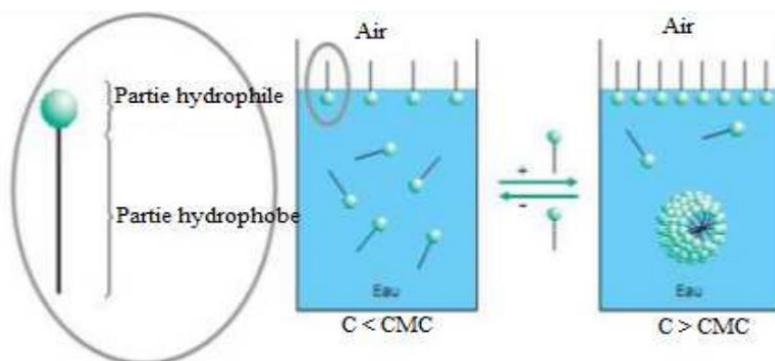


Figure 5 : Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration en monomères C est supérieure à la CMC [89]

La CMC est déterminée expérimentalement par une rupture de pente sur une courbe représentant la variation d'une propriété physique de la solution en fonction de la concentration en tensioactif. La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'application pratiques de ces molécules [88].

La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif. Elle dépend non seulement de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire), mais également de facteurs externes, tels que la concentration en électrolytes ou la température.

La CMC est simplement une mesure de l'énergie libre de micellisation (ou énergie libre de dissolution des micelles dans la solution de monomères). Parmi les facteurs qui peuvent influencer la valeur de la concentration micellaire critique des différents tensioactifs, on peut citer la structure du tensioactif, l'ajout d'électrolyte ou d'additif organique ainsi que la température [97] :

a- Effet de l'ajout d'électrolyte

L'ajout d'électrolytes à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un système à tensioactifs ioniques. Selon P. Mukerjee, le changement de la CMC d'un tensioactif en présence du sel peut être attribué aux effets « salting out » ou « salting in » sur les différents groupements hydrophobes du tensioactif, ce qui est dû aux interactions entre l'eau et les ions, pouvant avoir un effet sur le coefficient d'activité du sel [107]. Si la concentration en sel augmente, le coefficient d'activité augmente et l'effet provoqué est dit « salting out » ; dans le cas inverse, le sel solubilisé provoque un effet « salting in ». L'ajout de sel provoque la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires, ce qui favorise l'agrégation des tensioactifs et engendre une diminution de la CMC. L'ajout de sel favorise l'agrégation des tensioactifs, en augmentant la taille des micelles selon E. W. Anacker et M. L. Corrin [108, 109]. La nature du contre ion peut enfin intervenir dans le changement de la CMC, où par exemple, cette dernière diminue en fonction de l'électronégativité des éléments ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$) selon P. Mukerjee [107, 110].

b- Effet d'un additif organique

L'ajout d'une petite quantité d'une substance organique peut avoir une influence remarquable sur la CMC. Selon la nature de la substance solubilisée, celle-ci serait plus ou moins soluble dans l'eau et modifierait sa structure quasi cristalline [111]. Deux effets peuvent être ici énumérés :

- Une molécule organique stabilisant la structure de l'eau aura tendance à diminuer la CMC
- Une molécule démolissant la structure de l'eau tendra au contraire à augmenter la CMC. Ainsi, plus la substance active à solubiliser est hydrophobe, plus les tensioactifs

ont tendance à s'agréger rapidement, plus faible est la CMC. Le bilan de toutes les interactions mises en jeu déterminera donc l'influence de la substance sur la micellisation.CMC.

c- Effet de la température

D'après Tokuhiko et Ionescu, il existe, selon la relation entre l'énergie libre standard de Gibbs et le phénomène de micellisation, une dépendance de la CMC à la température. À des températures élevées et du fait de l'agitation thermique, une légère augmentation de la CMC peut avoir lieu. Un effet contraire induit une diminution de la couche d'hydratation et donc une diminution de la CMC [111, 112].

III.4.4.3 Solubilité

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation.

a- Point de Krafft

La température à laquelle la concentration micellaire critique est égale à la limite de solubilité est une des caractéristiques des surfactants ioniques. Elle représente la température minimale à partir de laquelle le procédé de micellisation est initié.

Le point de Kraft correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de la CMC. En dessous du point de Krafft et à faible concentration en tensioactif nous pouvons trouver des solutions de monomères aux concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme de cristaux hydratés et dès lors il n'y a pas de formation de micelles au-dessous du point de kraft à une faible concentration en tensioactif, on peut trouver des solutions de monomères mais à une concentration plus élevées, il y a la formation des micelles [113].

b- Point de Trouble

Le point de trouble (Pt) est la température pour laquelle une solution micellaire aqueuse se sépare en deux phases non miscibles, l'une riche en surfactant appelé phase coacervat et l'autre phase diluée. La température du point de trouble est une valeur caractéristique de chaque surfactant elle peut varier des températures basses (4.5°C) aux températures élevées (100°C), selon le surfactant utilisé [91] (généralement les surfactants non ioniques sont caractérisés par des températures du point de trouble basses et les zwitterioniques par des points de trouble élevés). En refroidissant, le produit se dissout à nouveau, ce phénomène est réversible [114]. Cependant la présence d'additifs comme les sels,

les Acides, les polymères et d'autres surfactants peuvent modifier la valeur du point de trouble [115]. En présence des électrolytes, et sous chauffage, les longues chaînes des tensioactifs s'auto-assemblent en solution aqueuse en longues flexibles, micelles géantes rendant ainsi la solution viscoélastique [116].

En revanche l'allongement de la chaîne hydrophobe est responsable de la réduction de la température de trouble des tensioactifs non ioniques de type alcools polyéthoxylés. Cela est dû à la réduction de la solubilité des tensioactifs non ionique dans l'eau quand le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe augmente [117]. L'addition des électrolytes dans les solutions de tensioactif non ionique est expliqué par le phénomène de relargage (salting out), abaissent la température au point de trouble (TPt) qui affaiblit la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et la tête polaire du tensioactif, en raison de la solvation des ions. Le phénomène de relargage est dû principalement à l'anion de l'électrolyte [118].

La température où le point trouble est atteint, diffère selon le pourcentage de surfactant dans la solution en préconcentration [88]. Dans le tableau 4, on illustre l'effet des taux de quelques surfactants sur leurs points de trouble :

Tableau 4 : Effet de la variation des taux des surfactants sur leur point de trouble [119]

Surfactant	Taux (%)	TPt (°C)
Triton X-100 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycole	• 0,25	• 64
	• 7,00	• 65
	• 33,0	• 76
Triton X-114 (1,1,3,3- tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycole	• 0,10	• 23,6
	• 5,00	• 25,0
	• 10,0	• 30,0

III.4.4.4 Solubilisation

D'un point de vue analytique, l'une des plus importantes propriétés des agrégats micellaires est leur capacité à solubiliser des substances de natures différentes. À l'échelle moléculaire, la solubilisation consiste en une dissolution spontanée d'une substance (solubilisât) grâce à des interactions réversibles (électrostatiques, hydrophobes et/ou liaisons hydrogènes) avec les micelles d'un tensioactif présent dans un solvant donné, afin de former une solution isotrope, thermodynamiquement stable, dans laquelle l'activité thermodynamique due solubilisât est réduite [99,102]. La solubilisation intervient sur différents sites de la micelle [97]:

- À la surface de la micelle: la couche de Stern (A), les solubilisés métalliques ou organiques ;
- Entre les têtes hydrophiles: la couronne micellaire (B), les solubilisés, comme le phénol et l'o-nitroaniline, sont incorporés (généralement par des liaisons hydrogènes) ;
- Entre les premiers atomes de carbone de la partie hydrophobe: la palissade, certains solubilisés, comme le benzène et le naphthalène ;
- Plus profondément dans le cœur de la micelle : les solubilisés non polaires (hydrocarbures aliphatiques, par exemple).

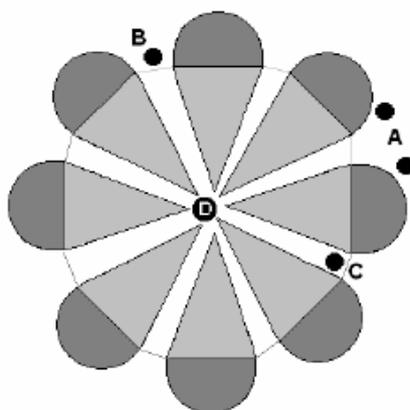


Figure 6: Localisation des solubilisés dans la micelle [99].

III.5 Conclusion

En conclusion, la technique d'extraction au point de trouble est une méthode qui respecte l'environnement comparé avec les procédés d'extraction liquide-liquide classiques qui généralement font appel à des solvants organiques souvent coûteux et/ou toxiques. En plus, elle nous assure une extraction dite bénigne qui réduit le coût, la procédure expérimentale étant simple, avec un facteur de concentration élevée. En outre, cette méthode d'extraction des ions métalliques nécessite l'emploi d'un agent extractant qui doit jouer le rôle de ligand et chélater les ions métalliques par l'établissement de liaisons de coordination.

Ces aspects incluent cette technique dans l'ensemble des méthodes en accord avec les principes de la "chimie verte". La chimie verte peut être définie comme étant la réalisation des synthèses et des procédés chimiques, tout en minimisant la génération de substances toxiques dangereuses pour la santé humaine et pour l'environnement.

PARTIE A

Chapitre IV

Généralités sur l'adsorption

IV.1 Généralités

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui un des techniques les plus importants pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés (industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques). Son principe repose sur la propriété que les solides fixent sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds.

L'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. C'est un procédé de transfert de matières d'une ou de plusieurs espèces métalliques d'une phase liquide vers une phase solide [120]. Dans ce chapitre, nous présentons quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant sur l'adsorption et la capacité d'adsorption des polluants métallique Pb^{2+} et Cd^{2+} ce qui fait l'objet de ce travail.

IV.2 L'adsorption

Le processus d'adsorption est utilisé depuis 1950, C'est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, il désigne un phénomène physicochimique interfacial et réversible très utilisé dans les applications industrielles. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides (l'adsorbat) se fixent sur la surface solide microporeuse (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [121].

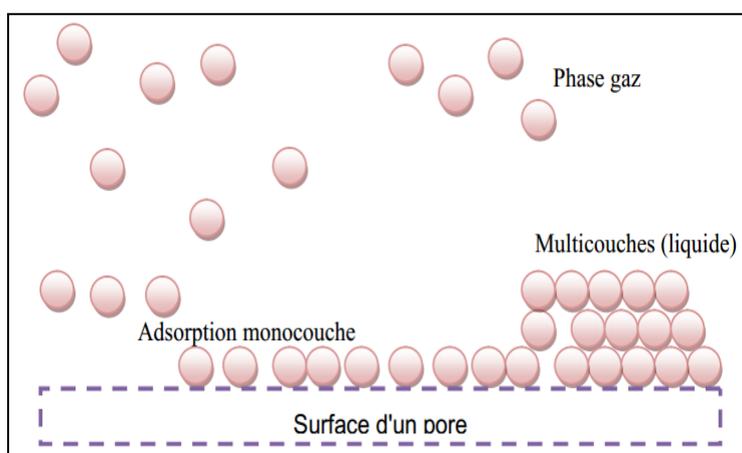


Figure 7 : Phénomène d'adsorption.

La technique d'adsorption résulte de trois caractéristiques qui la distinguent des autres procédés de séparation à savoir [122] :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Les applications industrielles typiques de l'adsorption sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants, le séchage [123].

IV.3 Types d'adsorption

On distingue deux types de processus d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique, selon la nature des liaisons formées et la quantité d'énergie dégagée lors du phénomène d'adsorption [124].

IV.3.1 Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une monocouche ou une multimoléculaire à la surface de l'adsorbant, sont du même ordre que les forces de Vander Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire.

IV.3.2 Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Vander Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc ruptures et créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [125]. Le tableau 5 suivant résume la différence entre la chimisorption et la physisorption [125-127] :

Tableau 5: Différences principales entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal mol ⁻¹ environ	Supérieur à 10 Kcal mol ⁻¹ environ
Formation des couches	monocouche ou Multicouche possible	Une monocouche
Liaison entre gaz et solide	Physique (Vander Waals)	Chimique (liaison de valence ou de covalence)
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Vitesse	Rapide	Moyenne ou lente
Réversibilité	Très réversible	moins réversible et parfois irréversible

IV.4 Phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant. Ce processus se fait en plusieurs étapes (voir figure 8) [128].

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant

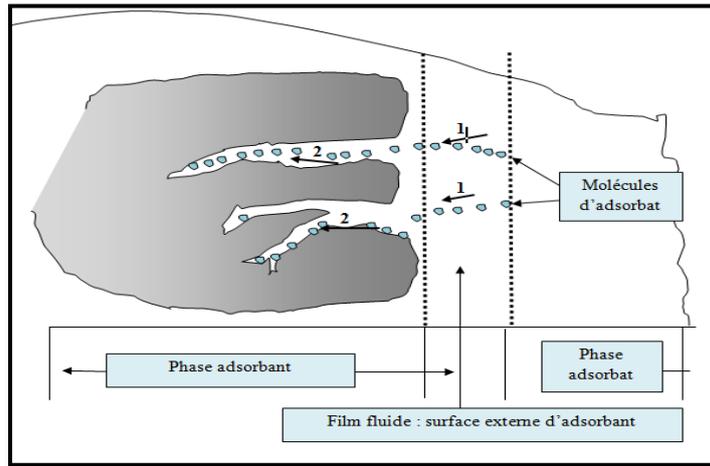


Figure 8: Mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain.

IV.5 Les adsorbants

Les adsorbants industriels les plus courants, tels que les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées et les alumines activées, ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de m^2g^{-1} . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Ils doivent avoir les critères suivants [129]:

- Une haute capacité d'adsorption et une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations,
- Une sélectivité élevée et une aptitude à être facilement régénérées et utilisés de nouveau,
- Une grande inertie chimique et une bonne résistance aux contraintes mécaniques au contact du fluide.

IV.6 Cinétiques d'adsorption

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés pour examiner le mécanisme d'adsorption tels que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [130].

IV.6.1 Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo premier ordre a été présenté par la relation de Lagergren en 1898, basé sur la quantité adsorbée, Il représente la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite selon l'équation suivante [131]:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

t : temps de contact (h)

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

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

La linéarisation de l'équation (12) du premier ordre est :

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 \cdot t + \ln q_e \quad (13)$$

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à K_1 et une ordonnée à l'origine égale à $\ln(q_e)$.

IV.6.2 Modèle du pseudo seconde ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une physisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{e2} - q_t)^2 \quad (14)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} \cdot t \quad (15)$$

Où :

- k_2 : constante de vitesse apparente du pseudo second ordre,
- q_{e2} : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g),
- q_t : quantité de substance adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t ,
- h : qui correspond à $k_2 q_e^2$; est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.h).

Le tracé de $\frac{t}{q_t} = f(t)$ donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2 q_e^2}$.

IV.6.3 Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [132] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (16)$$

Où : k_{int} : constante de la vitesse de diffusion intra particule ($\text{mg/g.h}^{-1/2}$)

C : représente l'ordonnée à l'origine.

IV.7 Isotherme d'adsorption

IV.7.1 Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbé restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbé présente sur l'adsorbant q_e en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution C_e est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

La quantité d'adsorbé ou la capacité théorique d'adsorption d'un adsorbant q_e (mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution C_e (mg/l) est calculée selon la relation suivante [133] :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (17)$$

Où:

C_0, C_e : concentrations initiales à l'équilibre du métal dans la solution (mg/L)

q_e : La capacité d'adsorption en (mg/g)

V : Le volume de la solution en (L)

m : La masse de l'adsorbant en (g)

IV.7.2 Classification d'isothermes d'adsorption

Gilles et coll. [134] ont proposé quatre formes principales d'isothermes généralement observées selon leur allure. Ces classes sont représentées sur la figure 9. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbé et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [135]:

- ✓ La forme de l'isotherme et l'existence de paliers sur les isothermes ;
- ✓ Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire)
- ✓ L'orientation des molécules adsorbées.

1. Classe du type (S) (Sigmoïde) : indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbé. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

2. **Classe du type (L)** (Langmuir) : montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant, elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

3. **Classe du type (H)** (Haute affinité): indique une très grande affinité entre le substrat et le support. Elles sont caractéristiques d'une chimisorption du soluté. on les rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté d'aggloméré est en micelles.

4. **Classe du type (C)** (partition Constante) : est signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles.

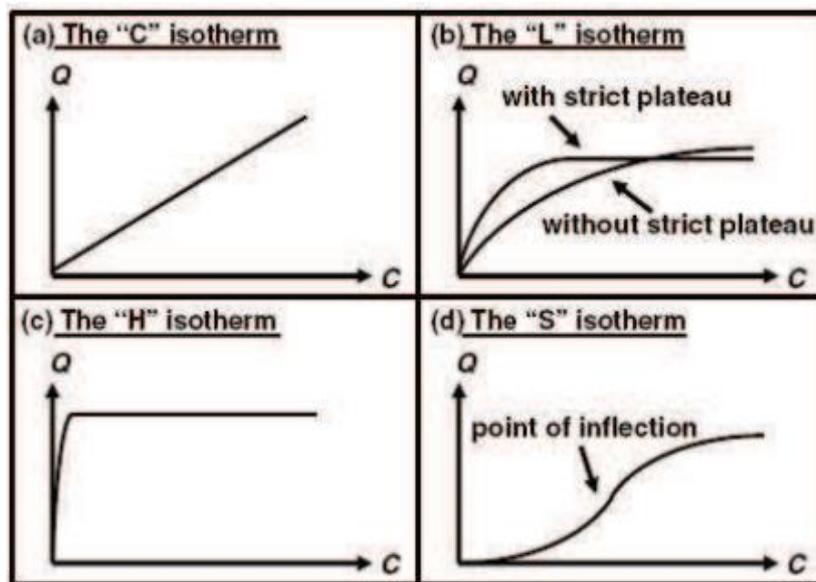


Figure 9 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll. [134, 135].

IV.7.3 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux, dont l'utilisation est la plus répandue, sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leurs expressions mathématiques sont simples et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant/ adsorbat [136].

IV.7.3.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type (L) en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [137,138] :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche.

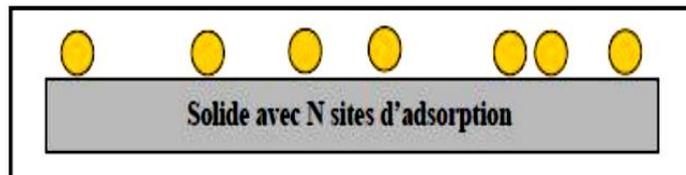


Figure 10: Modèle d'adsorption en monocouche [139]

Ce modèle a deux paramètres de la forme suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + q_m \cdot C_{eq}} \quad (18)$$

Où :

- C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L),
- q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g),
- q_m : capacité maximale d'adsorption
- b : constante correspondant à l'énergie d'adsorption

La relation précédente (18) est linéarisable sous deux formes :

Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [140] (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (19)$$

Selon la représentation de Weber [141] (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{bq_m} \quad (20)$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ (forme I) ou $C_e/q_e = f(C_e)$ (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b . Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure 10).

Hall et coll. [142] ont définie un paramètre R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (21)$$

C_0 : la concentration initiale du soluté dans la solution en mg.L^{-1}

K_L : (L/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.

- $R_L > 1$ Adsorption défavorable
- $0 < R_L < 1$ Adsorption favorable
- $R_L = 0$ Adsorption irréversible
- $R_L = 1$ Adsorption linéaire

IV.7.3.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [143]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience.

On a:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (22)$$

K_f et n sont les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé. La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est la suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} (\ln C_e) + \ln K_f \quad (23)$$

Pour ce qui est de la représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln (C_e)$, si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$.

IV.7.3.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin utilisé par Hayward et Trapnell [144] possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption [145]. La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse de l'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [146].

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_T C_e) \quad (24)$$

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : Température absolue (en K)

K_T : Constante de Temkin (en Lmg^{-1}) correspondant à l'énergie maximale de liaison

$B=RT/b$ est liée à la chaleur d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation (24) est la suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (25)$$

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination des constantes B et K_T à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

IV.7.3.4 Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmett et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure 11) [147].

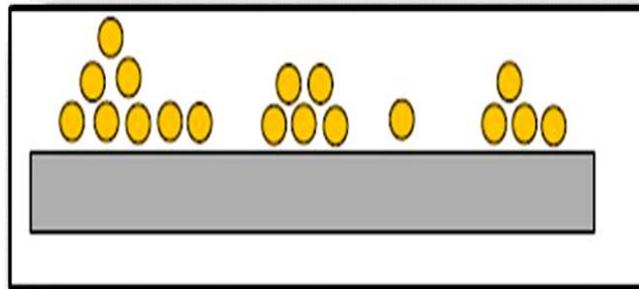


Figure 11 : Modèle d'adsorption en multicouches

IV.8 Intérêt de l'extraction en phase solide

L'extraction en phase solide EPS est très reproductible par rapport à l'extraction en phase liquide [147]. Elle présente plusieurs avantages :

- ✓ Elle est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre, d'où un gain potentiel en terme de temps et de reproductibilité.
- ✓ Economique et moins polluante (pas de consommation de solvants organiques),
- ✓ La sélectivité ainsi que l'affinité des supports peuvent être modifiées, selon les éléments (espèces) visés, vers des taux de préconcentration plus élevés. Contrairement à l'extraction liquide-liquide, elle réduit l'usage et l'exposition aux solvants organiques. Dans le cas de l'extraction liquide-liquide, l'agent chélatant est introduit dans la phase

liquide. Ce même agent peut être employé en phase solide, où il sera alors immobilisé sur le support solide selon différentes voies qui seront détaillées par la suite [148,151].

IV.9 Conclusion

D'après les aspects théoriques rapportés dans ce chapitre, il en ressort que l'adsorption solide- liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées. L'adsorption est essentiellement une réaction de surface qui se différencie entre la physisorption et la chimisorption. Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux principaux paramètres influençant l'adsorption.

Références bibliographique

- [1] Sirven, J. B. (2006). *Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [2] Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., & Le Cloirec, P. (2002). Modeling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide. *Environmental science & technology*, 36(10), 2242-2248.
- [3] Wang, Q. R., Cui, Y. S., Liu, X. M., Dong, Y. T., & Christie, P. (2003). Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(5), 823-838.
- [4] Quevauviller, P. (2009). Evaluation de l'état chimique des eaux de surface et souterraines au titre de la directive cadre sur l'eau-normes de qualité et surveillance. *La Houille Blanche*, (4), 72-76.
- [5] Sposito, G. (1981). Trace metals in contaminated waters. *Environmental science & technology*, 15(4), 396-403.
- [6] Andujar, P., Bensefa-Colas, L., & Descatha, A. (2010). Acute and chronic cadmium poisoning. *La Revue de médecine interne*, 31(2), 107-115.
- [7] Ashizawa, A., Faroon, O., Ingerman, L., Jenkins, K., Tucker, P., & Wright, S. (2008). Draft toxicological profile for cadmium.
- [8] Pichard, A., Bison, M., & Diderich, R., (2005) ; *Cadmium et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS*, 60.
- [9] Prankel, S. H., Nixon, R. M., & Phillips, C. J. C. (2004). Meta-analysis of feeding trials investigating cadmium accumulation in the livers and kidneys of sheep. *Environmental research*, 94(2), 171-183.
- [10] Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., & Groneberg, D. A. (2006). The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of occupational medicine and toxicology*, 1(1), 1-6.
- [11] Martin, S., & Griswold, W. (2009). Human health effects of heavy metals. *Environmental Science and Technology briefs for citizens*, 15, 1-6.
- [12] Bisson, M., Diderich, R., Houeix, N., Hulot, C., Lacroix, G., Lefevre, J. P., ... & Pichard, A. (2011). Cadmium et ses dérivés. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques* 82p.
- [13] Damien, A. (2006). *Guide du traitement des déchets*. Paris: Dunod.
- [14] Brignon, J. M., & Malherbe, L. (2005). Cadmium et ses dérivés. *INERIS-Données technicoéconomiques sur les substances chimiques en France, Verneuil en Halatte*.
- [15] Anissa, M. Z. (2021). *Elimination de substances organiques et inorganiques par des supports modifiés* (Doctoral dissertation, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem).
- [16] Haghenoer, J. M., Furon, D., & Armand, R. (1981) ; *Toxicologie et hygiène industrielle, les dérivés minéraux*. Tome 1, 1^{ère} partie, Tech et Doc, Paris.
- [17] Dhaou-El-Djabine, K. A. D. E. M. (2005). *évaluation et comportement des métaux lourds (cd-cr-cu-ni-pb-zn et mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique (el-hadjar-annaba-est algérien). influence de la végétation sur la dynamique*

de ces métaux (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat en écologie–Pédologie de l’Université de Constantine).

- [18] Fthenakis, V. M. (2004). Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8(4), 303-334.
- [19] Chiffolleau, J. F., Claisse, D., Cossa, D., Ficht, A., Gonzalez, J. L., Guyot, T., ... & Petit, F. (2001). La contamination métallique, Programme scientifique “Seine Aval”, Fascicule no 8. *IFREMER Plouzané (France)*.
- [20] Villa, A. (2011). Intoxication par le CADMIUM. *Centre antipoison de Paris*.
- [21] Waalkes, M. P. (2003). Cadmium carcinogenesis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533(1-2), 107-120.
- [22] Naseem, R., & Tahir, S. S. (2001). Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*, 35(16), 3982-3986.
- [23] Pichard, A., Bisson, M., Hulot, C., Lefèvre, J. P., Magaud, H., Oberson, G., ... & Pépin, G. (2002). *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Plomb et ses dérivés*. INERIS-DRC-01-25590–ETSC–APi/SD, N00df257_version2. doc.
- [24] Bodek, I., Lyman, W. J., Reehl, W. F., & Rosenblatt, D. H. (1988). Environmental inorganic chemistry.
- [25] Bonnard, N., Falcy, M., Hesbert, A., Jargot, D., Pillière, F., Schneider, O., & Serre, P. (2006). Plomb et composés minéraux. *INRS, Paris, France, L2 p*.
- [26] World Health Organization. (1995). *Inorganic lead*. World Health Organization.
- [27] Grammes, J. A., Schulze, C. M., Al-Bataineh, M., Yesenosky, G. A., Saari, C. S., Vrabel, M. J., ... & Kutalek, S. P. (2010). Percutaneous pacemaker and implantable cardioverter-defibrillator lead extraction in 100 patients with intracardiac vegetations defined by transesophageal echocardiogram. *Journal of the American College of Cardiology*, 55(9), 886-894.
- [28] Pichard, A., Bisson, M., Hulot, C., Lacroix, G., Lefèvre, J. P., Magaud, H., ... & Pépin, G. (2003). Plomb et ses dérivés. *INERIS Fiche données Toxicol environnementales des Subst Chim*, 1-90.
- [29] Gulson, B. L. (1986). Lead isotope in mineral exploration.
- [30] Bauer, X. (2002). *Le plomb en application externe: usages, mésusages et dangers* (Doctoral dissertation, UHP-Université Henri Poincaré).
- [31] Tukker, A., Buist, H., van Oers, L., & van der Voet, E. (2006). Risks to health and environment of the use of lead in products in the EU. *Resources, conservation and recycling*, 49(2), 89-109.
- [32] Goyer, R. A., & Clarkson, T. W. (1996). Toxic effects of metals. *Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons*, 5, 691-736.
- [33] Vainio, H., Heseltine, E., Partensky, C., & Wilbourn, J. (1993). Meeting of the IARC working group on beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 360-363.
- [34] Alloway, B. J. (1995). Soil processes and the behaviour of metals. *Heavy metals in soils*, 13, 3488.
- [35] Bazzaz, F. A., Rolfe, G. L., & Carlson, R. W. (1974). Effect of Cd on photosynthesis and transpiration of excised leaves of corn and sunflower. *Physiologia Plantarum*, 32(4), 373-376.
- [36] N'guessan, Y. M. (2008). *Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne* (Doctoral dissertation).
- [37] Aschieri, A., & Lenglet, R. (1999). *La France toxique: santé-environnement: les risques cachés*. FeniXX.

- [38] Vivanco, I., & Sawyers, C. L. (2002). The phosphatidylinositol 3-kinase–AKT pathway in human cancer. *Nature Reviews Cancer*, 2(7), 489-501.
- [39] Chapman, D. (2021). *Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. CRC Press.
- [40] Dadfarnia, S., Ashknani, H., Shabani, A. H., & Tamaddon, F. (2009). Cloud point extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for ultratrace determination of lead in different samples. *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc*, 54, 83-92.
- [41] Golbedaghi, R., Jafari, S., Yaftian, M. R., Azadbakht, R., Salehzadeh, S., & Jaleh, B. (2012). Determination of cadmium (II) ion by atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 9(3), 251-256.
- [42] Kumar, V., Kumar, M., Jha, M. K., Jeong, J., & Lee, J. C. (2009). Solvent extraction of cadmium from sulfate solution with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid diluted in kerosene. *Hydrometallurgy*, 96(3), 230-234.
- [43] Xiong, C., & Yao, C. (2009). Synthesis, characterization and application of triethylenetetramine modified polystyrene resin in removal of mercury, cadmium and lead from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 844-850.
- [44] Basualto, C., Poblete, M., Marchese, J., Ochoa, A., Acosta, A., Sapag, J., & Valenzuela, F. (2006). Extraction of cadmium from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using a stirred transfer cell contactor. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(7), 1347-1354.
- [45] Nekouei, S., Nekouei, F., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2016). Mixed cloud point/solid phase extraction of lead (II) and cadmium (II) in water samples using modified-ZnO nanopowders. *Process Safety and Environmental Protection*, 99, 175-185.
- [46] Mahassene, M., M'hamed, K., Mohamed, K., Ali, M. B., & Villemin, D. (2016). The intercalation of Zn/Al HDL by diaminododecylphosphonic acid: synthesis and properties of absorption of cadmium. *Advanced Materials. Manuscript Characterisation.*, 6(1), 21-28.
- [47] Kadari, M., Kaid, M. H., Ben Ali, M., & Villemin, D. (2017). Selective study of elimination of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solution by novel hybrid material. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 5(3), 149-157.
- [48] Azzoug, S., Arous, O., & Kerdjoudj, H. (2010). Extraction Liquide-Liquide et Transport Facilité Du Plomb (II) Et du Cadmium (II) par le Tributyl-phosphate et le Triéthylhexylphosphate. *Journal de Société d'Alger de Chimie*, 20 (2), 73-82.
- [49] Kumar, R., Shah, D. J., & Tiwari, K. K. (2013). Separation of copper and nickel by solvent extraction using LIX 664N.
- [50] Salles, K. T. D. S. D. (2004). *Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques* (Doctoral dissertation, Toulouse, INPT).
- [51] Baba, A. A., Ayinla, K. I., Adekola, F. A., Ghosh, M. K., Rout, P. C., & Ambo, A. I. (2015). Extraction and purification of copper from a Nigerian chalcopyrite ore leach liquor by dithizone in kerosene. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 22(2), 135-146.
- [52] Rydberg, J., Choppin, G. R., Musikas, C., & Sekine, T. (2004). *Solvent extraction equilibria. Solvent Extraction Principles and Practice, Marcel Dekker, Inc., New York*.
- [53] Blumberg, R. (1988). *Liquid-liquid extraction*. Academic Press.

- [54] Rao, T. P., Metilda, P., & Gladis, J. M. (2006). Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination—an overview. *Talanta*, 68(4), 1047-1064.
- [55] Mendham, J. (2005). *Analyse chimique quantitative de Vogel*. De Boeck Supérieur.
- [56] Leblanc, A., Fosset, L., Magnaud, G., Delmas, G., Desgranges, M., Sentenac-roumanou, H., ... & Mohri, A. (1993). New decontaminants-oxidative elimination of an yperite analog, 2-phenyl-2'-chlorodiethylsulfide, using potassium monopersulfate. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 79(1-4), 141-145.
- [57] Starý, J., & Hladký, E. (1963). Systematic study of the solvent extraction of metal β -diketonates. *Analytica Chimica Acta*, 28, 227-235.
- [58] Zhang, J., Zhao, B., & Schreiner, B. (2016). Rare Earth Solvent Extraction Systems. In *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*. Springer, Cham, 79-169.
- [59] Ritcey, G. M., & Ashbrook, A. W. (1984). Solvent extraction. principles and applications to process metallurgy. Part I.
- [60] Li, W., Liu, Z., Wang, Z., & Xu, Y. (2014). Experimental investigation of the thermal and diluent effects of EGR components on combustion and NO_x emissions of a turbocharged natural gas SI engine. *Energy conversion and management*, 88, 1041-1050.
- [61] Mendiburu, A. Z., de Carvalho Jr, J. A., & Coronado, C. R. (2015). Estimation of lower flammability limits of CH compounds in air at atmospheric pressure, evaluation of temperature dependence and diluent effect. *Journal of hazardous materials*, 285, 409-418.
- [62] Löfström-Engdahl, E., Aneheim, E., Ekberg, C., Foreman, M., Skarnemark, G., Hájková, Z., & Grüner, B. (2012). The extraction of silver and the effect of diluent, ligand side group and solvent composition. *Procedia Chemistry*, 7, 239-244.
- [63] Cox, M., & Reinhardt, H. (2004). The use of solvent extraction in the recovery of waste. In *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded* (pp. 607-644). CRC Press.
- [64] Dean, J. R. (1998). *Extraction methods for environmental analysis* (pp. 35-46). Chichester: John Wiley.
- [65] Azzouz, A., & Didi, M. A. (1998). physico-chimie des agents complexant Organophosphorés. *gama-IASI-Roummanie*.
- [66] John, K. (2003). Back titrations. *Analytical chemistry for technicians*. Boca Raton, Florida: Lewis, 108-9.
- [67] Lo, T. C., Baird, M. H., & Hanson, C. (Eds.). (1983). *Handbook of solvent extraction* (p. 725). New York: Wiley.
- [68] Martin, J. T., Findlay, M. D., Heath, K. J., & Ng, W. K. (1993). Handbook of experimental pharmacology. by RJ Mundy and JT Martin, Springer, Berline, 149-183.
- [69] Boonekamp, P. M., Löwik, C. W., Van Der Wee-Pals, L. J., Van Wijk-Van Lennep, M. L., & Bijvoet, O. L. (1987). Enhancement of the inhibitory action of APD on the transformation of osteoclast precursors into resorbing cells after dimethylation of the amino group. *Bone and mineral*, 2(1), 29-42.
- [70] Marcus, Y., & Kertes, A. S. (1969). Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes.
- [71]. Poitrenaud, C. (1987). Extraction liquide-liquide. *Technique de l'ingénieur*, 1425-1426.

- [72] Bart, H. J., & Stevens, G. W. (2004). Reactive solvent extraction. *Ion exchange and solvent extraction*, 17, 37-83.
- [73] Blake Jr, C. A., Baes Jr, C. F., Brown, K. B., Coleman, C. F., & White, J. C. (1958). *Solvent extraction of uranium and other metals by acidic and neutral organophosphorus compounds* (No. A/CONF. 15/P/1550). Oak ridge National Lab., Tenn..
- [74] Pascal, P., Dupont, G., Jacques, F. R., & BOGNAR, E. (1955). *Techniques de l'Ingénieur. Constantes physico-chi.*
- [75] Siekierski, S., & Taube, M. (1961). General remarks on synergic effects in the extraction of uranium and plutonium compounds. *Nukleonika (Poland)*, 6.
- [76] Cunningham, J. G., Scargill, D., & Willis, H. H. (1954). *Harwell, UKAEA-Research group. AERE-C/M*, 1954, 215.
- [77] Healy, T. V. (1975). *Gmelin handbuch*, band 21 Teil D2 n 21.
- [78] Sarkar, R., Ray, S., & Basu, S. (2014). Synergism in solvent extraction and solvent extraction kinetics. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences (JCBPS)*, 4(4), 3156.
- [79] Rey, J., Dourdain, S., Berthon, L., Jestin, J., Pellet-Rostaing, S., & Zemb, T. (2015). Synergy in extraction system chemistry: combining configurational entropy, film bending, and perturbation of complexation. *Langmuir*, 31(25), 7006-7015.
- [80] Lamberts, L. (1997). *Compte rendu de Patrick Duverneuil, Bernard Fenouillet & Christiane Chaffot: «Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents».* *Revue des questions scientifiques*, 168(3), 331-331.
- [81] Durukan, İ., Şahin, Ç. A., Şatroğlu, N., & Bektaş, S. (2011). Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 99(1), 159-163.
- [82] Ojeda, C. B., & Rojas, F. S. (2012). Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Microchimica Acta*, 177(1), 1-21.
- [83] Labrecque, C., Whitty-Leveille, L., & Lariviere, D. (2013). Cloud point extraction of plutonium in environmental matrixes coupled to ICPMS and α spectrometry in highly acidic conditions. *Analytical chemistry*, 85(21), 10549-10555.
- [84] Hunzicker, G. A., Hein, G. J., Hernández, S. R., & Altamirano, J. C. (2015). Cloud point extraction for analysis of antiretrovirals in human plasma by UFLC-ESI-MS/MS. *Analytical Chemistry Research*, 6, 1-8.
- [85] Gürkan, R., & Yılmaz, Ö. (2013). Cloud point extraction of trace cyanide from environmental waters for indirect flame atomic absorption spectrometric determination. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95(9), 1455-1469.
- [86] Bezerra, M. D. A., Arruda, M. A. Z., & Ferreira, S. L. C. (2005). Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 40(4), 269-299.
- [87] Silva, M. F., Cerutti, E. S., & Martinez, L. D. (2006). Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis. *Microchimica Acta*, 155(3), 349-364.
- [88] Samaddar, P., & Sen, K. (2014). Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1209-1219.

- [89] Hinze, W. L., & Pramauro, E. (1993). A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24(2), 133-177.
- [90] Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Griffin, S. T., & Rogers, R. D. (1999). Aqueous polymeric solutions as environmentally benign liquid/liquid extraction media. *Industrial & engineering chemistry research*, 38(7), 2523-2539.
- [91] Quina, F. H., & Hinze, W. L. (1999). Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(11), 4150-4168.
- [92] Raghavarao, K. S. M. S., Ranganathan, T. V., Srinivas, N. D., & Barhate, R. S. (2003). Aqueous two phase extraction—an environmentally benign technique. *Clean technologies and environmental policy*, 5(2), 136-141.
- [93] Ferrera, Z. S., Sanz, C. P., Santana, C. M., & Rodriguez, J. J. S. (2004). The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(7), 469-479.
- [94] Szymanowski, J., & Apostoluk, W. (2000). Estimation of distribution parameters of organic solutes in cloud point extraction. *Journal of colloid and interface science*, 228(1), 178-181.
- [95] Paleologos, E. K., Giokas, D. L., & Karayannis, M. I. (2005). Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(5), 426-436.
- [96] Lynn Jr, J. L., & Bory, B. H. (2000). Surfactants. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [97] Haswell, S. J. (1991). Atomic absorption spectrometry.
- [98] Hinojosa Reyes, L., Saucedo Medina, I., Navarro Mendoza, R., Revilla Vázquez, J., Avila Rodriguez, M., & Guibal, E. (2001). Extraction of cadmium from phosphoric acid using resins impregnated with organophosphorus extractants. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(5), 1422-1433.
- [99] Yang, W. B., Li, A., Fan, J., Yang, L., & Zhang, Q. (2006). Adsorption of branched alkylbenzene sulfonate onto styrene and acrylic ester resins. *Chemosphere*, 64(6), 984-990.
- [100] Bognolo, G. (2018). Nonionic surfactants. In *Lipid Technologies and Applications* (pp. 633-694). Routledge.
- [101] Falbe, J. (Ed.). (2012). *Surfactants in consumer products: Theory, Technology and Application*. Springer Science & Business Media.
- [102] Cortina, J. L., Miralles, N., Sastre, A. M., & Aguilar, M. (1995). Solid-liquid extraction studies of Zn (II), Cu (II) and Cd (II) from chloride media with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus compounds immobilized on to Amberlite XAD2. *Hydrometallurgy*, 37(3), 301-322.
- [103] Denney, M. B. & Thomas, B. (1995) ; *Analyse chimique quantitative de Vogel* , Ed.De Boeck B. Thomas, (1995) ; *Analyse chimique quantitative de Vogel* .De Boeck
- [104] Bérino, R., & Degauque, P. (2009). Allocation de solidarité aux personnes âgées (ASPA): la baisse du nombre d'allocataires, liée au régime agricole, est plus forte en Midi-Pyrénées.
- [105] Pinta, M. (1980) ; Spectrométrie d'Absorption Atomique, *Application a l'analyse chimique*. 267-277. Ed .MASSON.

- [106] Hagarová, I., & Urík, M. (2016). New approaches to the cloud point extraction: utilizable for separation and preconcentration of trace metals. *Current Analytical Chemistry*, 12(2), 87-93.
- [107] Mukerjee, P. (1994). Fluorocarbon—hydrocarbon interactions in micelles and other lipid assemblies, at interfaces, and in solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 84(1), 1-10.
- [108] Anacker, E. W. (1958). Light scattering by cetylpyridinium chloride solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 62(1), 41-45.
- [109] Corrin, M. L., & Harkins, W. D. (1947). The effect of salts on the critical concentration for the formation of micelles in colloidal electrolytes I. *Journal of the American Chemical Society*, 69(3), 683-688.
- [110] Bijma, K., & Engberts, J. B. (1997). Effect of counterions on properties of micelles formed by alkylpyridinium surfactants. 1. Conductometry and ¹H-NMR chemical shifts. *Langmuir*, 13(18), 4843-4849.
- [111] Chaghi, R. (2007). *Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire* (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [112] Prasad, M., Moulik, S. P., MacDonald, A., & Palepu, R. (2004). Self-aggregation of alkyl (C10-, C12-, C14-, and C16-) triphenyl phosphonium bromides and their 1: 1 molar mixtures in aqueous medium: a thermodynamic study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1), 355-362.
- [113] De La Salles, K. T. D. S., Canselier, J. P., & Gourdon, C. (2005). Characterization of a Two-Aqueous Phase System Containing a Nonionic Surfactant. *Journal of dispersion science and technology*, 26(3), 303-313.
- [114] Shemirani, F., Abkenar, S. D., Kozani, R. R., Niasari, M. S., & Mirroshandel, A. A. (2004). The application of cloud point extraction for the preconcentration and speciation of chromium by flame atomic absorption spectrometry. *Canadian journal of analytical sciences and spectroscopy*, 49(1), 31-36.
- [115] Moradi, M., & Yamini, Y. (2012). Application of vesicular coacervate phase for microextraction based on solidification of floating drop. *Journal of Chromatography A*, 1229, 30-37.
- [116] Yin, H., Lin, Y., & Huang, J. (2009). Microstructures and rheological dynamics of viscoelastic solutions in a catanionic surfactant system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338(1), 177-183.
- [117] Taechangam, P., Scamehorn, J. F., Osuwan, S., & Rirkosomboon, T. (2009). Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1-3), 200-209.
- [118] Kumar, S., & Khan, Z. A. (2004). Clouding phenomenon in ionic micellar solutions: role of the counterion. *Journal of surfactants and detergents*, 7(4), 367-371.
- [119] Carabias-Martinez, R., Rodriguez-Gonzalo, E., Moreno-Cordero, B., Pérez-Pavón, J. L., Garcia-Pinto, C., & Laespada, E. F. (2000). Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 902(1), 251-265.
- [120] Abe, E., Delyle, S. G., & Alvarez, J. C. (2010). Extraction liquide-liquide: théorie, applications, difficultés. In *Annales de Toxicologie Analytique* (Vol. 22, No. 2, pp. 51-59). EDP Sciences.

- [121] Pang, Y., Zeng, G., Tang, L., Zhang, Y., Liu, Y., Lei, X., ... & Xiong, Y. (2011). Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 175, 222-227.
- [122] Koller, E. (2001). *Aide-mémoire de génie chimique-2 nd éd.* Dunod.
- [123] Richardson, J. F., Harker, J. H., & Backhurst, J. R. (2002). *Particle technology and separation processes.* Butterworth-Heinemann.
- [124] Mechrafi, E. (2002). Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. *Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, Rabat, Maroc.*
- [125] Koller, E. (2005). *Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD.*
- [126] Atkins, P. W. (1994). *Physical Chemistry*, 1031p.
- [127] Brénon-Audat, F. (2001). *Chimie inorganique et generale*, Dunod,
- [128] Humphrey, J. L., & Keller, G. E. (2001). *Procédés de séparation: techniques, sélection, dimensionnement.* Dunod.
- [129] Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [130] Önal, Y. (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of hazardous materials*, 137(3), 1719-1728.
- [131] Alkan, M., Demirbaş, Ö., Doğan, M., & Arslan, O. (2006). Surface properties of bovine serum albumin-adsorbed oxides: Adsorption, adsorption kinetics and electrokinetic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1-3), 331-340.
- [132] Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- [133] Saucedo, E. G., Guibal, E., Roussy, J., & Le Cloirec, P. (1993). Traitement des eaux uranifères par Biosorption sur chitosanes modifiés. *Dans Traitement et valorisation des effluents liquides industriels*, 7(25), 61.
- [134] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 111, 3973-3993.
- [135] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- [136] Carre, A., & Malchere, A. (1992). Non-dispersive interactions at liquid/liquid and liquid/solid interfaces. *Journal of colloid and interface science*, 149(2), 379-391.
- [137] Chitour, C. E. (1981). *Chimie des surfaces.*
- [138] Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Martín-Lara, M. A., & Tenorio, G. (2009). Biosorption kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb (II) in aqueous solutions by olive stone. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(2), 265-273.

- [139] Mohan, D., & Singh, K. P. (2002). Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water research*, 36(9), 2304-2318.
- [140] Stumm, W., & Morgan, J. J. (2012). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* (Vol. 126). John Wiley & Sons.
- [141] Robert, D., & Weber, J. V. (2000). Study of the adsorption of dicarboxylic acids on titanium dioxide in aqueous solution. *Adsorption*, 6(2), 175-178.
- [142] Vermeulen, T., Hall, K. R., Eagleton, L. C., & Acrivos, A. (1996). Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed absorption under constant pattern conditions. *Ind Eng Chem Fund*, 5, 221.
- [143] Cooney, D. O. (1998). *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC press.
- [144] Hayward, D. O., Trapnell, B. M. W., & Chemisorption, B. (1964). London.
- [145] Ferrandon, O., Bouabane, H., & Mazet, M. (1995). Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 8(2), 183-200.
- [146] Temkin, M. J., & Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms.
- [147] Juang, R. S. (1999). Preparation, properties and sorption behavior of impregnated resins containing acidic organophosphorus extractants. In *Proc natl sci councl repub china part a phys sci eng* (Vol. 23, No. 3, pp. 353-364).
- [148] Hindarso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and, & Indraswati, N. (2001). Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(4), 788-791.
- [149] Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58, 1177-1233.
- [150] Sharma, R. K. (1995). Solid-phase extraction of trace metal ions using low-melting extractants. *Microchemical journal*, 51(3), 289-311.
- [151] Leyden, D. E., & Wegscheider, W. (1981). Preconcentration for trace element determination in aqueous samples. *Analytical Chemistry*, 53(9), 1059A-1065A.

PARTIE B

Partie expérimentale

Chapitre I

Matériels et Méthodes

I.1 Introduction

Cette partie est consacrée à la méthodologie du travail, à savoir les caractéristiques physico-chimiques des produits et des réactifs utilisés et la description de l'ensemble des procédures expérimentales effectuées pour différentes méthodes d'extraction en milieux aqueux. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre :

- Synthèse et préparation des extractants solides utilisés dans notre étude (les Acides phosphoniques et la plante d'Aloe Vera en poudre à l'état brut).
- Caractérisation des extractants par RMN, IRTF, DRX, MEB et BET.

Trois techniques d'extraction d'ions métalliques, à partir de solutions aqueuses, ont été utilisées :

- L'extraction liquide-liquide du Pb^{2+} et Cd^{2+} en utilisant l'Acide aminoocetyl diphosphonique comme extractant synthétisé et caractérisé par notre laboratoire
- L'extraction au point de trouble du Pb^{2+} et Cd^{2+} en utilisant le triton X-114 et l'Acide aminoocetyl diphosphonique
- Adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} , en utilisant la plante d'Aloe Vera à l'état brut comme biosorbant.

I.2 Réactifs et appareils utilisés

I.2.1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons utilisé les réactifs dont les caractéristiques sont présentées sur le tableau 6.

Tableau 6 : Caractéristiques des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Nitrate de Plomb	Pb(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Riedel De Haen
Nitrate de Cadmium	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Riedel De Haen
Acetate de Plomb	PbC ₄ H ₆ O ₄ .3H ₂ O	Riedel De Haen
Acetate de cadmium	Cd(CH ₃ COO).2H ₂ O	Prolabo
Acide nitrique	HNO ₃	Panreac
Nitrate de potassium	KNO ₃	Riedel De Haen
Chloroforme	CHCl ₃	Riedel De Haen
Chlorure de Potassium	KCl	Panreac
Potassium thiocyanate	KSCN	Riedel De Haen
Triton X-114	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₇ OH	Sigma Aldrich
Acide acétique	CH ₃ COOH	Panreac
Acetate de Sodium	CH ₃ COONa	Riedel De Haen
Acide Aminooctyldiphosphonique	C ₁₀ H ₂₅ O ₆ P ₂ N	LCMT
Arsénazo (III)	(C ₂₂ H ₁₈ As ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂)	Aldrich
Xylénol orange	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ Na ₄ O ₁₃ S	Aldrich
Tri octyl phosphine oxide (Topo)	C ₂₄ H ₅₁ OP	Biochem

• Présentation de l'arsénazo (III)

Arsénazo III (Ar III) (indicateur coloré) est un composé dérivé de l'Acide chromotropique, de formule brute C₂₂H₁₈As₂N₄O₁₄S₂, ce ligand présente la particularité de former des complexes stables avec les ions métalliques [1].

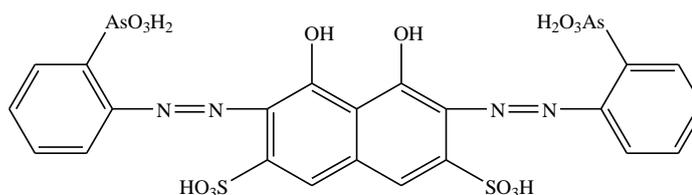


Schéma 03 : La structure d'Arsénazo III.

Les propriétés physiques de l'Arsénazo résumées sur le tableau 7 suivant :

Tableau 7 : Les propriétés physiques d'Arsénazo III

Numéro CAS	[1668-00-4]
Aspect	Poudre cristalline
Couleur	Rouge noire
Formule brute	C ₂₂ H ₁₈ As ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	776
Pureté (% massique)	99
Solubilité dans l'eau	Soluble

• **Présentation de Xylénol orange (XO)**

Le xylénol orange de sodium ou (sel tétra sodique de 3,3'-bis [N,N-bis(carboxyméthyl)aminométhyl]-o-crésolsulfonephtaléine) est un colorant de la famille des tri arylméthane et des sulfones phtaléines. C'est l'analogue sulfuré du violet de phtaléine. Il est notamment utilisé comme indicateur coloré pour les dosages [2]. Les propriétés physiques de xylénol orange sont résumées sur le tableau 8 suivant :

Tableau 8 : Les propriétés physiques de Xylénol orange

Numéro CAS	[3618-43-47]
Aspect	Poudre
Couleur	Rouge violet
Formule brute	C ₃₁ H ₂₈ Na ₄ N ₂ O ₁₃ S
Masse molaire (g.Mol ⁻¹)	672,65
Pureté (% massique)	99
Solubilité dans l'eau	Soluble

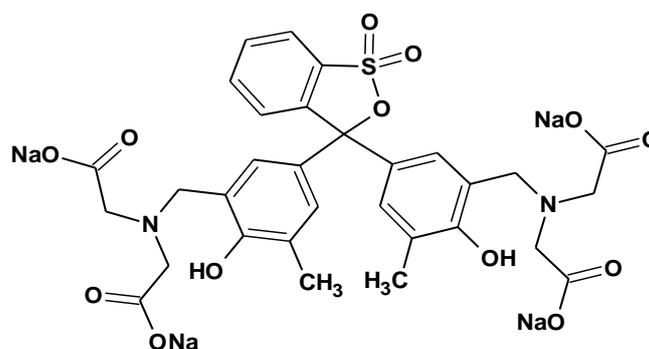


Schéma 04 : Structure de Xylénol orange [3]

- **Présentation du Triton 114**

Le Triton X-114 est une molécule appartenant à la famille des surfactants non ioniques, biodégradable, se présentant sous forme liquide visqueux, il s'agit d'un octyl phénol polyéthylène glycol éther dont la structure chimique est présentée sur le Schéma 05 [4]:

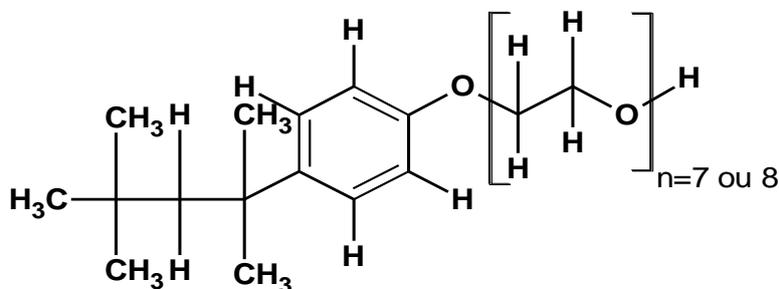


Schéma 05: Structure chimique du triton X-114 (n=7 ou 8)

Les propriétés physiques du Triton X-114 sont résumées sur le tableau 9 suivant :

Tableau 9 : Les propriétés physiques du Triton X-114

Etat physique	Liquide transparent
Odeur	Inodore
Rapport molaire	7,5
Point de trouble (°C)	25
CMC	120 ppm
Surface Tension dynes/cm at 1%	31
Densité g .ml⁻¹	1,052
Viscosité 25 °C	260
Solubilité	Très soluble
Point d'ébullition (°C)	> 200
Densité relative (25/25°C)	1,054

I.2.2 Appareils et instruments utilisés

- Les pesées sont faites à l'aide d'une balance analytique électronique du type DENVER INSTRUMENT .Germany (TP-214).
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée, type Consort C831.
- Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type IKAMAG RCT a été utilisée pour la réalisation des expériences nécessitant la variation de la température.

- Des micropipettes de volumes variables 5- 50, 20 - 200 et 100 - 1000 μL .
- Le dosage des cations en solution aqueuse (Pb^{2+} et Cd^{2+}) avant et après l'extraction est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption UV- Visible double faisceaux du type "OPTEZEN 3220" piloté par ordinateur.

I.3 Méthodes d'investigation

I.3.1 Méthode d'investigation de l'Acide phosphonique

I.3.1.1 Dosage pH-métrie

Une masse connue de l'échantillon a été dissoute dans l'eau distillée, la concentration initiale de l'Acide est de 5×10^{-3} M, elle a été dosée par une solution NaOH (5×10^{-3} M) et suivie par pH mètre par une électrode combinée du type Consort C831.

I.3.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique du proton

Le spectre RMN du ^1H de l'Acide a été effectué à 250 MHz sur un appareil Bruker A.C.250, du laboratoire de chimie et des matériaux thio organiques (LCMT) de Caen (France). La référence interne étant le tétraméthylsilane (TMS), l'échantillon a été préparé dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm sur une échelle de 0 à 10 ppm.

I.3.1.3 Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13

Le spectre ^{13}C RMN a été effectué dans le C_6D_6 , le TMS comme référence interne sur un domaine de 0 à 200 ppm. L'appareil est de marque BRUKER 250 MHz du laboratoire de chimie et des matériaux thio-organiques (LCMT) de Caen (France).

I.3.1.4 Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31

Le spectre ^{31}P RMN a été effectué dans le CDCl_3 comme solvant, et d'un mélange $[\text{H}_3\text{PO}_4 (85\%) + \text{D}_2\text{O}]$ comme référence (par substitution de tube). Cet instrument fonctionne en mode transformé de Fourier pour les analyses quantitatives. L'appareil est de marque Bruker A.C.250, du laboratoire de chimie et des matériaux thio organiques (LCMT) de Caen (France).

I.3.1.5 Spectroscopie Infrarouge

Le spectre IRTF de l'Acide aminophosphonique synthétisé a été effectué sur des échantillons dans le domaine de fréquence varie de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . L'appareil est de la marque Perkin Elmer Spectrum one provenant du laboratoire de chimie et des matériaux thio organiques (LCMT) de Caen (France).

I.3.2 Méthode d'investigation de la plante d'Aloe Vera (AV)

I.3.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et amorphes présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre, son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [5]:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (26)$$

Où : λ : représente la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,54181 \text{ \AA}$)

d : est La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : représente l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de variation l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80°.

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type "Expert prof analytical, type MPD et système vertical θ - θ ". Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence slit, programme antiscatèr Slit) et une plateforme Spinner provenat de l'université Oran1-Sénia.

I.3.2.2 Spectrométrie infrarouge (IR)

Les analyses des échantillons par spectroscopie infrarouge ont été effectuées avec un nombre d'ondes variant entre 400 et 4000 cm^{-1} et une résolution de 4 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre du type SHIMADZU FTIR 8400, au sein de laboratoire physicochimique d'université de Saida, afin d'identifier le plus possible, de principales fonctions chimiques présentes à la surface du matériau.

I.3.2.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie pour l'étude des matériaux, elle permet de mesurer la taille des cristaux ainsi que la détermination de leur morphologie. L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différents matériaux méso poreux utilisés.

La morphologie des polymères a été observée par un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL -JSM-F100 au laboratoire de physique et mécanique Textile (LPMT) à l'université de Haute Alsace ; Mulhouse, France.

I.3.2.4 La détermination de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre important pour la caractérisation de solides poreux ou pulvérulents, qui interviennent dans les processus basés sur le transfert de matière. La mesure de la surface spécifique a été réalisée pour la poudre de la plante issue d'Aloé vera par différentes méthodes suivantes :

I.3.2.4.1 La surface spécifique de Langmuir

Le Bleu de méthylène (BM) est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g du matériau étudié est agitée avec 100 mL de solution de Bleu de méthylène, à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé.

On détermine la surface disponible au BM par l'équation suivante [6]:

$$S_L = \frac{Q_m \cdot N_A \cdot S_{BM}}{M} \quad (27)$$

S_L : Surface spécifique de Langmuir (m^2/g)

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

N_A : Nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)

S_{BM} : Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène ($175,10^{-20} m^2$)

M : masse molaire de Bleu de méthylène ($319,852g/mol$).

I.3.2.4.2 Indice d'iode

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du matériau, exprimé en mg/g , présente la quantité d'iode (en mg) adsorbée par 1 g de charbon actif dans une solution aqueuse de I_2 de normalité 0,02 N. L'indice d'iode renseigne sur la capacité adsorptive d'adsorbant (sa microporosité). Une masse 0,2 g de matériau étudié, préalablement étuvée à $105^\circ C$ pendant 24 h est agitée avec 20 mL de la solution d'iode à 0,02 N pendant 5 min. La suspension a été filtrée et un volume de 10 mL de la solution filtrée a été dosé par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ 0,1N jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse. L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante [6]:

$$Q_{I_2} = \left[C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{abs}/m \quad (28)$$

Sachant que :

V_n : le volume de thiosulfate de sodium (en mL)

C_n : la concentration de thiosulfate de sodium (0,1mol /L)

C_0 : la concentration de la solution initiale d'iode (0,02mol/L)

V_{I_2} : le volume d'iode dosé (10 mL)

M_{I_2} : la masse molaire de l'iode (253,81 g/mol)

V_{abs} : le volume d'adsorption (20 mL)

m : masse de de l'échantillon (0,2 g)

S : surface occupée par une molécule de diode ($4,4\text{Å}^2$).

I.3.2.4.3 Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (mg/g) est un indicateur de la capacité du matériau à adsorber les moyennes et grandes molécules organiques. Ce colorant est considéré comme un indicateur de méso porosité et l'étude de son adsorption sur un support poreux traduit la capacité de ce matériau à adsorber les molécules de poids moléculaire moyen.

Les tests d'adsorption de bleu de méthylène ont été réalisés en utilisant le protocole suivant : la poudre du matériau a été séchée à l'étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse. Une masse de 100 mg de matériau a été mélangée avec 100 ml de la solution de bleu de méthylène de la concentration de $1,944.10^{-5}$ M. Après agitation pendant 30 min, la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle de bleu de méthylène a été mesurée à 664 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV visible. La quantité de bleu de méthylène adsorbée est déterminée par la formule suivante [6]:

$$Q_{BM} = \frac{(C_i - C_f)V.M}{m} \quad (29)$$

Q_{BM} : capacité d'adsorption du matériau (en mg/g)

C_i concentration initiale de la solution de BM (en mol/L)

C_f : concentration résiduelle de la solution de BM (en mol/L)

V : volume de la solution de BM (en mL) ;

M : masse molaire de BM ;

m : masse du matériau utilisé (en g).

I.4 Préparation des solutions

I.4.1 Préparation d'une solution mère aqueuse de Plomb 10^{-2} M

On introduit 0,38 g d'acétate de Plomb hydraté ($\text{PbC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) pour préparer une solution du Pb^{2+} en milieu acétate. On dissout cette quantité dans 100 mL d'eau distillée.

Pour préparer une solution mère du Pb^{2+} en milieu nitrate, on introduit 0,331 g de nitrate de Plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et on la dissout dans 100 mL d'eau distillée.

I.4.2 Préparation d'une solution mère aqueuse de Cadmium 10^{-2} M

On introduit 0,308 g de nitrate de cadmium hydraté ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans 100 mL d'eau distillée. Pour obtenir une solution du Cd^{2+} en milieu nitrate.

On introduit 0,209 g d'acétate de cadmium hydraté ($\text{CdCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et on la dissout dans 100 mL d'eau distillée.

I.4.3 Préparation d'une solution organique mère de l'extractant (AAODMDP) 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit 0,186 g de l'Acide AAODMP. On dissout cette quantité dans le minimum de chloroforme, puis le volume est complété jusqu'au trait de jauge par le chloroforme.

I.4.4 Préparation d'une solution d'Arzénazo III (Ar III) 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit 0,0388 g d'arzénazo (III). On dissout cette quantité de composé organique dans le minimum d'eau distillée, puis on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

I.4.5 Préparation d'une solution de Xylénol orange (XO) 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit 0,033 g de Xylénol orange. On dissout cette quantité de composé organique dans l'eau distillée.

I.4.6 Préparation des solutions tampons

- ✓ On prépare une solution tampon à **pH = 4** de volume 250 mL, par l'addition le mélange de CH_3COOH (0,1M) et CH_3COONa (0,1M), on complète avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge d'une fiole de 250 mL.
- ✓ Une solution tampon à **pH = 5,8** est préparée par l'addition du mélange de (CH_3COOH à (0,1M) et CH_3COONa à (0,1M), on complète avec l'eau distillée jusqu'au le trait de jauge d'une fiole de 250 mL.

- ✓ Pour préparer une solution tampon à $\text{pH} = 9,5$; on introduit une quantité calculée de $(\text{NH}_4\text{Cl} (0,1\text{M}), \text{NH}_3 (0,1\text{M}))$ dans une fiole de 250 mL contenant un volume d'eau distillée.

I.5 METHODE DE DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

Le protocole de dosage du Pb^{2+} et Cd^{2+} en utilisant (Ar III) comme agent complexant a été réalisée suite au mélange des produits suivants :

- 1 mL de la solution aqueuse Pb^{2+} et Cd^{2+} (concentrations 10^{-3} à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)
- 1 mL d'Ar (III) de même concentration que celle de la solution aqueuse
- 3 mL d'une solution tampon $\text{pH} = 4$ pour Pb^{2+} à $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$ [7] et $\text{pH} = 9,5$ pour le Cd^{2+} à $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ [8].

Le protocole de dosage du Pb^{2+} et Cd^{2+} en utilisant xylénol orange (XO) comme agent complexant est le suivant:

- Volume de la solution de Pb^{2+} et Cd^{2+} est de 1 mL,
- Volume de la solution de XO est 1 mL,
- Volume de la solution tampon, de $\text{pH} = 5,8$ à est de 2 mL,
- La mesure de l'absorbance est faite à $\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$ pour le Pb^{2+} et $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$ pour le Cd^{2+} [9].

I.5.1 Courbe d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées à l'aide des absorbances de plusieurs solutions, de chaque cation, à des concentrations connues (10^{-3} , 5×10^{-4} , 10^{-4} , 5×10^{-5} , 10^{-5} , $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) en utilisant les indicateurs colorés comme agent complexant, pour former des complexes avec les ions métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} . Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes:

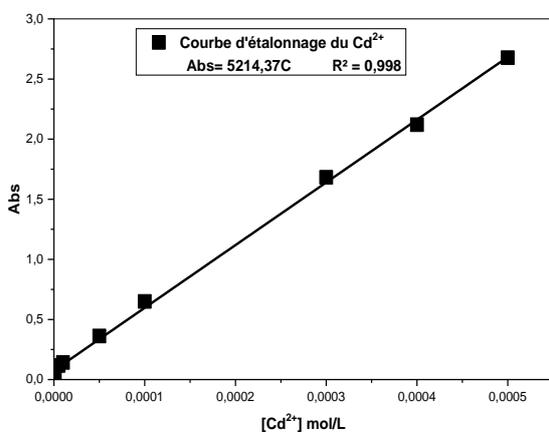


Figure 12 : Courbe d'étalonnage du $[\text{Cd}^{2+}]$

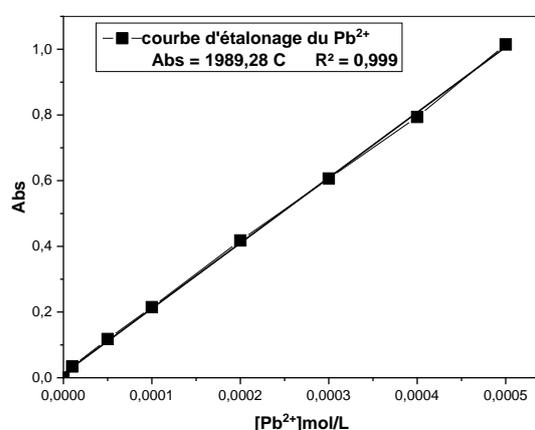


Figure 13 : Courbe d'étalonnage du $[\text{Pb}^{2+}]$

Ces courbes nous permettent de déterminer les concentrations de la phase aqueuse du Pb^{2+} et Cd^{2+} appartenant à la droite d'étalonnage à 5×10^{-4} M.

I.5.2 Calcul des rendements d'extraction

Le coefficient de distribution **E** et le rendement d'extraction **R**, sont définis par les relations suivantes [10] :

$$E = \frac{(A_i - A_f)}{A_f} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (30)$$

Et

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (31)$$

Plus commode, est l'utilisation du rapport des concentrations initiales du métal

et de l'extractant :

$$Q = \frac{n_{extractant}}{n_{metal}} \quad (32)$$

I.5.3 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixées. La quantité de produit adsorbée exprimée (mg/g) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante [11]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot M}{m} \quad (33)$$

Où les paramètres suivants représentent:

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

C₀ : Concentration initiale du polluant (mol.L⁻¹)

C_e : Concentrations résiduelles à l'équilibre (mol.L⁻¹)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

M : Masse molaire (g/mol)

PARTIE B

Chapitre II

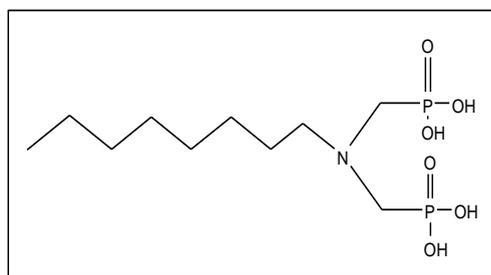
Synthèse et caractérisation des matériaux

II.1 Synthèse et caractérisation de l'Acide amino-octyldiphosphonique

II.1.1 Synthèse de l'AAODMDP

5,02 g d'Acide phosphoreux (60 mmol), 3 mL d'eau et 3 mL d'Acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 30 mmol (5,06 mL) de l'octylamine placé dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 2 min à 240W.

5,5 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 12 mn à 240W. Le produit précipite directement dans le tube. Il est alors filtré et rincé à l'acétone et à l'eau. Il a été synthétisé selon le mode opératoire décrit par Kaid. M et coll. [12,13]. Le produit de synthèse final ainsi obtenu est caractérisé par les propriétés illustrées sur la figure 18 suivante :



Aspect	Poudre blanche
Formule brute	C ₁₀ H ₂₅ O ₆ P ₂ N
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	317
Température de fusion (°C)	224
Rendement (%)	90

Figure 14 : Propriétés de l'Acide amino-octyldiméthylènediphosphonique

II.1.2 Caractérisation de l'AAODMDP

II.1.2.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge confirme la présence des caractéristiques du produit synthétisé:

2925(cm⁻¹) : Bande vibration d'élongation d'un groupement **OH**

1333 (cm⁻¹) : Bande de vibration de déformation d'un groupement déformation (**-CH₂-**).

1144 (cm⁻¹) : Bande de vibration d'élongation d'intensité forte, d'un groupement (**P=O**).

1455(cm⁻¹) : Bande de vibration de déformation d'intensité moyenne d'un groupement **CH₃**.

938 (cm⁻¹) : Bande vibration d'élongation d'un groupement **P-OH**.

II.1.2.2 La spectroscopie RMN

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 0.77 (t, 3H), 2.11 (s, 4H), 1.17 (m, 12H), 3.11(d, ²J_{HH}=11.5 NCH₂-P), 3.48 (m, CH₂N).

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 8.8.

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃):13.8, 22.23, 23.8, 26, 28.63 (d, ²J_{CP}=166, CH₂-P), 53.39.

II.1.2.3 Analyse pH-métrique

pK_i = **2,75** **8,725** **9,35** **9,67**

II.2 Préparation et caractérisation du matériau (plante l'Aloe Vera)

II.2.1 Préparation du matériau (AV)

Les feuilles d'Aloe Vera ont été collectées dans la zone de la wilaya de Saida, puis lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer la poussière et autres impuretés, coupées en petits morceaux et elles ont été séchées à une température de 60 °C pendant 2 jours. Le résidu séché a été pulvérisé à l'aide d'un broyeur et tamisé à l'aide d'un tamis standard (0,2 - 0,3 µm) pour séparer la poudre d'AV.

La poudre obtenue a été lavée par un mélange d'éthanol et d'acétone 2 à 3 fois pour éliminer la chlorophylle de la plante, suivi d'un lavage plusieurs fois avec l'eau distillée, puis séchée à une température de 100°C. Le matériau final a été stocké dans des bouteilles hermétiques pour une utilisation ultérieure comme biosorbant voir figure 15.

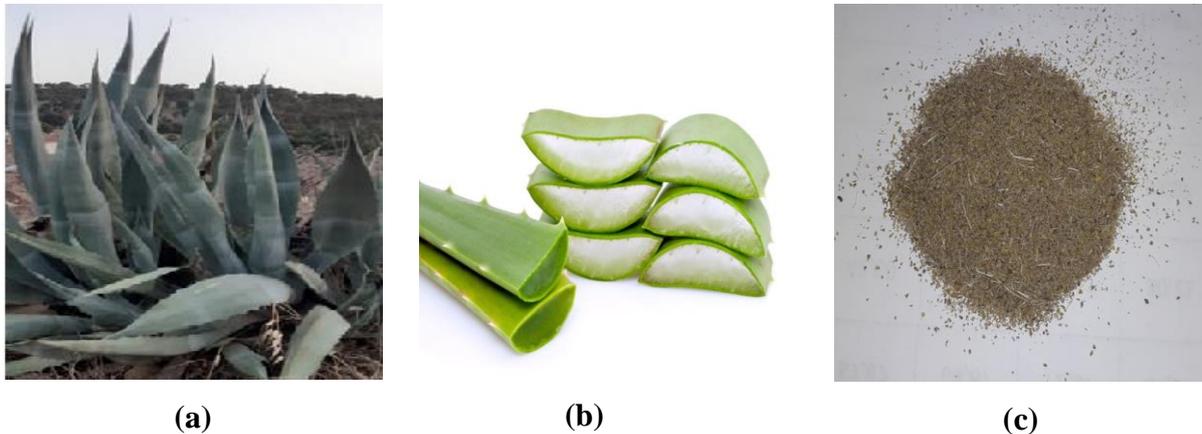


Figure 15: La plante d'Aloe Vera (a, b) ; la poudre d'AV traitée et broyée (c)

II.2.2 Caractérisation du matériau

Nous exposons dans cette partie les caractéristiques de la plante l'Aloe Vera à l'état brut.

II.2.2.1 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge d'Aloe Vera brute est représenté par la figure 16.

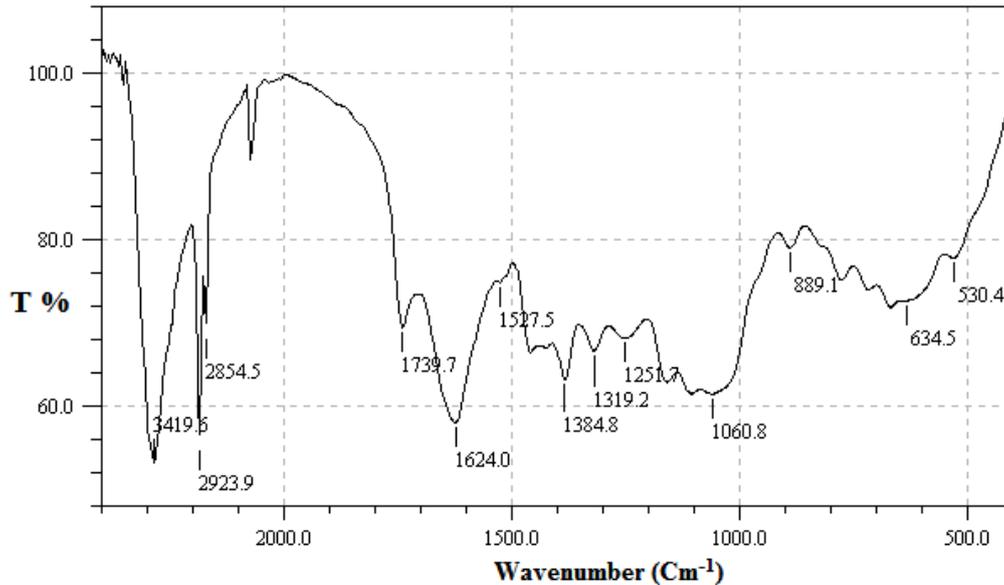


Figure 16: Spectre IRTF de l'Aloe Vera à l'état brut

L'examen du spectre IR de la figure 16 montre l'apparition des bandes d'absorption suivantes :

- Une bande d'absorption intense correspondant à **3419 cm^{-1}** , qui est due à la présence de fonctions alcool **-OH**,
- Une bande d'absorption correspondant à **2923 cm^{-1}** pouvant être attribuée à l'étirement symétrique et asymétrique **C - H** des groupes aliphatiques **-CH** et **-CH₂**.
- Une bande d'absorption correspondant à **1739 cm^{-1}** est dû à la présence de la fonction carbonyle **C=O**, dans l'échantillon d'Aloe véra.
- Le pic d'absorption correspondant à **1384 cm^{-1}** est associé à l'étirement asymétrique et symétrique de la fonction esters **-COO⁻** des composés carboxylates dans l'Aloe véra,
- Les pics d'absorption correspondant à **1384-1060 cm^{-1}** traduisent l'étirement de fonctions éthers **C - O - C** des groupes **-COCH₃**.
- Le pic d'absorption correspondant à **870 cm^{-1}** est dû à la déformation hors plan **C - H** des monomères glucidiques. Ce résultat est en accord avec les travaux déjà réalisés [14-15].

II.2.2.2 Caractérisation par (DRX) de l'échantillon

Les fines particules de la plante Aloe Vera (AV) ont été caractérisées par DRX pour déterminer la composition chimique et la structure cristalline, et pour examiner les pics de diffraction de la plante. Le modèle DRX de cet échantillon est présenté sur la figure 17.

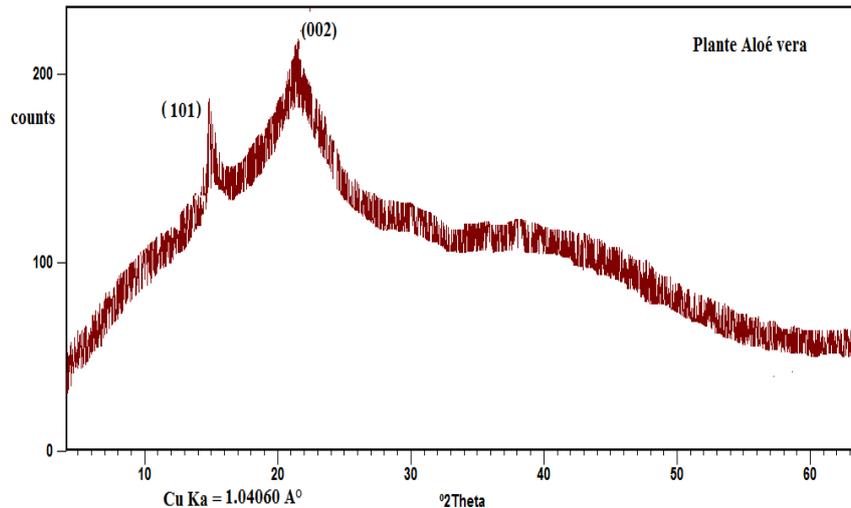


Figure 17: Spectre DRX de l’Aloe Vera à l’état brut

D’une manière générale, figure 17 montre une structure amorphe avec une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 14 à 25°.

Deux pics relativement larges ont été observés dans la poudre (AV) correspondant à $2\theta = 14,95^\circ$ et $2\theta = 21,7^\circ$ de diffraction sur les plans 101 et 002 de la poudre AV respectivement. Ces résultats sont en accord avec la littérature [16].

L’élargissement du pic, comme montré sur le DRX est probablement dû à l’augmentation du contributeur amorphe. En effet, l’écorce AV contient principalement de la cellulose et une structure de matrice amorphe d’hémicellulose, de pectine et de lignine. La cellulose est constituée de régions amorphes cristallines ordonnées et désordonnées. De plus, la cellulose d’origine végétale est généralement détectée dans un mélange avec de l’hémicellulose, de la lignine, de la pectine et d’autres substances [17].

II.2.2.3 Micrographie MEB

Les images de microscopie électronique à balayage obtenues par diffusion des électrons secondaires à différents modes de résolution, sont présentées sur la figure 18.

La micrographie illustre la présence de trous à la surface correspondant aux pores présents dans le matériau. C’est donc au niveau de ces pores que se fait l’adsorption des métaux (figure 18). On peut voir sur cette figure une microstructure possédant un nombre considérable de couches hétérogènes de sphère de pores et de grandes feuilles. Il est clair que ces images ont révélé une surface poreuse et irrégulière avec de profonds pores tels que les granules, les nanofibres, les nanotubes, les nano-sphères, les microsphères et les flocons [18].

Nous y voyons également une agrégation d'irréguliers en forme de grains bien interconnectés qui apparaissent plus lumineux, et de flocons comme une surface plane révélée [19,20].

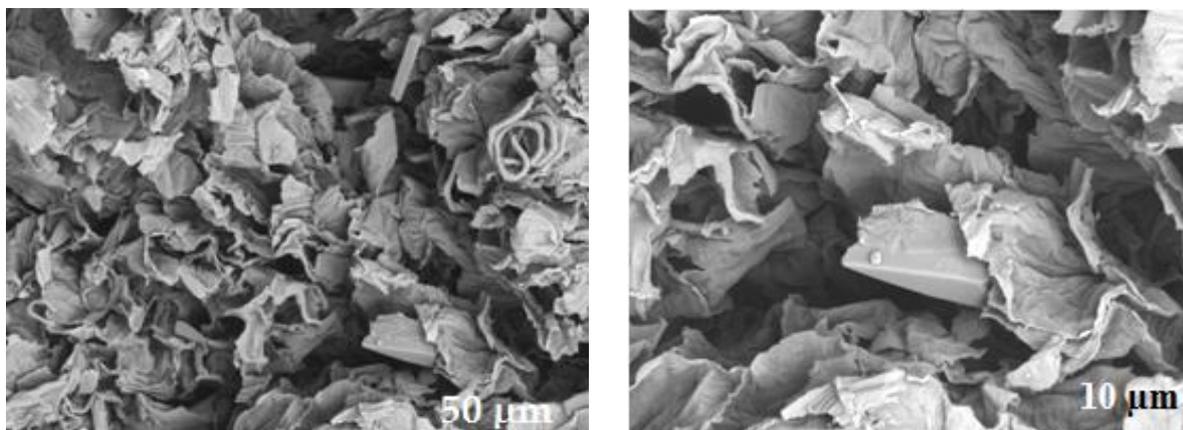


Figure 18 : Cliché MEB d’Aloe Vera à l’état brut correspondant à 50 et 10 micromètre.

II.2.2.4 Analyse de la surface spécifique

La surface spécifique de l’Aloe Vera, l’indice d’iode et l’indice de bleu de méthylène ont été déterminés. Les valeurs de ces paramètres sont représentées sur le tableau 10 :

Tableau 10 : Valeurs de l’indice d’iode, de l’indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique de l’AV

Adsorbant	Indice d’iode (mg/g)	Indice de BM (mg/g)	Surface spécifique S_L (m²/g)
Aloé vera à l’état brut	361,68	4,02	13,24

Les résultats obtenus réunis dans le tableau 10, indiquent que la valeur d’indice d’iode montre que l’adsorbant à base de la plante d’Aloé Vera a une microporosité importante et la surface spécifique de Langmuir est de 13,24 m²/g, cette valeur est conforme à la littérature notamment celle obtenue par Gupta et coll. [21].

PARTIE B

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, tous les résultats issus de l'étude menée expérimentalement sont présentés et discutés. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des matériaux utilisés: l'Acide aminoocetylphosphonique (AAODMDP) comme extractant et la plante Aloe Vera (AV) comme adsorbant à l'état brut sur l'extraction des cations du plomb et du cadmium selon trois méthodes d'extraction (extraction liquide-liquide, extraction au point de trouble et extraction liquide-solide (Adsorption)).

Ainsi nous mentionnons les procédés expérimentaux pour étudier chaque technique d'extraction, une étude paramétrique a été réalisée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques pour déterminer les conditions optimales d'extraction du Pb^{2+} et du Cd^{2+} .

III.1 Etude paramétrique de l'extraction liquide-liquide du Pb^{2+} et Cd^{2+} par l'Acide aminoocetylphosphonique

III.1.1 Description du procédé expérimental de l'extraction liquide-liquide

III.1.1.1 Introduction

L'extraction liquide-liquide du Pb^{2+} et Cd^{2+} a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ et $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ en contact avec une phase organique contenant l'extractant l'AAODMDP dilué dans le chloroforme et suivie par spectrophotomètre UV-visible. Nous avons choisi l'Arsénazo III, comme indicateur coloré pour sa formation des complexes stables avec les métaux lourds. La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du Pb^{2+} et Cd^{2+} dans la phase aqueuse après extraction, en mesurant l'absorbance par spectroscopie UV /Visible.

III.1.1.2 Procédure d'extraction

Le procédé d'extraction liquide-liquide est réalisé dans des erlenmeyers parfaitement agités. Un volume bien déterminé de la solution aqueuse est mis en contact avec un volume de la solution organique, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. À la fin de l'extraction, les deux phases liquides sont séparées par décantation. Un échantillon de la solution aqueuse est acheminé à l'analyse par spectrophotomètre UV-visible afin de déterminer la concentration de l'ion métallique après extraction. Pour étudier l'influence de différents paramètres, plusieurs tests d'extraction ont été réalisés :

- Etude du rapport volumique V_{aq}/V_{org} pour établir le rapport optimal d'extraction.
- Etude cinétique d'extraction afin de déterminer le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.

- Etude de l'influence du rapport molaire sur le rendement d'extraction à différentes vitesses d'agitations.
- Etude de l'effet de la force ionique de la phase aqueuse sur le rendement de l'extraction par l'ajout d'un sel contenant un ion commun KNO_3 .
- Influence du pH de la phase aqueuse par l'ajout de l'Acide nitrique
- Effet de la température sur l'extraction et détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔG° et ΔS°).
- Etude de l'effet de synergie par application de deux extractants (TOPO et l'AAODMDP) à caractères différents (l'un solvant et l'autre Acide) sur l'extraction des cations métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} .

III.1.2 Etude paramétrique de l'extraction liquide-liquide

III.1.2.1 Effet du rapport volumique

L'étude de l'effet du rapport volumique $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ a été effectuée pour établir le rapport optimal d'extraction dans le domaine allant de 1 à 5, il a été préparé par dissolution de Pb^{2+} et Cd^{2+} en milieu nitrate de concentration 5×10^{-4} M. La solution organique a été préparé par dissolution de l'AAODMDP dans le chloroforme de concentration 10^{-3} M à une température $T = 25^\circ\text{C}$. Les résultats sont indiqués sur la figure 19.

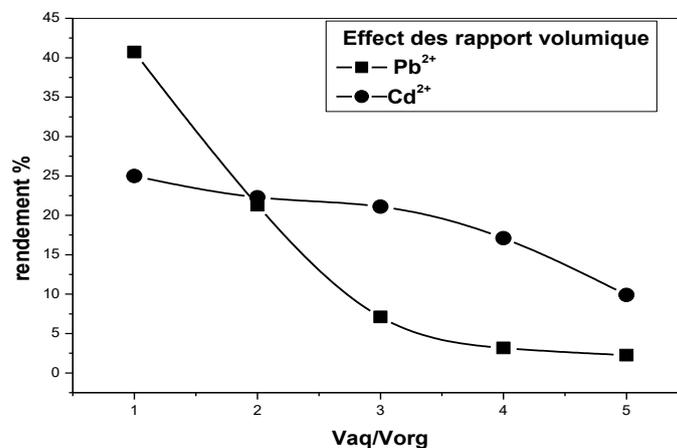


Figure 19 : Effet du rapport volumique sur l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+}
 $[\text{AODMDPA}] = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M, vitesse = 600 tpm, $T = 25^\circ\text{C}$.

Il est observé dans la figure 19 que les meilleurs rendements d'extraction obtenus des cations Pb^{2+} et Cd^{2+} sont respectivement 40% et 25% pour un rapport volumique égal à 1 qui sera utilisé pour toutes les expériences d'extraction suivantes. Les résultats de cette figure montrent que plus le rapport volumique est élevé, plus le rendement est faible; cela est probablement dû à un effet de répulsion entre les ions métalliques.

III.1.2.2 Etude de la cinétique d'extraction

L'étude cinétique d'extraction a été menée afin de déterminer le temps optimal nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre, des prélèvements d'échantillons ont été réalisés et analysés pour des temps d'agitation différents allant de 0 à 30 min. Les autres paramètres ont été maintenus constants: $[AAODMDP]=10^{-3}$ M, $[Pb^{2+}]=[Cd^{2+}]=5\times 10^{-4}$ M, $(V_{aq} / V_{org}) = 1$, et $T=25^{\circ}C$. Les résultats sont présentés dans la figure 20.

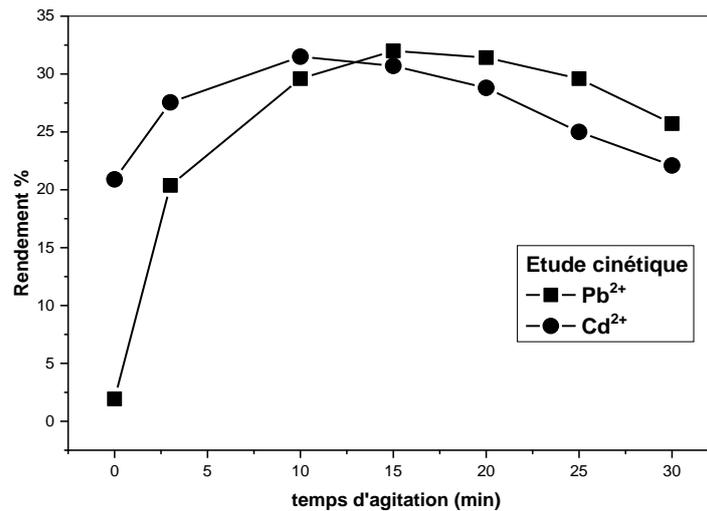


Figure 20 : Étude cinétique d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par AAODMDP $[AAODMDP]=10^{-3}$ M, $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5\times 10^{-4}$ M, $(V_{aq} / V_{org}) = 1$, et $T=25^{\circ}C$

La variation du temps d'agitation montre que les rendements d'extraction maximums du Pb^{2+} et du Cd^{2+} ont été respectivement obtenus pendant 15 et 10 minutes d'agitation. Ainsi le Pb^{2+} a une plus grande résistance au transfert de masse que le Cd^{2+} . Ceci peut être expliqué selon les propriétés atomiques du rayon ionique du plomb ($1,2 \text{ \AA}$) par rapport à celui du cadmium ($0,97 \text{ \AA}$).

III.1.2.3 Effet du rapport molaire

Le rapport molaire Q a été utilisé pour étudier le rendement d'extraction des deux ions métalliques. Il est exprimé comme suit :

$$Q = \frac{n_{\text{Extractant}}}{n_{\text{Métal}}}$$

Nous avons varié la concentration de l'extractant dans le domaine de $Q = 1$ à 5. En fixant tous les autres paramètres d'extraction : $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5\times 10^{-4}$ M, $(V_{aq}/V_{org}) = 1$, et $T=25^{\circ}C$. Les résultats sont représentés sur la figure 21.

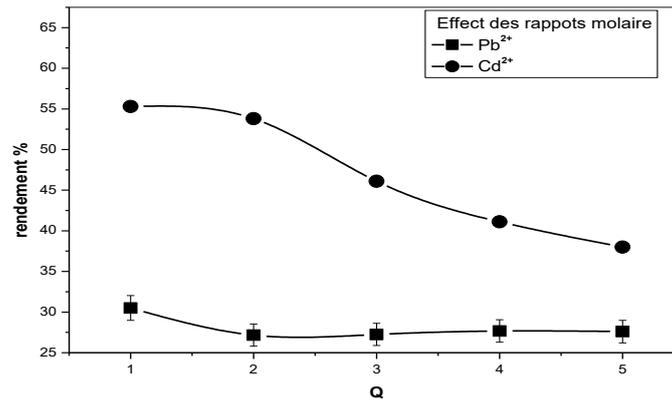


Figure 21: Effet du rapport molaire d'extraction du Pb²⁺ et Cd²⁺
 $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $(V_{aq}/V_{org}) = 1$, et $T=25^\circ\text{C}$

Les résultats illustrés dans la figure 21, montrent que les rendements d'extraction des deux cations métalliques diminuent avec l'augmentation du rapport molaire (l'augmentation de la quantité d'extractant dans la phase organique). Les maximums rendements d'extraction obtenus de Cd²⁺ et Pb²⁺ sont respectivement 55 % et 32 % pour un rapport molaire $Q = 1$. L'extraction est défavorisée lorsque la concentration en extractant est en excès.

III.1.2.4 Effet de la vitesse d'agitation

Un autre paramètre important a été étudié, c'est l'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction qui a été étudié à (200, 600 et 1200 tpm) en fonction de $Q = 1$ à 5 ce qui correspond à des concentrations en extractant et les conditions opératoires sont fixées comme précédemment $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T=25^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 22.

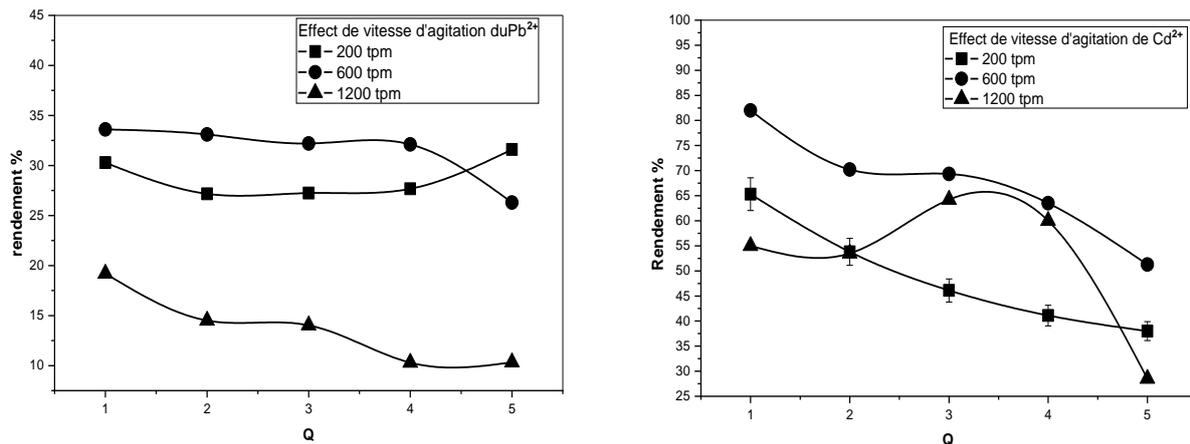


Figure 22 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Pb²⁺ et Cd²⁺ par AAODMDP. $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T=25^\circ\text{C}$.

Nous avons noté qu'une vitesse d'agitation moyenne de 600 tpm correspond à un rendement d'extraction le plus élevé pour les deux cations métalliques (figure 22). Cela peut s'expliquer par le fait qu'à une vitesse plus basse, et compte tenu du rayon ionique de Pb^{2+} ou de Cd^{2+} , le transfert de masse n'est pas favorisé. De plus, à une vitesse d'agitation plus élevée, les deux cations semblent être désextraits, ce qui favorise le processus de désextraction.

III.1.2.5 Effet la variation de la force ionique

Le but de cette étude est de voir l'influence de quelques additifs sur l'extraction de nos cations. L'addition de sels augmente la force ionique et peut favoriser ou défavoriser l'efficacité d'extraction [22,23]. La force ionique est une grandeur qui mesure la tension du champ électrique dans une solution et pour vérifier son influence sur le rendement d'extraction, nous avons fait modifier la phase aqueuse par l'ajout de KNO_3 . La force ionique est déterminée par la formule suivante:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (34)$$

Avec : μ : Force ionique de la phase aqueuse

C_i : Concentration de l'ion "i"

Z_i : Charge de l'ion "i"

- **Influence de l'addition de nitrate de potassium (KNO_3)**

Nous avons fait modifier la force ionique de la phase aqueuse par l'addition de nitrate de potassium KNO_3 à des concentrations différentes 0,01 M - 0,1M et 1M ; afin d'étudier son effet sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} . Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 23.

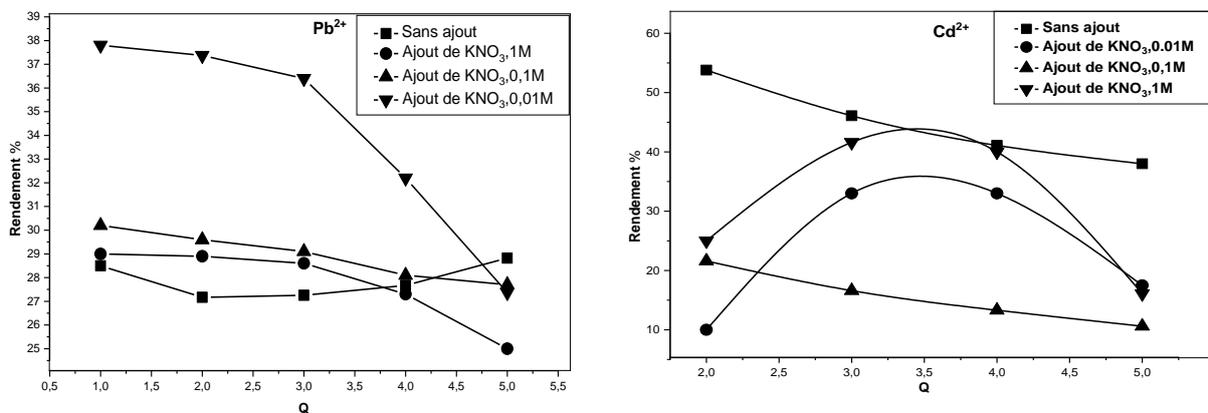


Figure 23 : Évolution du rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par AAODMDP en fonction Q à différentes concentrations de KNO_3
 $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} M$, $V_{aq} / V_{org} = 1$, $T = 25^\circ C$.

D'après les résultats de la figure 23, nous avons constaté qu'il y a une augmentation du rendement d'extraction du Pb^{2+} quelle que soit la quantité de KNO_3 ajouté au système. Un pourcentage d'extraction plus élevé des ions plomb en présence du nitrate de potassium peut être attribué à la formation de complexes stables de Pb^{2+} dans la phase aqueuse en présence de ce dernier sel [24]. Cependant, les trois ajouts de KNO_3 réduisent le rendement d'extraction dans le cas de Cd^{2+} . Cela peut être dû à la compétition entre Cd^{2+} et K^+ ce qui est en accord avec la littérature [25].

III.1.2.6 Effet de l'ajout d'Acide nitrique (HNO_3)

Pour évaluer l'influence du pH sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} , nous avons fait varier l'acidité de la phase aqueuse par l'addition de l'Acide nitrique HNO_3 . Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment. $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M, $V_{aq} / V_{org} = 1$, $T=25^\circ C$. Les résultats sont illustrés sur la figure 24.

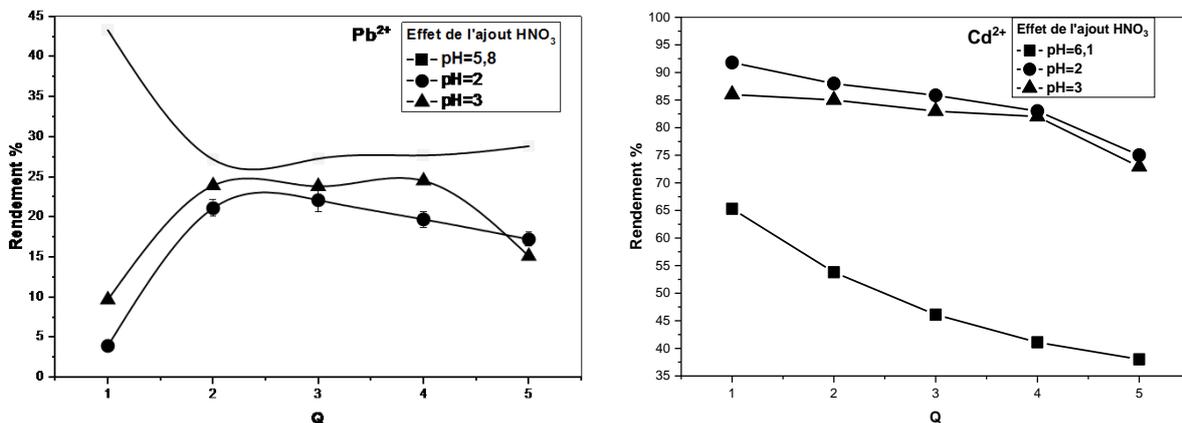


Figure 24: Effet du pH par l'ajout HNO_3 sur l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} .

$$[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad V_{aq} / V_{org} = 1, \quad T=25^\circ C$$

Au vu de la figure 24, l'ajout de HNO_3 à la solution du Pb^{2+} diminue le rendement d'extraction. Cette diminution est due probablement à une compétition entre le cation Pb^{2+} et H^+ du milieu Acide capable de protoner les atomes d'oxygène et d'azote de l'extractant. Ces résultats confirment que le transfert du métal à la phase organique suit le mécanisme de type échange d'ions et la présence d'Acide nitrique est un autre facteur défavorisant l'extraction du Pb^{2+} [26, 27]. Par contre les rendements d'extraction du Cd^{2+} augmentent avec diminution du pH, une valeur maximale de 94 % est atteinte pour un pH égal à 2. Ce qui explique que l'acidité améliore l'extraction du Cd^{2+} quelle que soit la concentration de la phase organique. Des résultats similaires ont été obtenus dans des articles précédents. [28,29].

III.1.2.7 Effet de cycle

Effet de cycle est un autre paramètre important pour la récupération du Pb^{2+} et Cd^{2+} et l'amélioration de rendement de leurs extractions, nous avons étudié ce paramètre à savoir l'extraction de la même solution aqueuse, deux fois successives avec la même concentration en extractant. Les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes comme précédemment. $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M, $(V_{aq}/V_{org})=1$, $T=25^\circ C$. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 25.

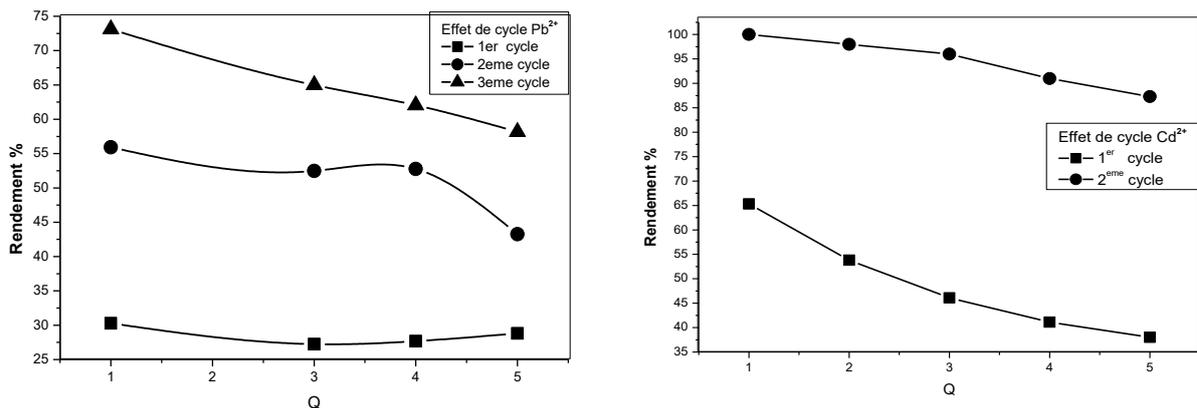


Figure 25: Effet de nombre de cycle de l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par AAODMDP $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M, $(V_{aq}/V_{org})=1$, $T=25^\circ C$.

Dans la figure 25, nous avons opéré trois cycles pour l'extraction du Pb^{2+} , et le rendement d'extraction du Pb^{2+} atteint 73% après deux étapes. Le Cd^{2+} a été récupéré complètement (99,9%) après la deuxième étape d'extraction.

III.1.2.8 Effet de la température

Les rendements d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} ont été étudiés dans la gamme de 10 à 30°C. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 26.

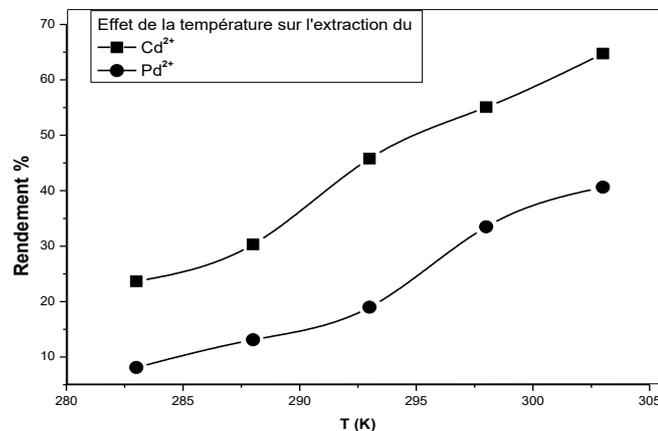


Figure 26: Effet de la température sur l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} $[AAODMDP]=10^{-3}$ M $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M, $(V_{aq} / V_{org}) = 1$

D'après la figure 26, on constate que l'élévation de la température de 10 à 30°C favorise le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} . Donc on peut dire que la température a un effet positif sur le processus d'extraction de ces ions métalliques. À des températures élevées, on peut prévoir la désorption de ces cations. Ceci peut être associé à l'augmentation de la libération de molécules d'eau lors de la déshydratation des ions pendant l'extraction. Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature [30].

III.1.2.8.1 Etude des paramètres thermodynamiques

Pour évaluer la nature de la réaction, les paramètres thermodynamiques incluant la variation de l'énergie libre correspondante (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) ont été calculés en utilisant les équations de Vant'Off dans la forme suivante [31,32] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (35)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (36)$$

$$\ln k = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (37)$$

K et R sont respectivement: le coefficient de partage d'ion métallique entre les deux phases à l'équilibre, ($R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

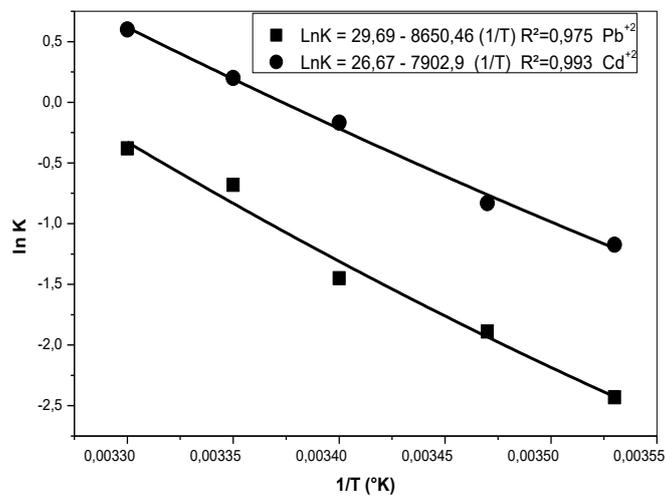


Figure 27 : Variation de Ln K en fonction 1/T pour Pb^{2+} et Cd^{2+}

Le graphe représentant $\ln K$ en fonction de $1/T$ est une droite, sa pente nous a permis de calculer ΔH° , et l'ordonnée à l'origine nous a permis de déduire la valeur de ΔS° , voir la figure 27. Les valeurs calculées de (ΔH° , ΔG° et ΔS°) sont regroupées dans le tableau 11.

Tableau 11: Paramètres thermodynamiques d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} à 298 K

Cation	ΔG° (Kcal/mol)	ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (Cal/mol .K)
Pb^{2+}	- 0,526	+ 17,3	59,82
Cd^{2+}	- 0,091	+ 15,804	53,34

A partir des données du tableau 11, le signe positif de ΔH° montre le caractère endothermique de l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} , et la valeur négative de l'énergie libre (ΔG°), indique que la réaction d'extraction se produit spontanément pour les deux cations, et la valeur positive de ΔS° , signifie que le transfert de Pb^{2+} et Cd^{2+} dans la phase aqueuse à la phase organique est accompagné d'une augmentation du caractère aléatoire autour de la fonction chélatrice [24,33].

III.1.2.9 Effet de synergie

L'effet synergique est un paramètre très efficace pour la récupération des cations Pb^{2+} et Cd^{2+} , l'étude de ce facteur a été effectuée par l'addition d'un agent solvatant (TOPO) en association avec notre extractant AAODMDP (agent chélatant) à 298 K. Les coefficients synergiques ont été obtenus comme décrit par Taube. M et coll. [34]. Les valeurs des autres paramètres opératoires ont été maintenues constantes comme précédemment.

$[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M, $(V_{aq} / V_{org}) = 1$, (AAODMDP : TOPO = 3: 1), $T=25^\circ C$. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 28 et le tableau 12.

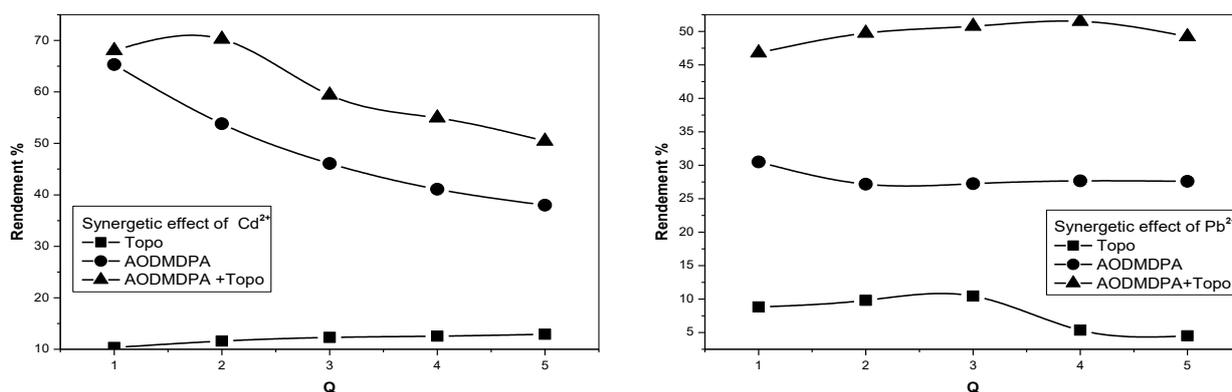


Figure 28: Effet de synergie d'extraction de Pb^{2+} et Cd^{2+} en fonction du rapport molaire Q $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M, $(V_{aq} / V_{org}) = 1$, (AAODMDP : TOPO = 3: 1), $T=25^\circ C$

Différents rapports volumiques (Acide phosphonique/TOPO) ont été testés. Les résultats ont montré que le rapport volumique Acide phosphonique / TOPO de (3 :1) semble intéressant car il donne des coefficients synergiques positifs pour l'agent chélateur. L'amélioration synergique est attribuée à la formation de complexes avec les deux extractants. Pour des rapports volumiques différents du précédent, les coefficients synergiques correspondants sont négatifs à cause des phénomènes stériques et de compétition en phase organique. D'après les résultats obtenus, l'addition du TOPO seul n'entraîne pas d'amélioration de l'extraction ; c'est-à-dire a un effet antagoniste. Ceci est probablement dû au groupement alkyl ayant une chaîne carbonée plus importante, une gêne stérique risquerait d'intervenir lors de l'extraction et le synergisme en serait affecté.

Par contre, dans l'addition du (AAODMDP : TOPO = 3: 1) dans la phase organique pour extraire les deux cations, on observe clairement que le rendement d'extraction augmente fortement qui atteint 52% et 71% pour le Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement (figure 28).

Les différents coefficients synergiques positifs sont rassemblés dans le tableau 12, montrant que quel que soit le rapport molaire, un coefficient synergique positif a été obtenu.

Tableau 12: Les différents coefficients synergiques des rapports (Acide /TOPO)

Cation	Q	1	2	3	4	5
Pb^{2+}	E ₁ TOPO	0,096	0,108	0,116	0,056	0,047
	E ₂ AAODMDP	0,44	0,377	0,375	0,383	0,381
	E ₁₊₂ (AAODMDP +TOPO)	0,879	0,989	1,031	1,063	0,969
S₁ > 0 (synergie positive)		0,214	0,309	0,322	0,384	0,354
Cd^{2+}	E ₁ TOPO	0,115	0,131	0,140	0,143	0,148
	E ₂ AAODMDP	1,882	1,164	0,885	0,699	0,614
	E ₁₊₂ (AAODMDP +TOPO)	2,130	2,363	1,461	1,220	1,017
S₂ > 0 (synergie positive)		0,028	0,26	0,166	0,161	0,125

III.1.3 Récapitulatif des conditions optimales d'extraction de Pb^{2+} et Cd^{2+} par AAODMDP

Les résultats représentés dans le tableau 13, rassemblent les conditions optimales d'extraction du Pb^{2+} et du Cd^{2+} par AAODMDP.

Tableau 13: Résultats récapitulatifs des conditions optimales d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+}

Paramètres		Pb^{2+}	Cd^{2+}
Température (°C)		25	25
Vaq / Vorg		1	1
Temps d'équilibre (minutes)		15	10
[Pb^{2+}], [Cd^{2+}] M		5×10^{-4}	5×10^{-4}
Rapport molaire Q		1	1
Vitesse d'agitation tpm		600	600
pH initial		5,8	6,1
R %	Sans ajout	30	55
	Avec KNO_3	38	41
	Avec HNO_3 pH=2	21	94
	Température à 30°C	41	65
	Effet de cycle global	73	99
Effet de synergie		Effet positif	Effet positif

III.1.4 Comparaison avec d'autres études réalisées

Les rendements d'extraction trouvés par notre étude sont comparés avec d'autres méthodes spectrométriques d'extraction liquide-liquide pour l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} , et présentés dans le tableau suivant :

Tableau 14: Etude comparative du rendement d'extraction maximale du Pb^{2+} et Cd^{2+} avec d'autres méthodes d'extraction liquide-liquide

Metal	Methode	Agent complexant	R%	pH	Ref
Cd	SAA	MDEHPA	99,3	6,3	[35]
Pb Cd	UV- Vis	2-[4-Formyl phenyl azo]- 4,5-diphenyl imidazole (FPAPI)	79 88	8 9	[36]
Cd	UV- Vis	méthylimidazole, DEHPA	98,16	6,6	[37]
Pb Cd	FAAS	1--decyl-imidazole	70 95,5	4 7	[38]
Pb Cd	UV-Vis	AAODMDP	66 73	6 7	Present travail

SAA : Spectroscopie d'adsorption atomique UV- Vis : Spectroscopie UV-visible.

III.1.5 Conclusion

Un nouvel agent d'extraction d'Acide phosphonique, AAODMDP, a été facilement synthétisé par micro-ondes à l'aide de produits chimiques peu coûteux. Il a été appliqué à l'étude de l'extraction par solvant du Pb^{2+} et Cd^{2+} et qui ont montré que les meilleures conditions de l'extraction sont :

Les temps d'équilibre pour Pb^{2+} et Cd^{2+} sont respectivement 15 et 10 minutes pour un rapport volumique $V_{aq} / V_{org} = 1$, un rapport molaire $Q = 1$, une concentration de 5×10^{-4} M et une vitesse d'agitation moyenne égale à 600 t/min pour les deux cations.

Nos résultats montrent que l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} est un processus endothermique avec un changement d'entropie et la réaction d'extraction se produit spontanément. Le Cd^{2+} a été récupéré complètement (99,9%) et le rendement d'extraction du Pb^{2+} atteint 73% après la deuxième étape d'extraction. Un effet synergique positif a été observé pour un rapport molaire AODMDPA/TOPO égal à 3. C'est un résultat très encourageant qui peut nous conduire à récupérer le Cd^{2+} et à diminuer la concentration de Pb^{2+} dans les eaux usées.

III.2. Etude de l'extraction au point de trouble du Pb^{2+} et Cd^{2+} par triton X-114 et l'Acide aminooctyldiphosphonique.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'extraction au point de trouble (ou par coacervat) dans un système micellaire aqueux biphasique.

Cette dernière est une méthode intéressante pour extraire les deux ions métalliques du plomb et du cadmium au vu des avantages qu'elle présente. De ce fait, nous avons opté d'utiliser l'Acide aminooctyldiphosphonique (AAODMDP), synthétisé, comme agent co-surfactant et le surfactant triton X-114. Par ailleurs, nous discuterons dans cette partie, les résultats établis lors de l'exploration des diagrammes, illustrant les effets et les propriétés extractantes de cet Acide sur l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} ainsi que sur la variation de la température du point de trouble de Triton X-114.

III.2.1 Description du procédé expérimental de l'extraction au point de trouble

III.2.1.1 Introduction

L'objectif de ce travail est de réaliser l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} au point du trouble en milieu acétate dans un système aqueux /aqueux en présence d'un surfactant non ionique triton X-114 % (v/v) et un agent extractant l'AAODMDP et en utilisant Xylénol orange comme indicateur coloré suivi par spectrophotométrie UV-visible.

Nous avons choisi le Triton X-114 surfactant non ionique comme réactif vert pour la procédure d'extraction par coacervat, en raison de sa disponibilité commerciale, de son faible coût, sa température de point de trouble relativement bas ($23-26^{\circ}C$), de sa propriété anti-inflammable et de sa faible toxicité [39,40].

III.2.1.2 Procédure d'extraction au point de trouble

Les solutions aqueuses, contenant du Pb^{2+} et Cd^{2+} de concentration égale à $5 \times 10^{-4}M$, et le TX-114 % (v/v) en présence d'un agent chélatant l'AAODMDP de concentration $10^{-3}M$, ont été préparées à partir des solutions mères. Le tout est mis sous chauffage à une température pour laquelle il y aura formation des agrégats micellaires. La séparation est facile grâce à la centrifugation, après avoir refroidi l'échantillon à $15^{\circ}C$. Les deux phases se séparent : la phase diluée et la phase coacervat.

La phase aqueuse supérieure a été séparée, puis, on dose les cations Pb^{2+} et Cd^{2+} présents dans cette phase par spectrophotométrie UV-visible. Toutes les valeurs rapportées sont les moyennes de trois essais.

L'étude expérimentale de ce processus d'extraction a permis d'illustrer l'influence de différents paramètres pour déterminer les conditions optimales d'extraction de ces ions métalliques tels que la concentration en surfactant, la concentration en agent chélatant, le pH du milieu et l'effet de la force ionique (effet salting-out et effet salting-in). Les températures au point de trouble pour chaque échantillon pour tous les paramètres investigués, sont déterminées visuellement par chauffage des solutions micellaires des échantillons dans des tubes à essais immergé dans un bain thermostat. La température augmente graduellement jusqu'au début du trouble, cette température était notée. Pour un surfactant non ionique tel que le Triton X-114, la température pour laquelle le trouble disparaît a été prise comme étant la température au point de trouble du système [41].

III.2.2 Etude paramétrique de l'extraction au point de trouble

III.2.2.1 Effet de la concentration en Triton X-114

Ce paramètre joue un rôle très important lors de la mise en œuvre de cette méthode. Afin d'optimiser ce processus d'extraction, nous avons fait une étude sur la concentration de [Tx-114] comme tensioactif de réactif vert en raison de ses propriétés physiques et chimiques bien connues et son comportement sur le pouvoir d'extraction du système micellaire aqueux.

Ce système peut être considéré comme plus respectueux de l'environnement par rapport aux composés organiques volatils utilisé dans les procédés liquide-liquide classiques [42].

Le domaine des concentrations en [Tx-114] varie de 0,1 à 3 % (v/v), [AAODMDP] = 10^{-3} M et les concentrations du Pb^{2+} et Cd^{2+} égale à 5×10^{-4} M (voir figure 29).

Les températures au point de trouble (T_{pt}) des deux cations ont été mesurées après un chauffage suffisant, dès qu'il y ait séparation de phase de la solution micellaire initiale en deux phases non miscibles, les résultats sont représentés dans la figure 30.

Dans la figure 29, nous remarquons que l'extrahibilité du système augmente avec l'augmentation de la concentration en Tx-114(%, v/v) de 0,1% à 1,5 % (v/v) pour de Pb^{2+} et de 0,1% à 2,5 % (v/v) pour de Cd^{2+} . L'ajout d'un tensioactif à la solution augmente le nombre de micelles formées dans le système micellaire, ce qui conduit à une amélioration de l'efficacité d'extraction et le facteur d'enrichissement des ions métalliques [40,43].

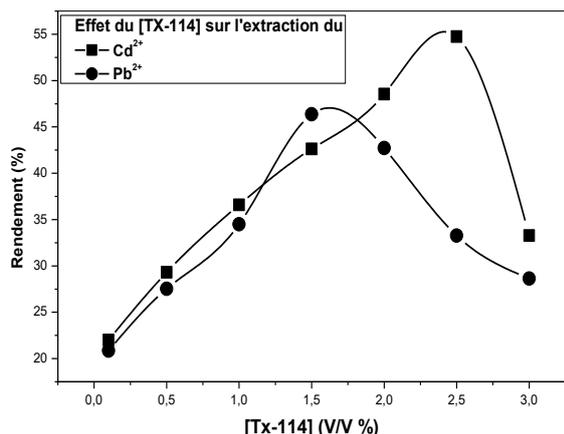


Figure 29 : Effet de [TX-114] sur l'extraction du Pb²⁺ et Cd²⁺ au point de trouble
 [Pb²⁺] = [Cd²⁺] = 5 × 10⁻⁴ M, [AAODMDP] = 10⁻³ M

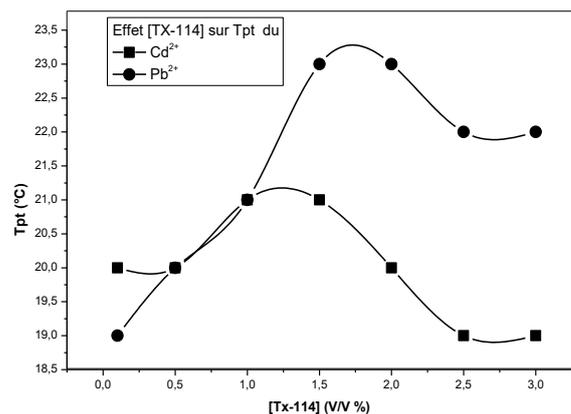


Figure 30 : Effet de la Tpt du Cd²⁺ et Pb²⁺ en fonction du [TX-114]
 [Pb²⁺] = [Cd²⁺] = 5 × 10⁻⁴ M, [AAODMDP] = 10⁻³ M

Le rendement maximal d'extraction est de 46 % et 55 % pour le Pb²⁺ et Cd²⁺ à [TX-114] égale à 1,5% et 2,5% (v/v) respectivement. Ces concentrations optimales en Tx-114 ont été choisies pour la suite des études. Au-delà de ces concentrations le rendement d'extraction diminue pour ces deux cations en raison de l'augmentation de la viscosité du surfactant. Aux faibles concentrations de Tx-114, l'efficacité d'extraction des complexes est faible, compte tenu de la faible quantité en tensioactif disponible, qui serait incapable de piéger la totalité des molécules de complexe hydrophobes formé. De plus à des [TX-114] élevées, la phase riche en tensioactif devient plus visqueuse, produisant une diminution de la charge à l'interface eau-micelle et moins sensible d'où une faible affinité pour les chélates à extraire [44]. D'autre part, il est probable que les chaînons oxyde d'éthylène, plus volumineux que l'extractant, couvrent progressivement la totalité de la surface des micelles, défavorisant ainsi l'attraction électrostatique entre le cation métallique et le ligand.

D'après les courbes de la figure 30, nous avons remarqué que la Tpt maximal dans le cas du Pb²⁺ à [TX-114] = 1,5 % (v/v) est de 23 °C et celle du Cd²⁺ est égale 19 °C à [TX-114] = 2,5% (v/v). L'interaction micelle-eau est importante lorsque la concentration en tensioactif augmente [43]. Ceci favorise la formation de micelles mixtes et la phase de séparation de ce tensioactif apparaît à la température du point de trouble (Tpt) de 19-23°C, qui est proche de la température ambiante. De plus, l'extraction par coacervation peut être réalisée sans l'utilisation d'une source de chaleur externe, mais simplement en laissant l'eau s'écouler dans le système biphasique [42].

III.2.2.2 Effet de la concentration de l'agent chélatant AAODMDP

Afin d'étudier l'effet du co-surfactant, l'AAODMDP a été introduit comme agent chélatant en raison de la nature hydrophobe de ses complexes avec les ions métalliques. Les concentrations en extractant [AODMDPA] sont variées de 10^{-5} M à 10^{-3} M, et la [TX-114] a été fixée à 1,5% et 2,5% (v/v) pour le Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement, $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M. La variation du rendement d'extraction en fonction de [AAODMDP] est présentée dans la figure 31. La concentration en AAODMDP influe fortement sur la Tpt, pour présenter cet effet nous avons mesuré la Tpt en fonction de [AAODMDP]. Les résultats sont représentés dans la figure 32.

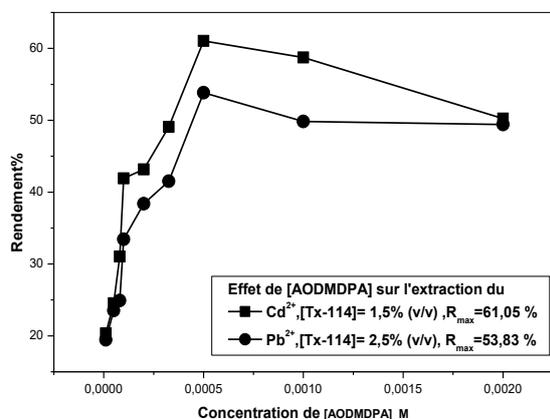


Figure 31 : Effet de [AAODMDP] sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+}
 $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M

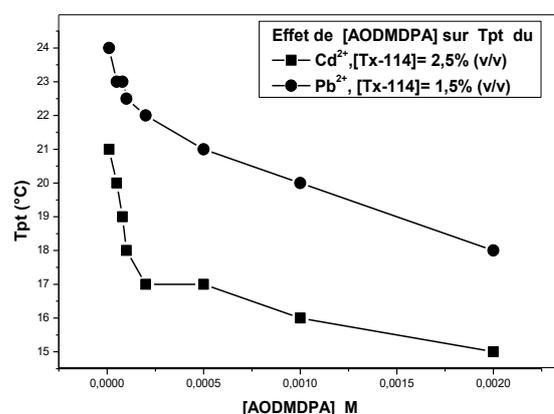


Figure 32 : Effet de Tpt du Pb^{2+} et Cd^{2+} en fonction de [AAODMDP]
 $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M

Nous constatons d'après la figure 31 que la récupération des ions métalliques augmente considérablement lorsque [AAODMDP] augmente. Au vu de nos résultats, les rendements d'extraction optimaux des cations Pb^{2+} et Cd^{2+} sont respectivement 56 % et 61 % à $[AAODMDP] = 5 \times 10^{-4}$ M.

Ces résultats nous conduisent à conclure que l'agent d'extractant fonctionne comme co-surfactant et forme des complexes avec le métal qui doivent être solubles dans la phase coacervat et insolubles dans la phase aqueuse [45]. En d'autres termes, les ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sont extraits dans des micelles mixtes et qu'on assiste à un phénomène de synergisme entre le Tx-114 et l'AAODMDP. Ceci est probablement dû au fait qu'il existe une interaction spécifique dans la partie hydrophobe des micelles agrégées entre la liaison hydrogène du groupe fonctionnel de l'agent chélatant et l'oxygène ou un groupe OH terminal du tensioactif non ionique Triton X-114 [46]. Par conséquent, [AAODMDP] égale à 5×10^{-4} M, a été maintenue constante pour les autres expérimentations. Nous voyons aussi que l'utilisation d'un excès en extractant génère une légère baisse d'extraction pour les deux cations utilisés. Ceci pourrait être dû à l'encapsulation des

molécules d'extractant dans les micelles tensioactives, réduisant la quantité du complexe métallique formé. Des résultats similaires ont déjà été mentionnés par Shemirani, F et coll. [47].

D'après la figure 32, l'ajout d'AAODMDP diminue progressivement la température au point de trouble ($T_{pt} = 23^{\circ}\text{C}$) pour les deux ions, ce qui est intéressant d'un point de vue économique puisque, généralement lors de l'extraction au point de trouble en utilisant le Tx-114, nous devons chauffer le système à une température de 30°C .

III.2.2.3 Effet de la force ionique sur le point de trouble

L'influence de différents types d'électrolytes, sur le point de trouble d'une solution aqueuse peut provoquer l'élévation ou la diminution de sa température de trouble de tensioactifs non ioniques. Ceci peut être réalisé en ajoutant dans le système binaire (eau/tensioactif) de différents types d'additifs. Cette étude a été réalisée pour l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par le mélange du TX-114 et l' AAODMDP lors de l'ajout de différentes quantités de KCl et KSCN, avec $[\text{TX-114}] = 1,5\%$ et $2,5\%$ (v/v) pour Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement, $[\text{AAODMDP}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

III.2.2.3.1 Effet de l'ajout de chlorure de potassium KCl

L'effet de l'addition du sel KCl sur le rendement d'extraction au point de trouble du Pb^{2+} et Cd^{2+} , a été obtenu en faisant varier la concentration de KCl de 0,01 à 1 M. Les conditions opératoires sont fixées comme indiqué précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 33.

La figure 34 représente la variation de la température au point de trouble en fonction de la force ionique (en faisant varier la concentration de KCl) ceci pour les deux cations métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} .

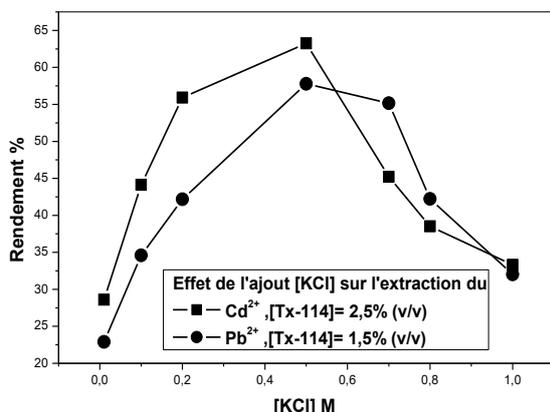


Figure 33 : Effet de l'ajout de KCl sur l'extraction au point de trouble du Pb^{2+} et Cd^{2+} ($[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{AAODMDP}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$)

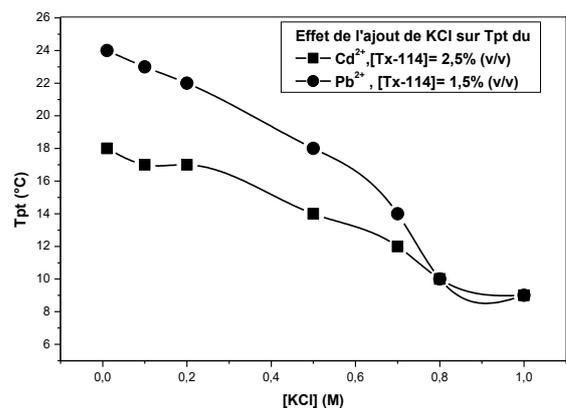


Figure 34 : Effet de la Tpt du Pb^{2+} et Cd^{2+} en fonction de l'ajout de KCl ($[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{AAODMDP}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$)

Sur la base des résultats présentés dans la figure 33 illustrant l'effet de relargage (the salting-out) en utilisant différentes concentrations de KCl, on déduit que les rendements d'extraction des cations Pb^{2+} et Cd^{2+} augmentent graduellement par l'augmentation de [KCl] jusqu'à atteindre respectivement des valeurs de 58 % et 6,5 % à [KCl] = 0,5M.

Au-delà de cette concentration, les rendements d'extraction sont considérablement réduits ; ceci peut être attribuée aux effets des cations K^+ qui peuvent être soit extraits par des agrégats micellaires entrant en compétition avec l'extraction des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} , soit complexés par les atomes d'oxygène des unités oxyde d'éthylène du Tx-114.

Nous avons remarqué qu'à des [KCl] élevées, l'extraction au point de trouble est diminuée (salting-out effect). D'autre part, la densité des gouttelettes d'eau dans la phase riche en tensioactifs a été augmentée, ce qui favorise la déshydratation des chaînes de polyoxyéthylène [48] et perturbe donc la phase de séparation. Dans ce cas et selon Hiller et coll [49], le phénomène de relargage est directement lié à la désorption des ions sur les parties hydrophiles des micelles, ce qui augmente l'interaction entre les micelles et conduit à la précipitation des molécules de tensioactif.

Sur la figure 34, nous pouvons constater nettement que l'électrolyte lyotrope KCl ajouté abaisse la T_{Pt} du triton X-114 utilisé en raison de la déshydratation des chaînes oxyde d'éthylène qui affaiblit la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et la tête polaire du tensioactif en raison de solvatisation des ions [50,51]. Cette diminution est étroitement liée à la diminution d'interaction surfactant-eau et augmentation des interactions surfactant-électrolyte.

Les électrolytes ont des propriétés structurantes de l'eau, la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les agrégats micellaires. Ce phénomène connu sous le nom d'effet de relargage (salting -out) impose donc un affaiblissement des liaisons hydrogènes entre les unités oxyde d'éthylène des tensioactifs non ioniques Tx-114 et l'eau d'hydratation [52,53]. Ainsi, nous pouvons conclure que la T_{Pt} des deux cations étudiés sera améliorée par addition d'électrolyte. En résumé, lorsqu'on travaille dans une solution aqueuse, l'augmentation de la salinité diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des tensioactifs pour la phase aqueuse.

III.2.2.3.2 Effet de l'ajout de KSCN

L'effet de l'addition de KSCN sur le rendement d'extraction au point de trouble pour le système d'extraction aqueux/aqueux dans un intervalle de concentration de 0,01 à 1M a été étudié. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 35.

La figure 36 représente la variation de la température au point de trouble en fonction de la force ionique en ajoutant du KSCN à différentes concentrations.

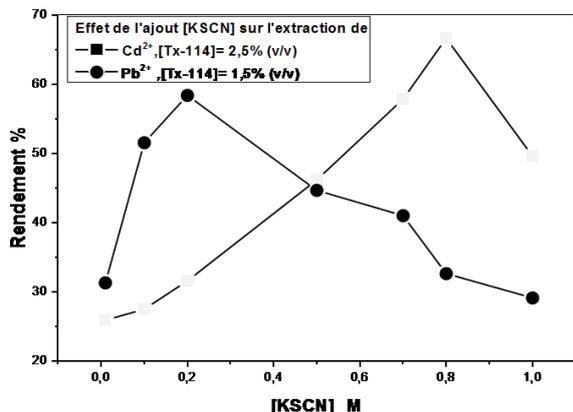


Figure 35: Effet de l'ajout de KSCN sur l'extraction au point de trouble du Pb^{2+} et Cd^{2+} , $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} M$, $[AAODMDP] = 5 \times 10^{-4} M$

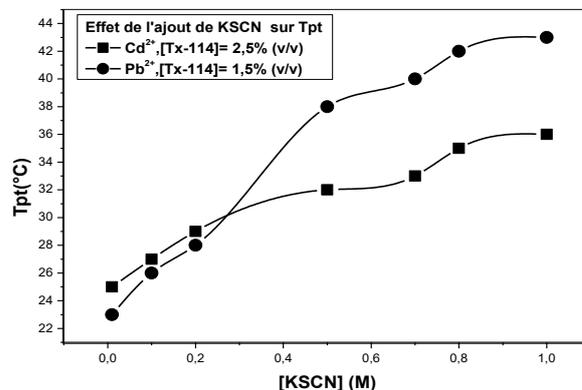


Figure 36 : Effet de la T_{pt} du Pb^{2+} et Cd^{2+} en fonction de l'ajout de KSCN $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} M$, $[AAODMDP] = 5 \times 10^{-4} M$

Nous observons sur la figure 35 que les rendements d'extraction augmentent graduellement avec l'augmentation des concentrations en sel, les valeurs correspondantes aux cations Pb^{2+} et Cd^{2+} atteignent respectivement un maximum de 59% ($[KSCN] = 0,2 M$) et 67% ($[KSCN] = 0,8 M$). Au-delà de ces concentrations, les rendements d'extraction ont diminué progressivement. Ceci pourrait être expliqué par la présence des K^+ et SCN^- rendant les molécules d'eau plus disponible pour hydrater les agrégats micellaires. Ce qui défavorise l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} , en outre, il est probable que le K^+ en compétition avec ces ions étudiés diminue l'affinité des agrégats micellaires pour les cations métalliques.

Par ailleurs dans la figure 36, nous pouvons voir également que l'électrolyte hydrotrope (KSCN) élève la température de trouble du système micellaire en raison de ses propriétés déstructurantes de l'eau, la rendant ainsi plus disponible pour hydrater les micelles. Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature [54].

En d'autres termes, l'augmentation de la solubilité des micelles dans l'eau est attribuée à la formation de liaisons hydrogènes entre sa partie polaire (oxydes d'éthylène) et les molécules d'eau d'hydratation. Ce phénomène est communément appelé "salting-in". Nous pouvons donc conclure que les électrolytes lyotropes et hydrotropes modifient le point de trouble d'une solution aqueuse d'alcool polyéthoxylé lorsqu'ils favorisent ou perturbent la structuration des molécules d'eau [51,55].

III.2.2.4 Effet du pH du milieu

Le pH est un paramètre critique pour améliorer l'efficacité de l'extraction des ions métalliques au point de trouble. Dans cette perspective, nous avons étudié l'effet de la variation du pH, allant de 1 à 8, en ajoutant le tampon approprié, comme on peut le voir sur (figure 37). La figure 38 montre l'évolution du Tpt des ions métalliques étudiée en fonction du pH de la solution.

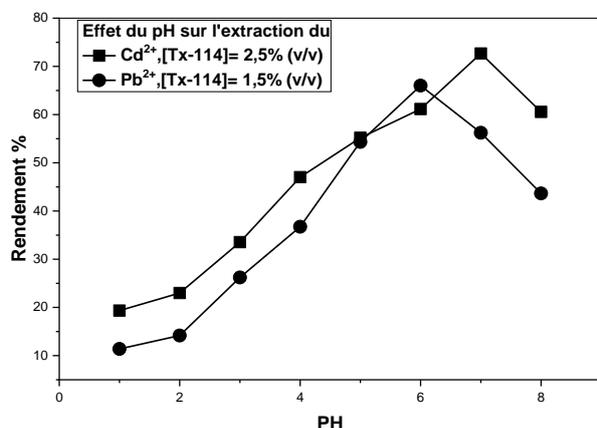


Figure 37 : Effet du pH du milieu sur l'extraction au point de trouble du Pb²⁺ et Cd²⁺
[Pb²⁺] = [Cd²⁺] = 5 × 10⁻⁴ M, [AAODMDP] = 5 × 10⁻⁴ M

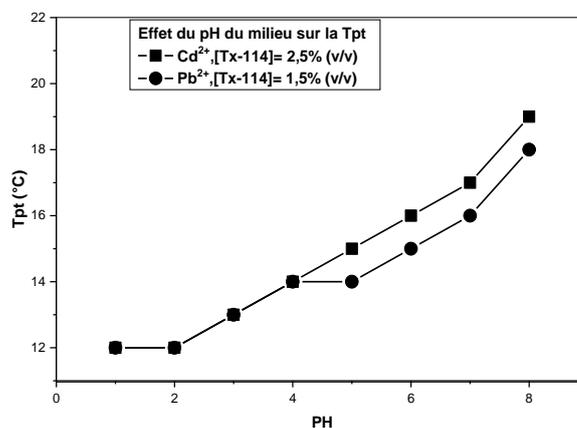


Figure 38 : Effet de la Tpt du Pb²⁺ et Cd²⁺ en fonction du pH du milieu
[Pb²⁺] = [Cd²⁺] = 5 × 10⁻⁴ M, [AAODMDP] = 5 × 10⁻⁴ M

La figure 37 montre que l'efficacité d'extraction des solutions micellaires du Tx-114 et l'AODMDPA à une certaine dépendance au pH lors de l'extraction des ions Pb²⁺ et Cd²⁺, le rendement optimal d'extraction de ces cations a été observé pour des valeurs de pH allant de 6 à 7 en raison de la stabilité structurelle des complexes et de la fiabilité de la chélation des métaux, ce qui affecte ensuite l'efficacité de l'extraction de l'analyte ciblé [56], le rendement d'extraction diminue pour des solutions aqueuses plus Acides et plus alcalins en raison de la formation incomplète du complexe pour les deux ions [57].

Le domaine de pH : 6 ≤ pH ≤ 7 correspond à une efficacité d'extraction maximale pour les deux cations métalliques, La récupération du Cd²⁺ atteint 73 % à pH = 7, l'élimination maximale du Pb²⁺ est de 66 % à pH = 6. Dans ce domaine de pH, le ligand est déprotoné et de ce fait, il se comporte comme une molécule hydrophile ou l'extraction optimale est probablement due à la formation d'une espèce complexe neutre. Cette explication a été confirmée par les résultats trouvés dans la littérature [58].

À des pH faibles, le ligand est protoné, ce qui conduit à une diminution de sa solubilisation dans les micelles hydrophobes [59]. Aux fortes valeurs de pH, Nous remarquons une diminution de l'efficacité d'extraction est constatée pour les ions métalliques, du fait de la formation probable d'hydroxydes métalliques sous forme des ions M(OH)₂ ou M(OH)⁺ se

précipitaient [60]. De plus, le ligand est déprotoné et se comporte comme une molécule hydrophile et se dissout facilement dans les micelles [61].

La figure 38 illustre l'évolution du Tpt des ions métalliques étudiée en fonction du pH de la solution. L'analyse de ces courbes montre que le meilleur rendement d'extraction du Pb^{2+} est atteint à un Tpt égale à 15 °C à pH = 6, et de 17 °C à pH = 7 pour Cd^{2+} . Cette baisse de la température du point de trouble pour chaque cation est associée à la formation des espèces facilement extractibles dans la phase pseudo-micellaire.

III.2.3 Récapitulatif des conditions optimales d'extraction au point de trouble

Les résultats de cette étude sont représentés dans le tableau 15, rassemblent les paramètres optimaux d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par le triton X-114 en collaboration avec l'AAODMDP comme co surfactant.

Tableau 15 : Paramètres optimaux d'extraction au point de trouble du Pb^{2+} et Cd^{2+}

Paramètres expérimentaux	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Température de système (°C)	30	30
Température Tpt (°C)	22	20
Taux de [Tx-114] (v/v)	1,5%	2,5%
[AAODMDP]	5×10^{-4} M.	5×10^{-4} M.
Rendement d'extraction	66 %	73%
Effet du pH	pH = 6	pH = 7
Ajout de KCl	0,5M Diminution du Tpt 14°C	0,5M Diminution du Tpt 18 °C
Ajout de KSCN	0,2M Augmentation Tpt 28°C	0,8M Augmentation Tpt 35°C

III.2.4 Comparaison avec des études antérieures

Par comparaison de l'efficacité de rendement d'extraction par la méthode proposée avec les résultats d'autres études réalisées. Les rendements d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} par la méthode d'extraction au point de trouble (EPT), sont présentés dans le tableau 16.

Tableau 16: Etude comparative du rendement d'extraction maximale du Pb²⁺ et Cd²⁺ avec d'autres résultats.

Metal	Méthode	Surfactant	Co-surfactant	R%	pH	Ref
Pb	SAAF	T X-114	PAN	99,9	6	[62]
Pb	SAAF	T X-100	Xylénol orange	88	6	[63]
Cd				85	7	
Pb	SAAF	T X-114	Ligand-less	98	8	[64]
Pb	UV-Vis	TX-114	2-nitro-6-(1,3-	97	8,5	[65]
Cd			thiazol-2- diazeyl)-phenol	96	7	
Pb	SAAF	TX-114 et CTAB	DtBuDCH18C6	67	1	[42]
Pb	UV-Vis	TX-114	6MBTA -8HQ	96,27	4	[66]
Cd				97,57	5	
Pb	UV-Vis	TX-114	AAODMDP	66	6	Cette
Cd				73	7	étude

UV-Vis : spectrophotomètre Ultraviolet-visible, SAAF : spectrométrie d'absorption atomique de flamme

III.2.5 Conclusion

La présente étude concerne l'extraction au point de trouble et la manière dont elle peut être réalisée avec succès afin d'extraire les ions de métaux lourds Pb²⁺ et Cd²⁺ par le surfactant non ionique TritonX-114 et l'agent chélatant AAODMDP, comme co-surfactant. Dans cette étude, des résultats très prometteurs ont été obtenus: la synergie du TX-114 et notre Acide diminuent la température du point de trouble TPt à 20-22°C, réduisant ainsi la consommation d'énergie. Les rendements maximaux atteints aux paramètres optimaux sont de 73 % à pH = 7 avec [TX-114] = 2,5 % (v/v) pour le Cd²⁺, et 66 % pour le Pb²⁺ à pH = 6 et le [TX-114] = 1,5 % (v/v) et [AAODMDP] = 5×10⁻⁴ M.

Cette technique représente une approche pratique qui répond relativement aux exigences de la chimie verte, puisqu'elle élimine la nécessité de l'utilisation de solvants organiques employés dans l'extraction liquide-liquide pour les remplacer par un tensioactif biodégradable et avec un coût énergétique bas.

Il a été confirmé que cette méthode d'extraction était plus efficace, pouvait extraire plus de cation même à très faible concentration en tensioactif de Triton X-114. Elle est aussi rapide, alternative, peu coûteuse et non polluante que d'autres techniques de préconcentration. De plus, la stratégie d'extraction du point de trouble peut facilement être adoptée pour les échantillons à grande échelle.

III.3 Etude paramétrique de l'extraction liquide-solide du Pb^{2+} et Cd^{2+} en milieu acétate par un bio-adsorbant à base de la plante naturelle d'Aloé Vera

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier un bio-adsorbant innovant à base de la plante Aloe Vera (AV) à l'état brut pour l'élimination des cations métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} présents dans les effluents aqueux par procédé d'adsorption, pour élargir le champ de son application. A cet effet, différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier et d'évaluer la capacité de sorption de ce matériau, et de déterminer les meilleures conditions d'adsorption des dits cations métalliques.

III.3.1 Description du procédé expérimental de l'adsorption

III.3.1.1 Introduction

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Celles-ci concernent l'extraction en phase solide du Pb^{2+} et Cd^{2+} par un adsorbant naturel : plante Aloe Vera à l'état brut. Les principaux avantages de cette méthode d'extraction sont : la simplicité et la rapidité de mise en œuvre de ces expériences.

III.3.1.2 Procédé d'extraction

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteurs parfaitement agités, dans des erlenmeyers de 25 mL. Le contact solide/liquide est maintenu par agitation magnétique continue. Les surnageants sont séparés de la phase solide par centrifugation à 4500 tr/min. La concentration résiduelle du polluant a été mesurée et analysée par spectrophotométrie UV-visible. Plusieurs tests d'adsorption ont été réalisés pour étudier l'influence des différents paramètres physicochimiques suivants :

- Effet de la vitesse d'agitation.
- Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en métal.
- Effet de support pour étudier l'influence de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption des cations métalliques.
- L'effet de pH est réalisé par l'ajout d'une solution d'acide (CH_3COOH) à la solution aqueuse.
- Effet de la force ionique de la phase aqueuse par l'ajout CH_3COONa à différentes concentrations.
- Effet de cycle afin d'améliorer le rendement d'extraction.
- Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption et la détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0).

- Les isothermes d'adsorption sont réalisées afin d'évaluer la capacité d'adsorption des supports considérés et le pouvoir adsorbant de nos échantillons.

III.3.2 Etude paramétrique de l'adsorption

III.3.2.1 Effet de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation est parmi les paramètres les plus importants dans l'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} , il correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre d'où le maximum d'extraction. Pour cela, nous avons pris des erlenmeyers dans lesquels nous avons introduit la même quantité de matériau solide 0,1 g et 10 ml d'une solution des ions cadmium ou de plomb à une concentration de 5×10^{-4} M à température ambiante ($T = 20$ °C). On a mis les erlenmeyers sous agitation à des différentes vitesses d'agitation : 200, 600 et 1200 tr/min pendant un temps bien déterminée allant de 5 à 40 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 39.

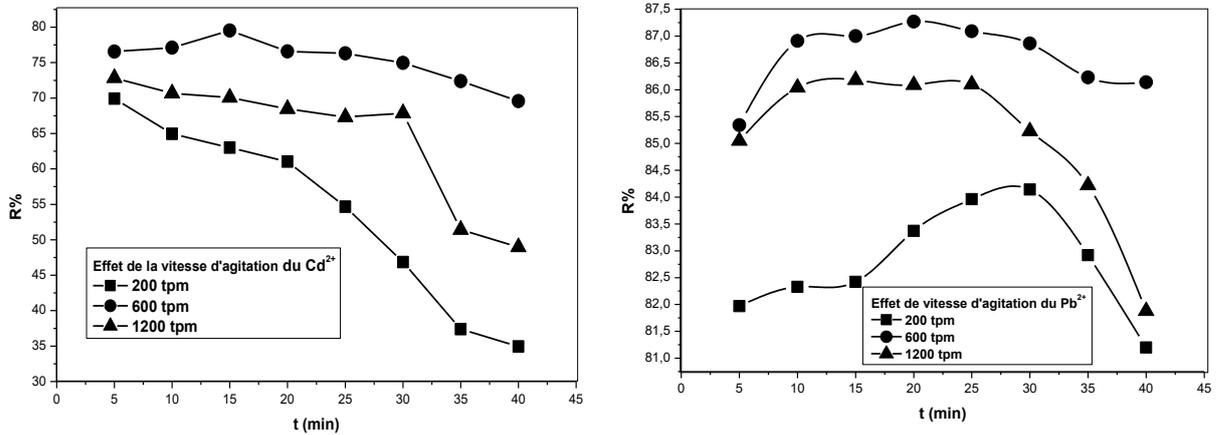


Figure 39: Evolution du rendement d'extraction de Pb^{2+} et Cd^{2+} en fonction du temps d'agitation à différentes vitesses d'agitation
 $m_{\text{adsorbant}} = 0,1$ g, $T=20^{\circ}\text{C}$

Au vu de la figure 39, la capacité de rétention des ions métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} par le biosorbant d'AV varie avec le temps de contact et la vitesse d'agitation. L'adsorption de ces ions augmente avec le temps de contact à certaines limites. En fait, ces résultats montrent que le rendement maximal de réduction du Pb^{2+} est de 87% qui a été obtenu à 20 minutes, la rétention maximale de Cd^{2+} est de 80 % pendant 15 minutes avec une vitesse d'agitation moyenne à 600 tpm. L'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} est rapide dans la première étape, cela peut être dû à une formation des complexes stables entre les ions métalliques avec le site actif de la surface d'AV. Ce qui indique une grande affinité de ce matériau pour les deux cations [67, 68]. Au-delà du temps optimal d'adsorption de ces cations, on observe que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation du temps de contact, ce qui s'explique par la possibilité de désorption de ces ions en raison de faibles liaisons d'adsorption (liaisons de

Vander Waals) et par le fait que le processus d'adsorption s'effectue selon l'adsorption physique, ce qui signifie que les sites d'adsorption ont atteint l'équilibre sur la surface de l'adsorbant.

III.3.2.2 Effet de la concentration initiale des cations métalliques

L'effet de la concentration des cations métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse a été étudié, les valeurs utilisées sont les suivantes : 10^{-3} , 2×10^{-4} , 5×10^{-4} et $10^{-4} M$. Nous avons pris 10 ml de solutions métalliques en utilisant 0,1g d'AV. La vitesse d'agitation a été maintenue constante à 600 tpm et à $T = 20^{\circ}C$. Pendant un temps d'agitation de 5 à 40 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 40.

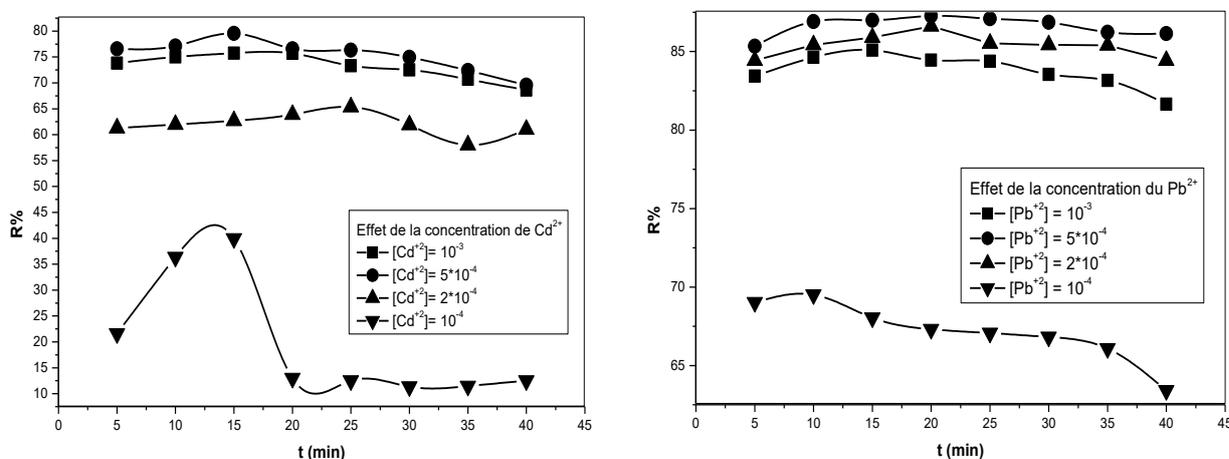


Figure 40 : Effet de la concentration initiale des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur le rendement d'adsorption. $m_{adsorbant}=0,1$ g à 600 tpm, $T=20^{\circ}C$

Il a été prouvé qu'avec une concentration de $5 \times 10^{-4} M$, la rétention des deux cations atteint le maximum 87% et 79% pour le Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement. Nous constatons qu'à des concentrations élevées (10^{-3} , $2 \times 10^{-4} M$) et une concentration faible ($10^{-4} M$), les rendements ont diminué relativement, cela est probablement dû à la saturation des sites actifs de l'adsorbant l'Aloe Vera [21].

III.3.2.3 Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la quantité utilisée d'adsorbant est un facteur important dans le processus d'adsorption puisqu'il agit sur la disponibilité des sites actifs capables de fixer le polluant. L'influence de l'effet de ce paramètre a été étudiée pour différentes quantités de 0,05 - 0,1 et 0,2 g. En prenant une solution aqueuse de concentration de $5 \times 10^{-4} M$ à différents temps allant de 5 à 40 minutes et à $T = 20^{\circ}C$ avec une agitation moyenne de 600 tpm. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 41.

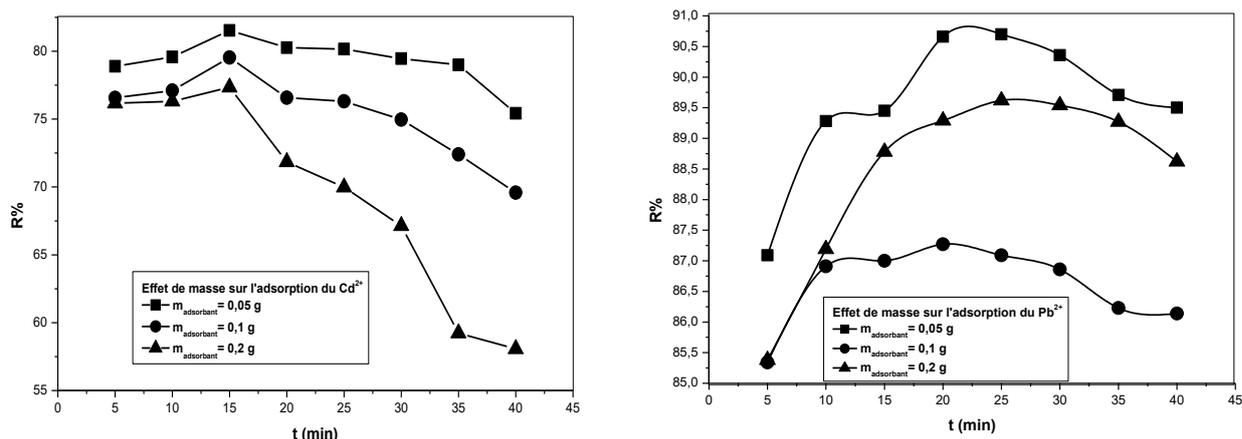


Figure 41: Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du Pb²⁺ et Cd²⁺, à T = 20°C

Les meilleurs rendements ont été obtenus avec une masse de 0,05 g d'adsorbant AV pour les deux cations atteignant 91% Pb²⁺ et 82% Cd²⁺. Ensuite, l'adsorption a diminué relativement lorsque la quantité d'adsorbant a été augmentée de 0,1 à 0,2 g. Par conséquent, la quantité de 0,05 g d'adsorbant est suffisante pour atteindre l'équilibre. D'autre part, l'augmentation de la quantité d'AV diminue le taux d'adsorption de Pb²⁺ et Cd²⁺. Ceci peut être expliqué par la raison suivante: la surface totale de l'adsorbant a diminué en raison de l'agrégation des particules d'adsorbant [69].

III.3.2.4 Effet de la force ionique de la phase aqueuse

L'effet de la force ionique est l'un des paramètres les plus influents dans le processus d'adsorption. Pour étudier ce paramètre, trois concentrations du sel CH₃COONa (0,1- 0,01 et 0,5 M), ont été ajoutées à la phase aqueuse contenant les ions métalliques Pb²⁺ et Cd²⁺ à une concentration égale à 5x10⁻⁴ M. Les résultats obtenus sont mentionnés dans la figure 42 suivante.

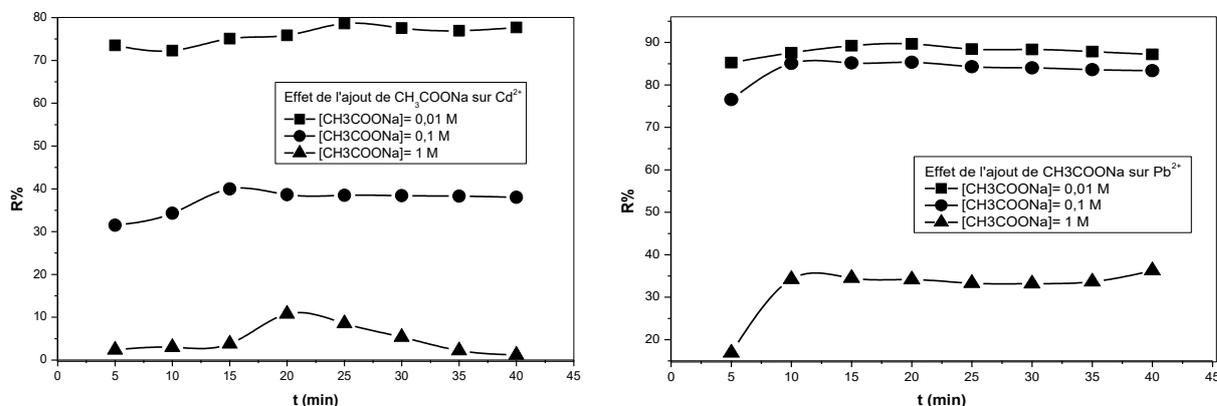


Figure 42: Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Pb²⁺ et Cd²⁺
m_{adsorbant} = 0,05 g, T = 20°C

D'après la figure 42, nous avons observé que plus la concentration de CH_3COONa augmente, plus les rendements d'adsorption des cations métalliques diminuent et les meilleures performances sont obtenues à faible concentration de ce sel à (0,01 M). En conséquence, une force ionique élevée peut entraîner une forte compétition entre les deux cations et les ions sodium Na^+ , ce qui forme un encombrement stérique qui conduit à une diminution du rendement d'adsorption sur AV [11, 70].

III.3.2.5 Effet du pH de la solution aqueuse

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'adsorption des métaux lourds car il affecte directement la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats (Pb^{2+} et Cd^{2+}) présents en solution. l'effet du pH sur l'adsorption de ces ions métalliques par la poudre d'Aloe Vera (AV) a été étudié à 20°C par l'ajout d'une solution d'acide acétique (CH_3COOH) à la solution aqueuse pour ajuster le pH à des valeurs de 3, 4, 5 et 6 et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 43.

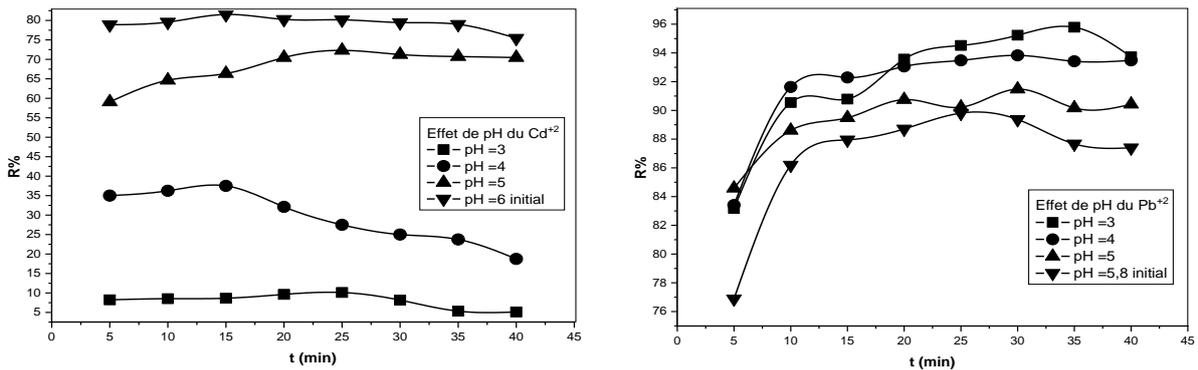


Figure 43 : Effet du pH de la solution aqueuse du Pb^{2+} et Cd^{2+} sur le rendement d'adsorption $m_{\text{adsorbant}} = 0,05 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le rendement ou la capacité de sorption de Cd^{2+} par AV diminue lors de l'ajout de la solution de l'acide acétique. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'acidité a une influence négative sur la rétention de Cd^{2+} . A des faibles valeurs de pH, la solution est riche en ions H^+ qui sont caractérisés par une mobilité élevée et entrent en compétition avec les ions Cd^{2+} sur les sites actifs de la poudre d'Aloe Vera. Tous les sites de l'adsorbant subissent une protonation et se chargent positivement, ce qui entraîne une mauvaise adsorption [71]. Ceci peut être expliqué par le fait que ces ions forment des acetato-complexes [72]. Alors que les ions Pb^{2+} sont préférés dans un milieu acide qui atteint un maximum d'adsorption de 95,79% à $\text{pH} = 3$ (figure 43). Cela montre qu'aux pH acides les ions Pb^{2+} sont libres [73] et donc sont

susceptibles d'être adsorbés [74]. L'effet du pH n'a pas été étudié à des valeurs de pH plus élevées (en milieu alcalin) en raison de la présence de $Pb(OH)_2$ et $Cd(OH)_2$; la formation de ces espèces d'hydroxydes devient importante pour réduire l'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} . Ces résultats sont en accord avec la littérature [78].

III.3.2.6 Effet de cycle

Pour améliorer le rendement d'extraction des deux cations métalliques, nous avons étudié l'effet de cycle à savoir l'adsorption de la même solution aqueuse, deux fois successives avec la même masse de l'adsorbant 0,05 g. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment (la concentration des cations, le temps et la vitesse d'agitation, température). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 44.

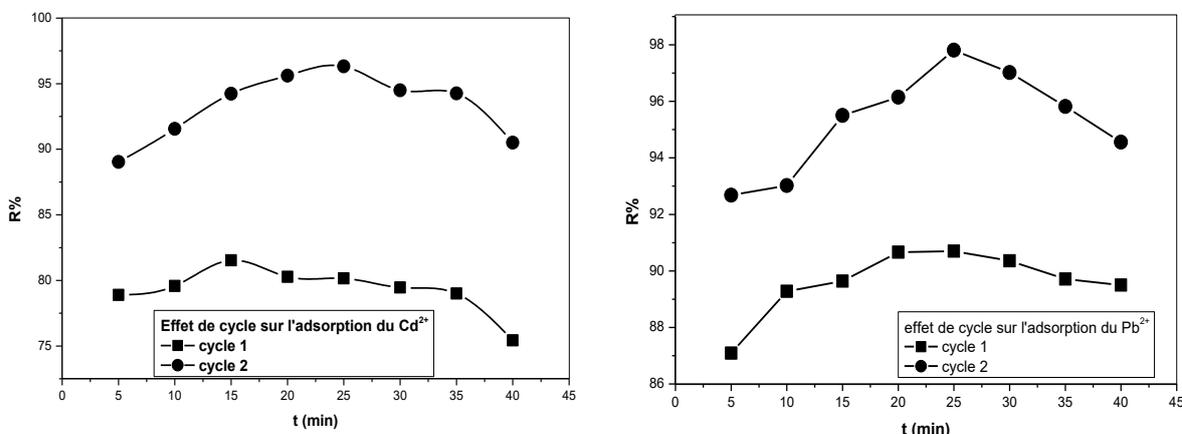


Figure 44 : Effet de cycle sur le rendement d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} , $m_{\text{adsorbant}} = 0,05$ g, $T = 20^{\circ}\text{C}$

Les résultats présentés dans figure 44 montrent que les rendements du Pb^{2+} et Cd^{2+} dans la deuxième adsorption augmentent et atteignent 98% et 96% respectivement. Une rétention complète peut être atteinte après deux cycles.

III.3.2.7 Effet de la température

La température est un paramètre fortement significatif dans le processus d'adsorption [79]. Afin d'étudier ce paramètre, différentes expériences ont été réalisées pour l'adsorption des cations Pb^{2+} et Cd^{2+} sur la surface d'AV en faisant varier la température de 20 à 50°C avec $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M et 0,05 g d'adsorbant. Les résultats sont présentés dans la figure 45.

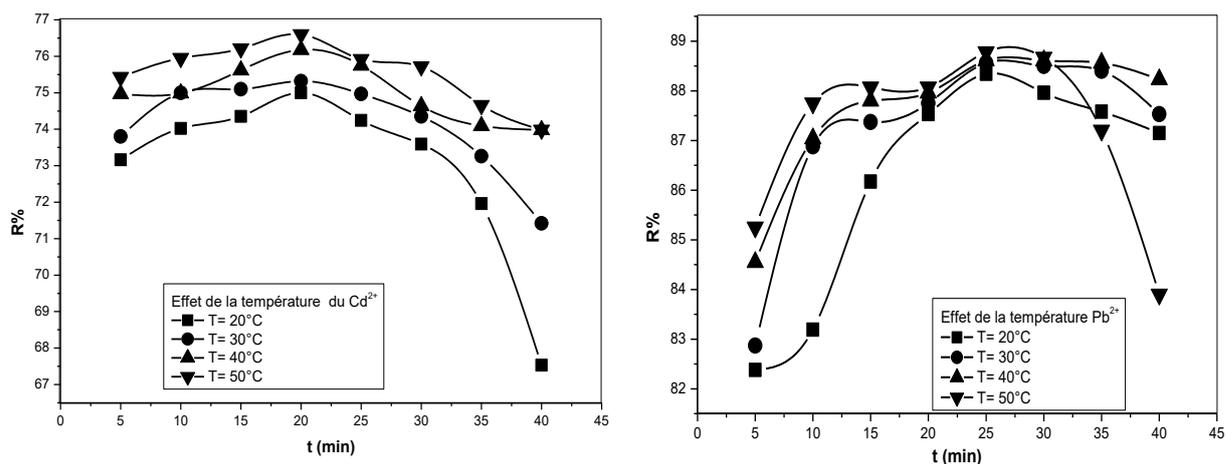


Figure 45 : Effet de la température sur l'extraction du Pb²⁺ et Cd²⁺,
m=0,05 g, [Pb²⁺] = [Cd²⁺] = 5x10⁻⁴ M

Les résultats de la figure 45, indiquent que l'efficacité d'adsorption des ions de Cd²⁺ est passée de 82 % à 88% et de 73% à 76 % de rétention des ions de Pb²⁺ lorsque la température a été augmentée de 20 à 50°C, ce qui indique que l'adsorption des deux ions est favorisée par une augmentation de la température [80]. L'augmentation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant AV avec la température peut être attribuée soit par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant d'AV, ou par l'augmentation de la mobilité des cations métalliques. Ce résultat est en accord avec les travaux déjà réalisés [69,81-82].

Nous pouvons dire aussi que l'augmentation de la température augmente la vitesse de progression des ions métallique dans la solution sur les sites inoccupés de l'AV et affaiblit l'épaisseur de la couche superficielle de l'adsorbant, améliorant ainsi la résistance à la dispersion des adsorbats sur les adsorbants [83].

III.3.2.7.1 Etude des paramètres thermodynamiques

Pour évaluer la nature de l'adsorption (exothermique ou endothermique). La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption en déterminant expérimentalement les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG^0), l'enthalpie standard (ΔH^0) et l'entropie standard (ΔS^0) [84].

La détermination de ces paramètres thermodynamiques est décrite par les relations suivantes:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (38)$$

$$\Delta G^0 = -nR \ln K_d \quad (39)$$

De ces équations (38) et (39), on déduit l'expression suivante:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (40)$$

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

K_d: est le coefficient de distribution du cation métallique entre les deux phases, aqueuse et solide.

nous avons tracé la courbe $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 46.

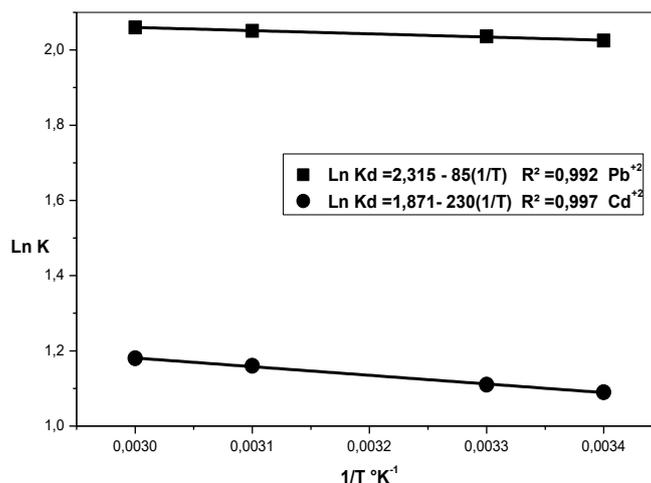


Figure 46 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Les deux graphes de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ donnent des droites linéaires, leurs pentes nous ont permis de déterminer la valeur de ΔH^0 , et l'ordonnée à l'origine a permis de déduire la valeur de ΔS^0 (figure 46).

Tableau 17 : Paramètres thermodynamiques de sorption des ions Pb^{+2} et Cd^{+2}

Ions métalliques	Paramètres Thermodynamique						
	R ²	ΔH^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^0 (KJ.mol ⁻¹)			
				293 K	303 K	313 K	323K
Pb²⁺	0,992	1,912	15,555	-2,64	-2,79	-2,95	-2,98
Cd²⁺	0,997	0,706	19,246	-4,932	-5,124	-5,317	-5,509

D'après les résultats mentionnés dans le tableau 17, les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG^0 sont observées, ce qui indique que le phénomène d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur L'AV est de nature thermodynamiquement spontanée et qu'il existe une grande affinité du complexe adsorbé à pénétrer dans les pores de ce matériau [84,85]. Cependant, les valeurs positives de ΔH^0 sont 1,912 et 0,706 kJ mol⁻¹ pour Cd^{2+} et Pb^{2+} respectivement, montrent que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est endothermique. Les valeurs de la chaleur

d'adsorption obtenues pour nos systèmes confirment bien que les interactions avec les deux cations sont de nature physique (adsorption physique ($\Delta H < 40$ KJ/mol) [80].

Les valeurs positives de ΔS° ont suggéré une augmentation du caractère aléatoire et du désordre du solide/de la solution à interface lors de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur l'AV [78, 84-86].

III.3.2.8 Isotherme d'adsorption

Les isothermes adsorptions jouent un rôle important pour la détermination des capacités maximales de sorption et l'identification du type d'adsorption réalisée. Elles sont obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ où q_e et C_e sont respectivement la quantité adsorbée du métal par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre des deux cations à une température constante. Comme illustré sur la figure 47, l'isotherme d'adsorption est du type L pour les deux cations Pb^{2+} et Cd^{2+} .

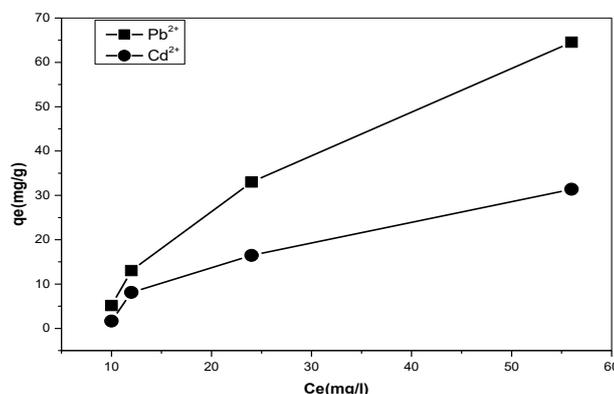


Figure 47 : Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+}

La modélisation du processus d'adsorption est la clé pour révéler le mécanisme d'adsorption. D'après la figure 47 la capacité d'adsorption maximale a été explorée et son comportement d'adsorption a été déterminé. Les modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin ont été sélectionnés pour les vérifier aux données empiriques [87].

Le modèle de Langmuir suggère qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène d'adsorbant, qui constituée des sites d'adsorption de la même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les substances adsorbées [88]. La loi linéaire est démontrée comme suit [89] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (41)$$

Où : q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) représentent respectivement la quantité adsorbée, la concentration à l'équilibre de l'adsorbant et la capacité d'adsorption monocouche de Langmuir ; K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) représente la constante de Langmuir.

La multicouche (physisorption) et la monocouche (chimisorption) peuvent être mesurés à l'aide du modèle de Freundlich. Cette forme dépend de l'équilibre hétérogène sur la surface d'adsorbants. La formule de Freundlich se présente comme suit [90] :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} (\ln C_e) + \ln K_f \quad (42)$$

Où : K_f : représente la constante de Freundlich et $1/n$: est le facteur de Freundlich.

Le modèle de Temkin suppose une distribution uniforme de l'énergie de liaison jusqu'à un certain niveau supérieur. Elle est exprimée par les équations (43) et (44) [91] :

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (43)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (44)$$

Où : B : est la constante de Temkin, A_T ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) est la constante de liaison, R ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est la constante universelle des gaz, b_T ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) est la constante liée à la chaleur de sorption, et T ($^{\circ}\text{K}$) est la température.

Dans cette étude, les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés. Le tableau 18 regroupe les paramètres calculés des modèles d'adsorption appliqués pour la rétention du Pb^{2+} et Cd^{2+} .

Tableau 18: Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+}

Isotherme	Les constantes	Les ions métalliques		Equation	
		Pb^{2+}	Cd^{2+}		
Langmuir	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	17,54	2,28	Pb^{2+}	$q_e = \frac{0,228C_e}{1+17,54C_e}$
	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0,013	0,035		
	R_L	0,288	0,216	Cd^{2+}	$q_e = \frac{0,079C_e}{1+2,28C_e}$
	R^2	0,921	0,949		
Freundlich	$1/n$	0,59	0,38	Pb^{2+}	$q_e = 0,890C_e^{0.59}$
	K_f ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	0,890	1,869	Cd^{2+}	$q_e = 1,869C_e^{0.38}$
	R^2	0,976	0,986		
Temkin	B	13,073	5,43	Pb^{2+}	$q_e = 13,07 \ln (0,137C_e)$
	A_T ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,137	0,115		
	b_T ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	186,33	448,61	Cd^{2+}	$q_e = 5,43 \ln (0,115C_e)$
	R^2	0,968	0,953		

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption étudiée suit l'isotherme de Freundlich. Les valeurs du coefficient R^2 pour l'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} , par le biosorbant AV pour l'isotherme de Freundlich étaient 0,976 et 0,986, tandis que ses valeurs étaient de 0,921 et 0,949 pour l'isotherme de Langmuir et 0,968 et 0,953 pour l'isotherme de Temkin respectivement, ce qui montre que le modèle de Freundlich fournit la meilleure adéquation avec les données expérimentales de l'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} , en raison de son grand coefficient de régression linéaire (tableau 18). La validité des modèles isothermes est dans l'ordre suivant : Freundlich > Temkin > Langmuir.

Le modèle de Freundlich est principalement basé sur l'adsorption sur une surface hétérogène. Elle est connue pour avoir des sites accessibles inégaux avec des énergies d'adsorption différentes [92-93]. La valeur de la constante n est 1,69 et 2,63 dans l'isotherme de Freundlich a été trouvée dans la gamme (0-10), ce qui montre une adsorption physique favorable [94, 95]. Et les valeurs du coefficient $1/n$ (tableau 18) sont inférieures à 1, ce qui est caractéristique d'une bonne adsorption, d'après la classification de Giles et al 1960, d'une isotherme du type L. Ceci signifie que l'adsorption est plus importante pour des faibles concentrations.

Les valeurs $R_L = 0,288$ et $0,216$ ont été trouvées entre 0 et 1 pour Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement dans des conditions favorables à l'adsorption. Il apparaît à travers ces résultats que la valeur de R_L obtenue est <1 , ce qui implique que l'adsorption est favorable aux conditions expérimentales.

La valeur de B_T du Temkin est positive (tableau 18), d'où l'adsorption est endothermique. Les résultats présentés montrent que la valeur R^2 est élevée, ce qui signifie que cette isotherme est adéquate pour cette étude.

III.3.2.9 Etude des modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} a été expliquée et évaluée à l'aide de modèles de pseudo-premier-ordre (PFO), de pseudo-second-ordre (PSO) et de diffusion intraparticulaire (Weber–Morris).

La cinétique PFO décrit la rétention des ions du métal qui se produit entre les systèmes solide-liquide en fonction de la capacité d'adsorption des adsorbants. Sa formule linéaire est présentée comme suit [90] :

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 \cdot t + \ln q_e \quad (45)$$

Où : q_e et q_t représentent les quantités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t , respectivement. Et K_1 (min^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de 1^{er} ordre (PFO).

La courbe d'ajustement linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t présente un faible coefficient de corrélation (tableau 19), ce qui montre que le processus d'adsorption n'a pas suivi le modèle cinétique PFO. Le modèle pseudo second ordre (PSO) connue par le modèle de McKay [96, 97] est décrit par l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (46)$$

Où k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse pour une cinétique de 2^{ème} ordre du PSO, q_e et q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) sont la capacité d'adsorption à l'équilibre et au temps t , respectivement.

Afin d'identifier mieux le mécanisme cinétique d'adsorption, diffusion intra particulaire (type Weber-Morris) a été utilisé pour déterminer la cinétique d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} sur les adsorbants, comme suit [95]:

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (47)$$

Où q_t : est la quantité adsorbée au temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C : est la quantité maximale d'adsorption, et k_{int} : est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Les coefficients de corrélation et les valeurs des paramètres calculés à partir des trois modèles cinétiques sont récapitulés dans le tableau 19 :

Tableau 19: Paramètres calculés des modèles cinétique

Modèle cinétique	Constantes	Pb^{2+}	Cd^{2+}
	q_e Exp ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	16,55	8,25
Modèle pseudo 1 ^{er} ordre	q_e ,cal ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,761	0,260
	k_1 (min^{-1})	0,185	0,067
	R^2	0,766	0,879
Modèle pseudo 2 ^{ème} ordre	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,147	0,058
	q_e ,cal ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	17,54	7,35
	R^2	0,998	0,999
diffusion intraparticule	K_{int} ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,157	0,422
	C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	15,88	6,40
	R^2	0,742	0,855

Les résultats expérimentaux ont montré que le modèle pseudo-second ordre PSO est mieux adapté aux données expérimentales que ceux des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (PFO) et de diffusion intra particulaire. Les valeurs de coefficients de corrélation (R^2) de modèle pseudo-second ordre du Pb^{2+} et Cd^{2+} sont les plus élevées (0,998 et 0,999) respectivement, et sont plus proches de l'unité par rapport aux d'autres modèles. De plus, les quantités adsorbées expérimentalement à l'équilibre 16,55 et 8,25 mg/g se sont avérées excellents et en accord avec celles calculées à partir de l'équation cinétique de réaction de second ordre (PSO) 17,54 et 7,35 mg/g pour Pb^{2+} et Cd^{2+} , respectivement. Ces valeurs confirment la validité du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour évaluer l'adsorption de ces cations de la solution aqueuse par l'adsorbant d'AV. En outre, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (PFO) a permis de prédire une valeur significativement plus faible de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (q_e , cal) par rapport à la valeur expérimentale (q_e , exp), indiquant l'inapplicabilité de ce modèle.

Sur la base de ces résultats, on peut conclure que le mécanisme d'adsorption de pseudo-second ordre (PSO) est prédominant et plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} par le matériau d'Aloe Vera. L'équation cinétique du PSO décrit une adsorption rapide de nature physisorption sur les sites actifs de l'adsorbant à partir de la solution. Les données expérimentales étaient en bon accord avec le modèle PSO [69, 81,98].

D'autre part, dans le cas du modèle de Weber-Morris, les valeurs de C obtenues ne sont pas égales à zéro et le coefficient de détermination ($R^2= 0,742$ et $0,855$) n'est pas satisfaisant, ce qui indique que la diffusion intra-particulaire peut ne pas être l'étape déterminante dans la détermination du processus de la cinétique.

III.3.2.10 Réutilisation de l'adsorbant

La performance de régénération d'un adsorbant est un facteur important pour les utilisations réelles, réduisant le coût et l'évaluation de l'adsorbant. L'étude de la réutilisation des AV a été réalisée par cycles successifs, en utilisant une solution aqueuse d'ions métalliques. Après chaque processus d'adsorption, l'AV chargé en métal a été séché puis dissous dans 100 mL de solution de NaOH de (0,1 M) et agité pendant 10 min. Pendant ce processus, les cations qui s'adhèrent à la surface de l'AV sont désorbés car la solution saturée de NaOH qui contient une quantité concentrée de Na^+ est capable de déplacer Pb^{2+} ou Cd^{2+} de la surface de l'AV. Après cela, cet adsorbant a été lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois, séché et reconstitué pour les tests d'adsorption suivants.

La figure 48 montre la haute performance et la réutilisation de l'adsorbant AV pour l'élimination de ces cations dans sept cycles répétitifs. Cependant, après sept cycles d'adsorption, l'adsorbant conserve encore 68,52% et 50,39% de sa capacité d'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement. Ce qui indique que l'adsorbant sélectionné a une bonne performance de régénération.

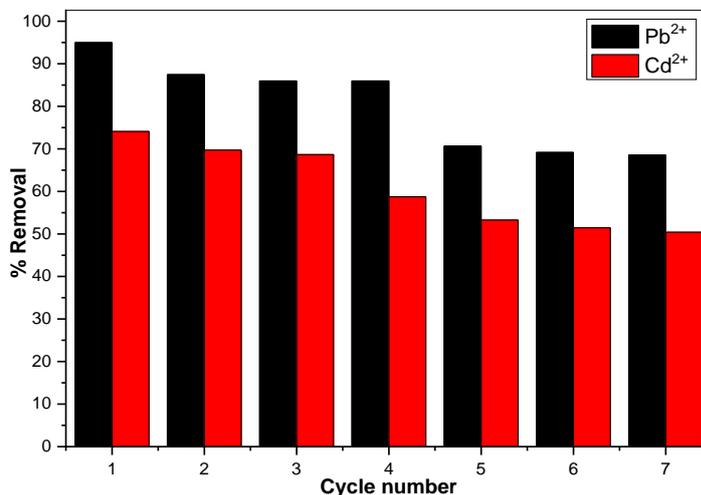


Figure 48 : Réutilisation de la poudre brute d'AV pour la rétention du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en sept cycles répétitifs

III.3.3 Récapitulatif des conditions optimales d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} par l'AV

Les résultats représentés dans le tableau 20, regroupent les conditions optimales d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} par la plante d'AV :

Tableau 20 : Récapitulatif des conditions optimales d'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} par l'AV

Paramètres		Pb^{2+}	Cd^{2+}
Température ambiante (°C)		20	
Temps de contact (min)		20	15
Vitesse d'agitation (tpm)		600	
Effet de concentration (M)		5×10^{-4}	
Effet de masse (g)		0,05	
pH initial		5,8	6,1
R %	Sans ajout	87	80
	ajout CH_3COONa à 0.01 M	90	78
	ajout CH_3COOH à pH=3	10	96
	Température à 50°C	76	88
	Effet de cycle	96	98
Réaction		Endothermique	
Isotherme d'adsorption		Modèle de Freundlich	
modèles cinétiques		pseudo second ordre	

III.3.4 Etude comparative de la capacité d'adsorption avec d'autres biosorbant

Les feuilles AV sont peu coûteuses et largement accessibles avec une forte capacité d'adsorption comparable aux autres biosorbant. Comme on le voit dans le tableau 21.

Tableau 21 : Comparaison de la capacité de sorption des ions de Pb^{2+} et Cd^{2+} par certains adsorbants à faible coût

Adsorbant	Capacité d'adsorption en (mg/g)		Références
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	
hydroxyapatite synthétisé	152,6 (96,52%)	139,5 (92,91%)	[99]
Fibres d'hydroxyapatite-silice	466,98	93,30	[100]
épluchure d'orange	-	128,23 (88,34%)	[73]
Feuilles de <i>Syzygium cumini</i>	109,89	57,14	[101]
Argile illitique turque	238,98	11,25	[69]
Citronnelle	65,44	83,40	[81]
Sisalane d'agave	1,34	1,85	[102]
<i>Barbula lambarenensis</i> vierge	133,30	54,2	[103]
Feuilles d'Aloe Vera	36,33 (95,79%)	16,92 (81,54%)	Ce présent travail

III.3.5 Conclusion

Le développement d'un adsorbant vert à partir de déchets AV pour l'élimination des métaux lourds devient de plus en plus important. Par conséquent, il offre un double avantage en éliminant les polluants ainsi qu'en se débarrassant des déchets et sous-produits agricoles qui représenteraient une charge pour l'environnement. Les résultats ont révélé le potentiel de cette plante Aloe Vera qui est un déchet agricole et qui a l'avantage d'être disponible, bon marché, économique et qu'il a le pouvoir de rétention les métaux dangereux comme le cadmium et le plomb d'une solution aqueuse par la procédure d'adsorption. Cette méthode présentée dans ce travail pourrait être intéressante pour des applications industrielles et environnementales pour l'élimination des ions métalliques toxiques présents dans l'environnement.

Références bibliographique

- [1] Savvin, S. B., Shvoeva, O. P., & Dedkova, V. P. (2005). Lanthanum complexation with reagents of the arsenazo III group on the solid phase of fibrous ion exchangers. *Journal of Analytical Chemistry*, 60(4), 330-335.
- [2] Langmyher, F. J., & Paus, P. E. (1966). Complex Formation of Nickel (II) with Xylenol Orange. *Acta Chem. Scand*, 20(9).
- [3] Belleza, O. J. V., & Villaraza, A. J. L. (2014). Ion charge density governs selectivity in the formation of metal–Xylenol Orange (M–XO) complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, 47, 87-92.
- [4] Duraimurugan, D., Mathuri, L., Indulekha, J., Anantharaj, R., & Arunagiri, A. (2016). Performance Evaluation of Tergitol NP-7 and Triton X-114 for the Removal of Crystal Violet Using Cloud-point Extraction. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 30(2), 189-198.
- [5] Avlonitis, S. A., Poullos, I., Sotiriou, D., Pappas, M., & Moutesidis, K. (2008). Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination*, 221(1-3), 259-267.
- [6] Kouadio, D. L., Diarra, M., Tra, B. T. D., Akesse, D. P. V., Soro, B. D., Aboua, K. N., ... & Traore, K. S. (2019). Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur du charbon actif issu de la coque d'arachide. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 26(4), 1280-1292.
- [7] Michaylova, V., & Kuleva, N. (1980). Arsenazo III as a spectrophotometric reagent for determination of lead. *Talanta*, 27(1), 63-66.
- [8] Michaylova, V., & Yuroukova, L. (1974). Arsenazo III as a spectrophotometric reagent for zinc and cadmium. *Analytica Chimica Acta*, 68(1), 73-82.
- [9] Murakami, S., Ogura, K., & Yoshino, T. (1980). Equilibria of complex formation between bivalent metal ions and 3, 3'-Bis [N, N'-bis (carboxymethyl) aminomethyl]-o-cresolsulfonphthalein. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53(8), 2228-2235.
- [10] Ouazene, M., Kaid, M. H., Ilikti, H., & Villemin, D. (2016). Solvent extraction of Samarium (III) by diaminododecylphosphonic acid followed by UV/Vis Spectroscopy using Arsenazo III. *Physics and Chemistry of Liquids*, 54(4), 552-562.
- [11] Kadari, M., Kaid, M. H., Ben Ali, M., & Villemin, D. (2017). Selective study of elimination of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solution by novel hybrid material. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 5(3), 149-157.
- [12] Villemin, D., Moreau, B., Elbilali, A., Didi, M. A., Kaid, M. H., & Jaffres, P. A. (2010). Green synthesis of poly (aminomethylenephosphonic) acids. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 185(12), 2511-2519.
- [13] Boulenouar, I., Abbes, O., & Villemin, D. (2016). Solvent extraction of lanthanum (III) and europium (III) from nitrate media by aminoctyldimethylene diphosphonic acid. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 23(1), 51-61.
- [14] Ray, A., & Aswatha, S. M. (2013). An analysis of the influence of growth periods on physical appearance, and acemannan and elemental distribution of Aloe vera L. gel. *Industrial crops and products*, 48, 36-42.
- [15] Lim, Z. X., & Cheong, K. Y. (2015). Effects of drying temperature and ethanol concentration on bipolar switching characteristics of natural Aloe vera-based memory devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(40), 26833-26853.

- [16] Cheng, S., Panthapulakkal, S., Sain, M., & Asiri, A. (2014). Aloe vera rind cellulose nanofibers-reinforced films. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(15).
- [17] Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., & Yano, H. J. A. P. A. (2007). Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*, 89(2), 461-466.
- [18] Mostafaei, A., & Zolriasatein, A. (2012). Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(4), 273-280.
- [19] Jithendra, P., Rajam, A. M., Kalaivani, T., Mandal, A. B., & Rose, C. (2013). Preparation and characterization of aloe vera blended collagen-chitosan composite scaffold for tissue engineering applications. *ACS applied materials & interfaces*, 5(15), 7291-7298.
- [20] Yesappa, L., Niranjana, M., Ashokkumar, S. P., Vijeth, H., Sharanappa, C., Raghu, S., & Devendrappa, H. (2018). Synthesis, Characterization and Absorption Study of Aloe Vera doped Polyaniline Bio-Composite. *Materials Today: Proceedings*, 5(10), 21076-21081.
- [21] Gupta, S., & Kumar, A. (2019). Removal of nickel (II) from aqueous solution by biosorption on *A. barbadensis* Miller waste leaves powder. *Applied Water Science*, 9(4), 1-11.
- [22] Psillakis, E., & Kalogerakis, N. (2001). Application of solvent microextraction to the analysis of nitroaromatic explosives in water samples. *Journal of Chromatography A*, 907(1-2), 211-219.
- [23] Imyim, A., Deechangvipart, S., & Tuntulani, T. (2005). Liquid extraction of Zinc and Nickel ions using a Cryptand-like Calix [4]-arene derivative. *J. Sci. Res*, 30, 41-49.
- [24] Soltani, H., Yaftian, M. R., Zamani, A., & Ghorbanloo, M. (2015). Selective Liquid-Liquid Extraction of Lead Ions Using Newly Synthesized Extractant 2-(Dibutylcarbamoyl) benzoic Acid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 2(2), 91-98.
- [25] Jha, M. K., Kumar, V., Jeong, J., & Lee, J. C. (2012). Review on solvent extraction of cadmium from various solutions. *hydrometallurgy*, 111, 1-9.
- [26] Radhika, S., Kumar, B. N., Kantam, M. L., & Reddy, B. R. (2010). Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. *Separation and Purification Technology*, 75(3), 295-302.
- [27] Reddy, B. R., Radhika, S., & Kumar, B. N. (2010). Liquid-liquid extraction studies of trivalent yttrium from phosphoric acid solutions using TOPS 99 as an extractant. *Separation Science and Technology*, 45(10), 1426-1432.
- [28] Kończyk, J., & Długosz, J. (2020). Selective solvent extraction of some heavy metal ions from aqueous solutions by octafunctionalized resorcin [4] arenes. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56.
- [29] Sonmez, E., Sonmez, F., Kumbasar, R. A., & Eyupoglu, V. (2012). Synergistic and selective extraction of Cd²⁺ from acidic solution containing Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ by triisooctylamine (TIOA) and tributyl phosphate (TBP). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1286-1292.
- [30] Huang, C. H. (2011). *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [31] Kadous, A., Didi, M., & Villemin, D. (2011). Removal of uranium (VI) from acetate medium using Lewatit TP 260 resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 288(2), 553-561.

- [32] Akinhanmi, T. F., Ofudje, E. A., Adeogun, A. I., Aina, P., & Joseph, I. M. (2020). Orange peel as low-cost adsorbent in the elimination of Cd (II) ion: kinetics, isotherm, thermodynamic and optimization evaluations. *Bioresources and Bioprocessing*, 7(1), 1-16.
- [33] Ayouch, I., Barrak, I., Kassab, Z., El Achaby, M., Barhoun, A., & Draoui, K. (2020). Impact of the drying process on the efficiency of alginate beads for cadmium removal from water: Kinetic, isotherm and thermodynamic study. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101157.
- [34] Taube, M., & Siekierski, S. O. (1961). General remarks on synergic effects in the extraction of uranium and plutonium compounds. *Nukleonika*, 6(7-8), 489-502.
- [35] Konczyk, J., Kozłowski, C., & Walkowiak, W. (2013). Lead (II) removal from aqueous solutions by solvent extraction with tetracarboxylresorcin [4] arene. *Physicochemical problems of mineral processing*, 49.
- [36] Hameed, S. M., & Hussain, S. A. (2019). Separation and Micro amount Determination of Pb (II) and Cd (II) Via Solvent Extraction Method. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 12(9), 4155-4160.
- [37] Didi, M. A., & Guezzen, B. (2014). Liquid-Liquid Extraction of Cd (II) by the 1-methylimidazolium di (2-ethylhexyl) phosphate task specific ionic liquid Extraction liquid-liquide de Cd (II) par le 1-méthylimidazolium di (2-éthylhexyl) phosphate comme liquide ionique spécifique.
- [38] Radzimiscka-Lenarcik, E., Pyszka, I., & Urbaniak, W. (2021). Cadmium (II) and lead (II) extraction and transport through polymer inclusion membranes with 1-alkylimidazole. *Desalin. Water Treat*, 214, 56-63.
- [39] Pytlakowska, K., Kozik, V., & Dabioch, M. (2013). Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review. *Talanta*, 110, 202-228.
- [40] Ghasemi, E., & Kaykhahi, M. (2016). Application of a novel micro-cloud point extraction for preconcentration and spectrophotometric determination of azo dyes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27, 1521-1526.
- [41] Duraimurugan, D., Mathuri, L., Indulekha, J., Anantharaj, R., & Arunagiri, A. (2016). Performance Evaluation of Tergitol NP-7 and Triton X-114 for the Removal of Crystal Violet Using Cloud-point Extraction. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 30(2), 189-198.
- [42] Blanchet-Chouinard, G., & Larivière, D. (2018). Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether. *Talanta*, 179, 300-306.
- [43] Kelley, E. G., Murphy, R. P., Seppala, J. E., Smart, T. P., Hann, S. D., Sullivan, M. O., & Epps, T. H. (2014). Size evolution of highly amphiphilic macromolecular solution assemblies via a distinct bimodal pathway. *Nature communications*, 5(1), 1-10.
- [44] Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Gharaghani, S., Fathi, M. R., & Soylak, M. (2008). Cloud point extraction for the determination of copper in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. *Quimica Nova*, 31(1), 70-74.
- [45] SEMMOUD, R., NAIT-TAHAR, S. A. N. A. A., & DIDI, M. A. (2019). Extraction optimization of cupric ions by cloud point.
- [46] Ojeda, C. B., & Rojas, F. S. (2009). Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(3), 759-782.

- [47] Dundar, M. S., Kaplan, F., Caner, C., & Altundag, H. (2018). Enrichment of some heavy metals with cloud point extraction via 5, 7-diiodo-8-hydroxyquinoline ligand and detection by ultrasonic nebulizer-ICP-OES using internal standard method. *Atomic Spectroscopy*, 39(6), 229-234.
- [48] Lopes, A. S., Garcia, J. S., Catharino, R. R., Santos, L. S., Eberlin, M. N., & Arruda, M. A. Z. (2007). Cloud point extraction applied to casein proteins of cow milk and their identification by mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 590(2), 166-172.
- [49] Komaromy-Hiller, G., Calkins, N., & von Wandruszka, R. (1996). Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride. *Langmuir*, 12(4), 916-920.
- [50] Talbi, Z., Haddou, B., Ghouas, H., Kameche, M., Derriche, Z., & Gourdon, C. (2014). Cationic dye removal from aqueous solutions using ionic liquid and nonionic surfactant-ionic liquid systems: a comparative study based upon experimental design. *Chemical Engineering Communications*, 201(1), 41-52.
- [51] Schott, H., & Royce, A. E. (1984). Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations. *Journal of pharmaceutical sciences*, 73(6), 793-799.
- [52] Zabar, M. K., Nguyen, C. V., & Phan, C. M. (2020). Quantifying the influence of salinity on spontaneous emulsification of hydrocarbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 588, 124376.
- [53] Ghouas, H., Haddou, B., Kameche, M., Louhibi, L., Derriche, Z., Canselier, J. P., & Gourdon, C. (2014). Cloud point extraction of α -amino acids. *Separation Science and Technology*, 49(14), 2142-2150.
- [54] Nogueira Duarte, L. D. J. (2005). *Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques* (Doctoral dissertation).
- [55] Schott, H. (1995). Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants: X. micellar properties. *Journal of colloid and interface science*, 173(2), 265-277.
- [56] Thongsaw, A., Sananmuang, R., Udnan, Y., Ross, G. M., & Chaiyasith, W. C. (2019). Dual-cloud point extraction for speciation of mercury in water and fish samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 160, 105685.
- [57] Jalbani, N., & Soylak, M. (2015). Preconcentration/separation of lead at trace level from water samples by mixed micelle cloud point extraction. *Journal of Industrial and Engineering chemistry*, 29, 48-51.
- [58] Hassanien, M. M., Mortada, W. I., Hassan, A. M., & El-Asmy, A. A. (2012). Synthesis, characterization and biological activities of 4-(p-chlorophenyl)-1-(pyridin-2-yl) thiosemicarbazide and its metal complexes. *Journal of the Korean Chemical Society*, 56(6), 679-691.
- [59] Pengping, S., & Kungwankunakorn, S. (2014). Determination of some heavy metals in human hair by ultrasonic acid digestion and atomic absorption spectrophotometry. *Chiang Mai J Sci*, 41, 148-155.
- [60] Tavallali, H., Yazdandoust, S., & Yazdandoust, M. (2010). Cloud point extraction for the preconcentration of silver and palladium in real samples and determination by atomic absorption spectrometry. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 38(3), 242-247.

- [61] Mustafina, A., Elistratova, J., Burilov, A., Knyazeva, I., Zairov, R., Amirov, R., ... & Konovalov, A. (2006). Cloud point extraction of lanthanide (III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents. *Talanta*, 68(3), 863-868.
- [62] Mohammadi, S. Z., Shamspur, T., Afzali, D., Taher, M. A., & Baghelani, Y. M. (2016). Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S610-S615.
- [63] Malik, K. M., Rind, M. A., Jalbani, N., Panhwar, A., Bhutto, S., Ahmed, I., ... & Khan, H. (2022). Vortex-Assisted and Cloud Point Extraction of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in Different Personal Care Product Samples. *Pakistan Journal of Scientific & Industrial Research Series A: Physical Sciences*, 65(1), 33-40.
- [64] Rahnama, R., Eram, S., & Jamali, M. R. (2014). Ligand-less rapidly synergistic cloud point extraction as an efficient method for the separation and preconcentration of trace amounts of lead from food and water samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(4), 658-664.
- [65] Gouda, A. A., El Nabawy, K., Shaltout, M., & El Sheikh, R. (2020). An environment-Friendly Cloud Point Extraction Method for preconcentration and determination of Lead and Cadmium in Water Samples. *Bulletin of Faculty of Science, Zagazig University*, 2016(1), 1-10.
- [66] Khammas, Z. A., Ghali, A. A., & Kadhim, K. H. (2012). Combined cloud-point extraction and spectrophotometric detection of lead and cadmium in honey samples using a new ligand. *Int J Chem Sci*, 10(3), 1185-1204.
- [67] Uwah, I. E., Ikeuba, A. I., Ugi, B. U., & Udowo, V. M. (2013). Comparative study of the inhibition effects of alkaloid and non alkaloid fractions of the ethanolic extracts of *Costus afer* stem on the corrosion of mild steel in 5 M HCl solution. *Global Journal of Pure and Applied Sciences*, 19(1), 23-31.
- [68] Fox, D. I. (2011). *Cactus mucilage-assisted heavy metal separation: design and implementation*. University of South Florida.
- [69] Ozdes, D., Duran, C., & Senturk, H. B. (2011). Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3082-3090.
- [70] Kadari, M., Kaid, M. H., Ben Ali, M., & Villemin, D. (2016). The intercalation of Zn/Al-HDL by the diamino-dodecylphosphonic acid: synthesis and properties of adsorption of basic fuchsine. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 4(2), 148-157.
- [71] Joshi, N. C., Malik, N., & Singh, A. (2020). Synthesis and characterizations of polythiophene–Al₂O₃ based nanosorbent and its applications in the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(4), 1438-1447.
- [72] Parus, A., Wieszczycka, K., & Olszanowski, A. (2011). Solvent extraction of cadmium (II) from chloride solutions by pyridyl ketoximes. *Hydrometallurgy*, 105(3-4), 284-289.
- [73] Pourbaix, M., Zhang, H., & Yang, X. (1996). *Atlas of Chemical and Electrochemical Equilibria in the Presence of a Gaseous Phase*. Cebelcor.
- [74] Baba, A. A., & Adekola, F. A. (2013). Solvent extraction of Pb (II) and Zn (II) from a Nigerian galena ore leach liquor by tributylphosphate and bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid. *Journal of King Saud University-Science*, 25(4), 297-305.

- [78] Soenmezay, A., Öncel, M. S., & BEKTAŞ, N. (2012). Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions using manganoxide minerals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(12), 3131-3139.
- [79] Destriau, M., Dorthe, G., & Ben-Aïm, R. (1981). *Cinétique et dynamique chimiques*. Éditions Technip.
- [80] Akinhanmi, T. F., Ofudje, E. A., Adeogun, A. I., Aina, P., & Joseph, I. M. (2020). Orange peel as low-cost adsorbent in the elimination of Cd (II) ion: kinetics, isotherm, thermodynamic and optimization evaluations. *Bioresources and Bioprocessing*, 7(1), 1-16.
- [81] Babarinde, A., Ogundipe, K., Sangosanya, K. T., Akintola, B. D., & Hassan, A. O. E. (2016). Comparative study on the biosorption of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) using Lemon grass (*Cymbopogon citratus*): kinetics, isotherms and thermodynamics. *Chem. Int*, 2(8), 89-102.
- [82] El-Azazy, M., Dimassi, S. N., El-Shafie, A. S., & Issa, A. A. (2019). Bio-waste Aloe vera leaves as an efficient adsorbent for titan yellow from wastewater: Structuring of a novel adsorbent using Plackett-Burman factorial design. *Applied Sciences*, 9(22), 4856.
- [83] Ofudje, E. A., Adeogun, I. A., Idowu, M. A., Kareem, S. O., & Ndukwe, N. A. (2020). Simultaneous removals of cadmium (II) ions and reactive yellow 4 dye from aqueous solution by bone meal-derived apatite: kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluations. *Journal of Analytical Science and Technology*, 11(1), 1-16.
- [84] He, L., Liu, D. D., Wang, B. B., & Xu, H. B. (2015). Removal of heavy metals from aqueous solution by poly (ethyleneimine)-functionalized silica: studies on equilibrium isotherm, kinetics, and thermodynamics of interactions. *Research on Chemical Intermediates*, 41(6), 3913-3928.
- [85] Wang, Z., Huang, G., An, C., Chen, L., & Liu, J. (2016). Removal of copper, zinc and cadmium ions through adsorption on water-quenched blast furnace slag. *Desalination and Water Treatment*, 57(47), 22493-22506.
- [86] Boulaiche, W., Hamdi, B., & Trari, M. (2019). Removal of heavy metals by chitin: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 9(2), 1-10.
- [87] Kadeche, A., Ramdani, A., Adjdir, M., Guendouzi, A., Taleb, S., Kaid, M., & Deratani, A. (2020). Preparation, characterization and application of Fe-pillared bentonite to the removal of Coomassie blue dye from aqueous solutions. *Research on Chemical Intermediates*, 46(11), 4985-5008.
- [88] Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., & Malash, G. F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317-332.
- [89] Ansari, M. O., Kumar, R., Ansari, S. A., Ansari, S. P., Barakat, M. A., Alshahrie, A., & Cho, M. H. (2017). Anion selective pTSA doped polyaniline@ graphene oxide-multiwalled carbon nanotube composite for Cr (VI) and Congo red adsorption. *Journal of colloid and interface science*, 496, 407-415.
- [90] Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- [91] Duan, R., Fedler, C. B., & Jiao, X. (2021). Adsorption of pyridine from aqueous solutions onto polyaluminium chloride and anionic polyacrylamide water treatment residuals. *Water Science and Technology*, 83(7), 1753-1763.

- [92] Ramdani, A., Taleb, Z., Guendouzi, A., Kadeche, A., Herbache, H., Mostefai, A., ... & Deratani, A. (2020). Mechanism study of metal ion adsorption on porous hydroxyapatite: experiments and modeling. *Canadian Journal of Chemistry*, 98(2), 79-89.
- [93] Chahkandi, M. (2017). Mechanism of Congo red adsorption on new sol-gel-derived hydroxyapatite nano-particle. *Materials Chemistry and Physics*, 202, 340-351.
- [94] Sharma, G., Naushad, M., Kumar, A., Rana, S., Sharma, S., Bhatnagar, A., ... & Khan, M. R. (2017). Efficient removal of coomassie brilliant blue R-250 dye using starch/poly (alginic acid-cl-acrylamide) nanohydrogel. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 301-310.
- [95] Gamoudi, S., & Srasra, E. (2019). Adsorption of organic dyes by HDPy+-modified clay: effect of molecular structure on the adsorption. *Journal of Molecular Structure*, 1193, 522-531.
- [96] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [97] Lahreche, S., Moulefera, I., El Kebir, A., Sabantina, L., Kaid, M. H., & Benyoucef, A. (2022). Application of Activated Carbon Adsorbents Prepared from Prickly Pear Fruit Seeds and a Conductive Polymer Matrix to Remove Congo Red from Aqueous Solutions. *Fibers*, 10(1), 7.
- [98] Naseem, K., Begum, R., Wu, W., Usman, M., Irfan, A., Al-Sehemi, A. G., & Farooqi, Z. H. (2019). Adsorptive removal of heavy metal ions using polystyrene-poly (N-isopropylmethacrylamide-acrylic acid) core/shell gel particles: adsorption isotherms and kinetic study. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 522-531.
- [99] Ramdani, A., Kadeche, A., Adjdir, M., Taleb, Z., Ikhrou, D., Taleb, S., & Deratani, A. (2020). Lead and cadmium removal by adsorption process using hydroxyapatite porous materials. *Water Practice and Technology*, 15(1), 130-141.
- [100] Roque-Ruiz, J. H., Garibay-Alvarado, J. A., Medellín-Castillo, N. A., & Reyes-López, S. Y. (2020). Preparation of Electrospun Hydroxyapatite-Glass Fibers for Removal of Cadmium (Cd^{+2}) and Lead (Pb^{2+}) from Aqueous Media. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(10), 1-13.
- [101] Salman, S. M., Muhammad, S., Iqbal, M., Aijaz, M., Siddique, M., Ali, A., ... & Kamran, A. W. (2020). Biosorption of Pb (II) and Cd (II) Ions from Aqueous Solution by Chemically Modified *Syzygium cumini* Leaves and its Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Pakistan Journal of Scientific & Industrial Research Series A: Physical Sciences*, 63(1), 18-29.
- [102] Dos Santos, W. N., Cavalcante, D. D., da Silva, E. G. P., das Virgens, C. F., & de Souza Dias, F. (2011). Biosorption of Pb (II) and Cd (II) ions by *Agave sisalana* (sisal fiber). *Microchemical Journal*, 97(2), 269-273.
- [103] Okoli, C. P., Diagboya, P. N., Anigbogu, I. O., Olu-Owolabi, B. I., & Adebawale, K. O. (2017). Competitive biosorption of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions using chemically modified moss biomass (*Barbula lambarenensis*). *Environmental Earth Sciences*, 76(1), 1-10.

Etude comparative entre les trois méthodes d'extraction étudiées

Etude comparative entre les trois méthodes d'extraction étudiées

D'après les résultats obtenus dans ce travail, nous avons établi une comparaison entre les trois méthodes utilisées concernant la bonne extrahibilité, l'efficacité et le coût de revient par échantillon ; qui sont résumés dans le tableau 22 suivant :

Tableau 22 : comparaison entre les trois méthodes d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+}

Méthode d'extraction	Réactifs utilisés	Prix	Prix par échantillon	R(%) d'extraction	
				Pb ²⁺	Cd ²⁺
Extraction liquide-liquide	AAODMDP : 0.08 g	1.12 €	31.10 €		
	Chloroforme : 25 ml	30.10 €	6 220 DA	30	55
Extraction au point du trouble	AAODMDP:0.0165 g	0.230 €	10.77 €		
	Triton Tx-114:15 ml	10.54 €	2 154 DA	66	73
Adsorption	Aloe vera brut	Gratuit	0.096 €		
	Acetone : 50 ml	0.06 €	200 DA	87	80
	Ethanol : 50 ml	0.036 €			

Nous observons que la méthode d'adsorption est de loin la moins chère, suivie de l'extraction au point de trouble, puis l'extraction liquide-liquide.

Alors, nous pouvons dire aussi que chaque méthode est plus intéressante selon son domaine d'application.

- L'extraction liquide-liquide est une méthode efficace qui est basée sur l'usage des solvants organiques pour l'extraction des cations métalliques à des faibles concentrations.
- L'extraction au point du trouble permet de pratiquer une chimie verte respectueuse de l'environnement, car elle évite l'utilisation des solvants organiques toxiques et inflammables et les remplacer par des tensioactifs biodégradables avec un coût énergétique bas.
- L'adsorption est une méthode plus efficace et intéressante pour des applications industrielles et environnementales pour la rétention des cations métalliques toxiques.

***Conclusion générale
et perspective***

Conclusion générale et perspective

L'objectif de ce travail était la synthèse des Acides aminodiphosphoniques par la réaction du type Mannich, et la préparation d'un biomatériau à base de la plante d'AV qui est largement disponible en Algérie ainsi que leurs applications à la rétention des polluants métalliques (Pb^{2+} et Cd^{2+}) selon trois méthodes d'extraction, qui ont été réalisées dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées et des effluents toxiques.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé ces matériaux par différentes méthodes spectroscopiques (IR, RMN H^1 , RMN C^{13} , RMN P^{31} , DRX, MEB et BET).

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'extraction des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse en utilisant trois méthodes d'extraction: l'extraction liquide-liquide en utilisant l'acide aminoocetyl diphosphonique comme extractant, l'extraction au point de trouble en utilisant le surfactant non ionique triton X-114 et l'Acide aminoocetyl diphosphonique comme co-surfactant, et l'extraction liquide-solide (l'adsorption) en utilisant la plante Aloe Vera à l'état brut comme un biosorbant.

Une comparaison entre les trois méthodes utilisées concernant la bonne extrahibilité, efficacité et le coût de revient a été établie.

Les différents essais d'adsorption ont été suivis par spectrophotomètre UV/V en utilisant l'arsénazo (III) et le xylénol orange comme des indicateurs colorés. Les précédents matériaux ont montré une bonne activité vis-à-vis de l'extraction des dits cations métalliques et les résultats obtenus concordent bien avec les différents travaux antérieurs.

- A la lumière des résultats des études réalisées dans ce travail, il apparaît que l'extraction liquide-liquide du Pb^{2+} et Cd^{2+} par l'acide (AAODMDP) dilué dans le chloroforme comme extractant présente des rendements plus intéressants, 73 % pour le Pb^{2+} , tandis que le Cd^{2+} peut être récupéré complètement (99,9%) après deux cycles. La meilleure performance est constatée lors de l'extraction par cet Acide avec des rendements élevés à $T=25^{\circ}C$, $V_{aq}/V_{org}=1$, et $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} M$ et $Q=1$, avec une cinétique d'extraction de 20 et 15 minutes pour le Pb^{2+} et le Cd^{2+} respectivement. L'extraction des deux ions métalliques a été spontanée et endothermique. Un effet synergique positif a été observé à un rapport volumique de 3 de la phase organique (acide/TOPO).

- Pour ce qui est l'extraction au point de trouble du Pb^{2+} et Cd^{2+} par le tensioactif non ionique triton X-114 et le co-surfactant l'Acide l'AAODMDP dans un système biphasique

Conclusion générale et perspective

aqueux. Des résultats très prometteurs ont été obtenus : L'AAODMDP et le triton x-114 ont diminué la température du point de trouble (TPt) jusqu'à 20°C, réduisant ainsi la consommation d'énergie. De plus, le TPt a pu être atteint à 15°C pour Pb²⁺ sous pH=6 et à 17°C sous pH=7 pour Cd²⁺. Le rendement maximum aux paramètres optimaux a atteint 73 % à [TX-114] = 2,5 % (v/v) pour le Cd²⁺, et 66 % pour le Pb²⁺ à [TX-114] = 1,5 % (v/v) avec [AAODMDP] = 5x10⁻⁴ M.

- Concernant l'adsorption des ions Pb²⁺ et Cd²⁺ par la plante Aloe Vera à l'état brut comme un biosorbant, pour une concentration de [Pb²⁺] = [Cd²⁺] = 5x10⁻⁴ M, une température de T= 20°C et une masse de 0,05 g d'adsorbant. La capacité de sorption (q_e) de Pb²⁺ par AV est de 36,33 mg/g (95,79%), elle a été obtenue après 20 min d'agitation et à un pH = 3, tandis que l'adsorption optimale de Cd²⁺ est de 16,92 mg/g (81,54%) à 15 min. De ce fait, les données expérimentales concordent parfaitement avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre (PSO) et correspondent au modèle de Freundlich. Les paramètres thermodynamiques ont indiqué que le processus d'adsorption est endothermique et spontané. Ces résultats suggèrent que l'AV est un biosorbant efficace, très économique et gratuit pour l'élimination quantitative des deux métaux toxiques des eaux usées.

En conclusion, nous pouvons affirmer que notre étude par la technique au point de trouble représente une approche pratique qui répond relativement aux exigences de la chimie verte, puisqu'elle élimine la nécessité de l'utilisation de solvants organiques employés dans l'extraction liquide-liquide pour les remplacer par un tensioactif biodégradable et avec un coût énergétique bas.

En outre, l'utilisation de l'AV comme biosorbant à l'état brut peut être une solution moins coûteuse et facile à réaliser. Les résultats montrent une très bonne affinité de rétention de ces deux cations par Aloe Vera. Une rétention complète a été atteinte après deux cycles pour les deux cations.

Suite aux résultats obtenus durant ce travail, **en perspective** nous projetons à :

- Préparer des matériaux composites à base d'Aloe Vera,
- Préparer des matériaux issus du greffage d'Acides phosphoniques,
- Tester d'autres Acides comme co-surfactants,
- Préparer des matériaux magnétiques,
- Tester ces matériaux comme antibactériens et antimicrobiens.

Résumé

Dans le cadre de la protection de l'environnement, la rétention de certains métaux toxiques nécessite l'utilisation des matériaux à coût élevé, qu'ils suscitent des inquiétudes quand à leurs conséquences sur la santé humaine et l'environnement ; c'est pourquoi les études actuelles s'intéressent de très près à leurs substitution, par d'autres plus naturels et moins dangereux et à faible coût, c'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse.

Ce travail consiste en une synthèse de l'AAODMDP et la préparation d'un biosorbant à base de la plante d'Aloe Vera. Leurs caractérisations ont été effectuées par différentes méthodes spectroscopiques (RMN, IRTF, DRX, MEB et BET). L'efficacité des nouveaux matériaux obtenus a été testée vis-à-vis à l'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse selon trois méthodes d'extraction : extraction liquide-liquide, extraction au point trouble et l'adsorption.

Les résultats obtenus dans l'extraction liquide-liquide du Pb^{2+} et Cd^{2+} par l'AAODMDP ont indiqué un rendement s'élevant à près de 73% pour le Pb^{2+} et 99% pour le Cd^{2+} . Il a été remarqué que l'extraction de ces cations a été spontanée et endothermique. Un effet synergique positif a été observé à un rapport volumique de 3 (acide/TOPO). Concernant l'extraction au point de trouble de ces cations, des résultats très prometteurs ont été obtenus : L'AODMDPA en association avec le triton x-114 ont diminué la Tpt jusqu'à 20°C, réduisant ainsi la consommation d'énergie. Le rendement maximum du Pb^{2+} et Cd^{2+} a atteint 73 % et 66 % respectivement. Pour ce qui est de l'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} par l'AV comme biosorbant naturel. Les rendements obtenus, pour les deux cations étant supérieur à 80% indiquent que l'AV est un biosorbant très économique et gratuit pour la rétention des métaux toxiques comme les ions du Pb^{2+} et Cd^{2+} par une méthode sans effort et efficace comme la procédure d'adsorption.

Mots clés : les effluents Pb^{2+} et Cd^{2+} , AAODMDP, Aloe Vera, Extraction liquide-liquide, Extraction au point de trouble, Adsorption, Effet de synergie.

Abstract

For the protection of the environment, the elimination of certain toxic metals requires the use of materials at high and expensive costs, that cause concern when their consequences on the human health and the environment; this is why the current studies are interested very closely in their substitution, by others more natural, less dangerous and at low cost. This study consists of the synthesis of phosphonic acid and the biosorbent based on the raw Aloe Vera plant. Their characterizations were performed by different spectroscopic methods (NMR, FTIR, XRD, SEM, and BET). The effectiveness of the new materials obtained was tested on the extraction of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions. The extraction was done in an aqueous solution according to three extraction methods: liquid-liquid extraction, cloud point extraction, and adsorption. The results obtained in the liquid-liquid extraction of Pb^{2+} and Cd^{2+} by AODMDPA indicated that the extraction yield is near of 73% for Pb^{2+} and 99% for Cd^{2+} . It was noticed that the extraction of both cations was spontaneous and endothermic. A positive synergistic effect was observed at a ratio of 3 (acid/TOPO). Concerning the cloud point extraction of the two cations by the nonionic surfactant Triton X-114 and the acid AODMDPA as co-surfactant in an aqueous biphasic system. very promising results were obtained: AAODMDPA and Triton X-114 decreased the cloud point temperature up to 20°C thus reducing the energy consumption. The maximum efficiency reached 73% for Cd^{2+} and 66% for Pb^{2+} . The results of the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} by the biosorbent indicate that the obtained yields for both ions are higher than 80%, we can say that the AV is a very economical and free biosorbent for the retention of toxic metals such as Pb^{2+} and Cd^{2+} ions by an effortless and effective method as the adsorption procedure.

Keywords: Pb^{2+} and Cd^{2+} effluents, AAODMDP, Aloe Vera plant, Liquid-liquid extraction, Cloud point extraction, Adsorption, Synergy effect

المخلص

يعتبر القضاء على بعض المعادن السامة من النفايات السائلة من أجل حماية البيئة من أهم الأولويات وذلك باستخدام مواد بتكلفة عالية و غالية الثمن ، وهذه المواد تثير مخاوف و مشاكل وخيمة على صحة الإنسان والبيئة. ولهذا تهتم الدراسات الحالية باستبدالها من خلال دراسات أخرى أكثر طبيعية وأقل خطورة وبتكلفة منخفضة، وهذا موضوع الأطروحة. يتكون الجزء الأول من هذا العمل من صنع حمض الفوسفونيك وتحضير مادة ماصة حيوية تعتمد على نبات الصبار. ثم تحليلهم بطرق طيفية مختلفة (NMR و IRTF و DRX و SEM و BET). في الخطوة الثانية ، تم اختبار فعالية هذه المواد الجديدة التي حصلنا عليها استعمالها لاستخراج أيونات الرصاص و الكاديوم في محلول مائي باستخدام ثلاث طرق للاستخلاص: استخلاص سائل-سائل و استخلاص نقطة سحابة والاستخلاص عن طريق الامتزاز. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها في الاستخلاص السائل-السائل للكاثيونات بواسطة حمض الفوسفونيك أن عائدات الاستخلاص تصل الى 73% لاستخلاص Pb^{2+} و 99% لاستخلاص Cd^{2+} بعد دورتين للاستخلاص. كما لوحظ أن استخلاص الكاثيونات كان تلقائيًا و ماصًا للحرارة. و التأثير التآزري كان إيجابي بنسبة 3 (حمض / TOPO). فيما يتعلق باستخراج الكاثيونات بواسطة نقطة السحابة باستخدام Triton X-114 و الحمض الفوسفونيك AAODMDP ، تم الحصول على نتائج فعالة و جيدة: بحيث ساهم AAODMDPA مع triton x-114 في انخفاض درجة الحرارة نقطة السحابة إلى 20 درجة مئوية مما يقلل من استهلاك الطاقة. بلغ الحد الأقصى للعائدات المثلى 73% لاستخلاص Cd^{2+} و 66% لاستخلاص Pb^{2+} مما تشير النتائج امتزاز هذه الايونات المذكورة بواسطة نبات الصبار بان العائدات المتحصل عليها تزيد عن 80% . لكنا الايونات ، و من هنا نستنتج أن نبات الصبار هو مادة حيوية ، واقتصادية للغاية من أجل استخلاص المعادن السامة مثل أيونات الرصاص و الكاديوم بطريقة سهلة،فعالة و سريعة مثل الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: النفايات السائلة الرصاص و الكاديوم ، حمض الفوسفونيك (AAODMDP)، نبات الصبار ، استخراج السائل السائل ، استخراج نقطة السحب ، الامتزاز ، التأثير التآزري.